

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I.

Nr. 8.

26. Februar.

Apparate.

Andreas Täubel, *Apparat für Massenfiltration*. Auf dem Gestell (s. Fig. 18) ist ein 1 cm starker Eisen- oder Messingstab drehbar in 2 Lagern befestigt. Die Drehung wird mittels Schneckenrad und Schnecke bewerkstelligt. Das Schneckenrad hat 6 cm Durchmesser und 30 Zähne am Umfang, die Schnecke $3\frac{1}{2}$ Windungen. Durch diesen Antrieb ist jede unbeabsichtigte Rückbewegung ausgeschlossen, mithin ein Verlust an Fl. durch Ansammeln an Glas oder Kolbenrand und Abfließen nicht möglich. An der Achse sind in einer Entfernung von je 12 cm die Gefäßhalter (aus 1—1,5 mm starkem Messingblech) mit einem Ende befestigt, die übrigen 3 Enden sind frei und federnd. Die Höhe der Halter beträgt 9 cm, die Fallhöhe der Fl. hierbei 2—4 cm für Gläser von 350—700 ccm Inhalt. — Das Auswaschen der Gläser geschieht mit einem kräftigen Strahl Waschflüssigkeit; festhaftende Teilchen werden mit Federkiel oder dergl. entfernt und herausgespült. Seitlich am

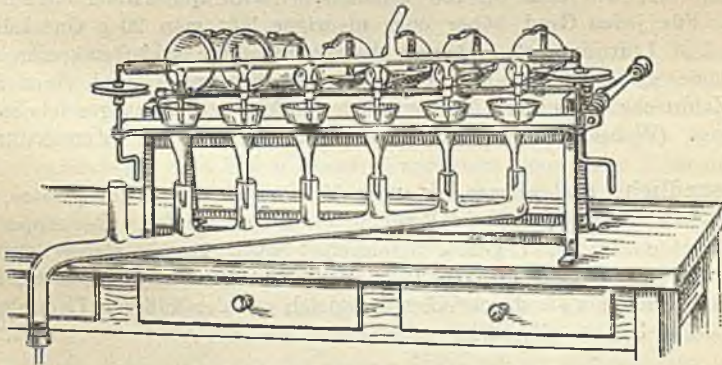


Fig. 18.

Gestell ist eine 3—4 mm starke Holzplatte mit entsprechenden Öffnungen (für Trichter) in horizontaler wie in vertikaler Richtung verschiebbar angebracht. Die Trichter reichen entweder in eine leicht zu reinigende und einzuhängende Glasröhre, durch welche die Filtrate gemeinsam abfließen, oder in untergestellte Bechergläser.

Zum Waschen dient eine Glasröhre, die in Entfernungen von 12 zu 12 cm mit Spitzen versehen ist, durch welche beim Öffnen oder Schließen des Schraubengquetschers oder kleinen Glashahnes mehr oder weniger Waschflüssigkeit austritt. Die Röhre dient zugleich als Kurbelstange für die Zapfen am Rade, die in einem Schlitz radial verschiebbar sind. Durch Drehung des Rades mittels Kurbel beschreibt jede Spitze je nach Einstellung der Zapfen einen kleineren oder größeren Kreis,

wodurch Tropfen oder Strahl der Waschflüssigkeit unter den Filterrand gelangen müssen. (Bei der Fig. 18 ist das Glasrohr absichtlich höher gestellt, um die Spitzen sichtbar zu machen.) Der App., der sich für Filtrationen jeder Art von Ndd., wo die darüberstehende klare Fl. abgegossen wird, eignet, ist in jeder Größe von W. J. ROHBECK'S Nachf. in Wien I zu beziehen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 45—47. 15/1. Trzynietz.) VOLLAND.

M. Dennstedt, *Natronkalkapparat für Elementaranalyse und Kohlensäurebestimmung*. (Vergl. Fig. 19.) Durch die bis auf den Boden des Gefäßes reichende Glasröhre tritt das Gas ein, die andere Glasröhre endet unmittelbar unter der Decke. Der App. wird mit gekörntem, etwas feuchtem oder angefeuchtetem (Erkennung durch Erhitzen = B. von Wassertropfen) *Natronkalk* (50—60 g) locker gefüllt u. letzterer wegen seiner Ausdehnung durch Aufnahme von CO_2 mit loser Watte oder Glaswolle durchsetzt. Der App. wiegt 40—50 g, gefüllt unter 100 g und ist zu beziehen von DITTMAR u. VIERTH, Hamburg 15, Spaldingstraße 148. (Chem.-Ztg. 32. 77. 21/1. Hamburg. Chem. Staatslab.) BLOCH.

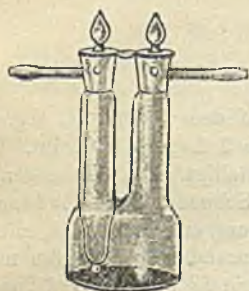


Fig. 19.

G. Bode, *Trockenschrank nach Scholvien*. Der Schrank besteht im wesentlichen aus einem Fußgestell, einem Thermoregulator für Quecksilberfüllung und einem druckfesten, mit Ventil versehenen Wasserbehälter. Das Ventil wird durch Quecksilber beschwert; will man bei 105° arbeiten, so wird Quecksilber bis zur Marke eingefüllt. Für jeden Grad höher oder niedriger läßt man 20 g Quecksilber zu oder ab. Die Luft durchstreicht zum Vorwärmen eine kreisförmig ausgebildete Wärmekammer und entweicht aus dem Innern des Schrankes durch einen Schornstein. — Zahlreiche ausgeführte Wasserbest. von Malz zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung. (Wchschr. f. Brauerei 25. 24—25. 11/1.) MEISENHEIMER.

J. Freundlich, *Probenehmer für unter Vakuum stehende Flüssigkeiten, die in heißem Zustande nicht mit Luft in Berührung kommen dürfen*. Der App., der an Hand verschiedener Skizzen genau beschrieben wird, ist als Hahn ausgebildet, dessen Küken einen Hohlraum von 50—100 g Fassungsvermögen besitzt, in dem die Probe verbleibt, bis sie durch Wärmeausgleich mit der äußeren Luft abgekühlt ist. (Chem.-Ztg. 32. 64—65. 18/1.) RÜHLE.

O. Ohmann, *Verbesserter Diffusionsapparat für Gase*. Statt der üblichen Tonzelle dient eine Porzellanzelle aus sogen. PUKALLscher M. zur Diffusion, den Gasdruck aber leitet man durch eine Glasröhre hindurch in eine zweihalsige WOLFFsche Flasche, um das darin befindliche W. durch eine zweite Glasröhre herauszuspritzen zu lassen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 34—35. Januar. Berlin.) LEIMBACH.

W. A. Michelson, *Ein neues Aktinometer*. Das gute ANGSTRÖMSche elektrische Kompensationspyrheliometer und das Eispyrheliometer des Vf. (Bunsencalorimeter mit geschwärztem Aufnahmegefäß und genau ausgemessenem Diaphragma, azimutal montiert) sind exakt, aber für laufende Messungen zu umständlich. Der Vf. konstruiert ein einfaches Relativinstrument, das eine der Energieströmung proportionale Größe direkt abzulesen gestattet. Eine ganz dünne, aus zwei Metallen bestehende, beiderseits schwarz platinirte Platte, wird der Sonnenstrahlung aus-

gesetzt. Beide Flächen zeigen eine kleine Temperaturdifferenz, der Doppelstreifen daher eine Verbiegung, wie ein BREGUETSches Metallthermometer. Die durch eine Hebelübertragung vergrößerte Verbiegung wird mikroskopisch abgelesen; sie ist dem auf die Platte treffenden Energiestrom proportional. Das Instrument wird mit einem ÅNGSTRÖMSchen App. geeicht, die Metalllamelle (0,025 mm Pt, 0,03 mm Cu elektrolytisch aufgebracht; Länge 18 mm, Breite 2 mm) befindet sich in einem dicken Kupferzylinder mit seitlichem Spalt; der Zylinder ist durch einen blanken Metallschirm vor der direkten Bestrahlung geschützt. 1 Calorie entspricht bei den bisher gebauten Instrumenten 20—40 Skalenteilen. Unsicherheit der Messung ca. 1%. Das Instrument folgt den Schwankungen der Strahlung außerordentlich rasch. Man kann durch passende Wahl der Tubuslänge erreichen, daß jeder Skalenteil des Okularmikrometers einer runden Zahl von *Calorien* entspricht. (Bezugsquelle SCHMIDT und HAENSCH, Berlin S.) (Physikal. Ztschr. 9. 18—24. 1/1. 1908. [28/10. 1907.] Moskau.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Physikalische Chemie* (unter Ausschluß der Radioaktivität). Bericht über den Stand im 2. Halbjahr 1907. (Chem. Ztschr. 7. 25—27. 1/2. Breslau.) BLOCH.

Emil Kohl, *Über die Entropiefunktion beim Umsatz von chemischer und elektrischer Energie*. Der Vf. entwickelt eine Reihe von Gleichungen, welche die Berechnung der Entropieänderung bei reversiblen chemischen und elektrochemischen Vorgängen aus den Zustandsvariablen des Systems ermöglichen sollen. (Ann. der Physik [4] 25. 155—74. 17/1. 1908. [14/12. 1907.] Wien.) SACKUR.

Lord Kelvin, *Über Ätherbewegungen, hervorgerufen durch Kollision von Atomen oder Molekülen mit oder ohne Elektronen*. Der Vf. steht auf dem Standpunkt, daß die Atome weder teilbar, noch ineinander verwandelbar seien. Es ist höchst unwahrscheinlich, daß man aus gleichen oder gleichartigen Atomen die vielen so verschiedenen chemischen Elemente aufbauen kann. Den Äther nimmt der Vf. als kontinuierlich u. kompressibel an, aber als so wenig kompressibel, daß nur unter dem Einfluß der ungeheuren Atomkräfte eine Änderung seiner D. zustande kommt. Die in der Radioaktivität benutzte Hypothese, daß keine noch so große Kraft einem Atom die Geschwindigkeit des Lichtes erteilen kann, ist nach der Meinung des Vfs. irrig. Das Bestehen von Molekülen wie H_2 , O_2 etc. führt der Vf. auf die Unmöglichkeit zurück, ein ponderables (an sich positiv geladenes) Atom durch irgendeine Gesamtzahl von Elektronen elektrisch zu neutralisieren. Der Vf. nimmt nur eine sehr geringe Anzahl von Elektronen im Molekül an. Die Dissoziation einer beträchtlichen Anzahl solche Atompaare wie N_2 , H_2 , wobei ein Atom infolge Elektronenmangels positiv werden würde, würde die von den modernen Forschern immer angenommene „Ionisation“ der Gase darstellen. Bei einatomigen Gasen ist die „Ionisation“ das Freiwerden von Elektronen aus ponderablen Atomen. — Die durch das Aneinanderprallen ponderabler Atome veranlaßten Ätherbewegungen verursachen bei genügender Stärke ein kontinuierliches Spektrum; die Vibrationen der Elektronen und der nichtdissoziierten Moleküle erzeugen die Linien der Spektren. Da selbst die Spektren einatomiger Gase komplizierte Liniensysteme zeigen, muß es mehrere *Elektronen* in jedem *Atom* geben und für jedes einzelne mehrere stabile Lagen im Atom. (Physikal. Ztschr. 9. 2—6. 1/1. 1908. [1/8. 1907*.] W. A. ROTH-Greifswald.)

A. C. u. A. E. Jessup, *Die Entwicklung und Umwandlung der Elemente*. Di-

radioaktiven Erscheinungen zwingen uns dazu, eine Umwandlung der Elemente mit hohem Atomgewicht anzunehmen, doch fehlen uns vorläufig noch die direkten Beweise, eine derartige Umwandlungsfähigkeit auch den Elementen mit niederem Atomgewicht zuzuschreiben. Die astronomischen Beobachtungen machen es jedoch wahrscheinlich, daß auch zwischen diesen ein genetischer Zusammenhang besteht. Die Nebelflecke enthalten nämlich nur Elemente mit den niedrigsten Atomgewichten, von den uns bekannten nur Wasserstoff u. Helium; je kompakter die Nebel werden, um so komplexere Elemente erscheinen in ihnen, zunächst C, Ca, Mg, Si u. dann auch Elemente mit höherem Atomgewicht. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß die einfachen Elemente sich allmählich im Weltprozeß zu komplizierteren zusammenlagern, und dieser Aufbau wird dem periodischen System entsprechend so erfolgen, daß aus einem Element immer das nächst höhere derselben Vertikalgruppe entsteht. Außer Wasserstoff u. Helium werden noch zwei neue einfache Elemente angenommen, nämlich ein *Protoberyllium* u. ein *Protobor*. Die Elemente bestehen aus Systemen von Ringen, die sich um einen Kern gruppieren, jedes folgende Element unterscheidet sich von dem vorhergehenden durch den Hinzutritt eines solchen Ringes. Es wird ausführlich gezeigt, daß ein solches genetisches Elementensystem mit den vom periodischen System geforderten Eigenschaften im Einklang steht u. alle Erfahrungen befriedigend wiedergibt. Auf die Einzelheiten kann im Referat nicht eingegangen werden. (Philos. Magazine [6] 15. 21—55. Januar.) SACKUR.

S. Levites, *Beiträge zur Kenntnis des Gelatinierungsvorganges*. Vf. faßt seine Unterr. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 110; 35. 253; 36. 401; C. 1902. I. 1305; 1903. II. 588; 1904. I. 1545; ferner Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 33. 726; 34. 441; 35. 1004) zusammen. Nachzutragen ist über

die Schnelligkeit des Gelatinierungsvorganges: Minimalkonzentration für die Gerinnung von *Glutin* (aus *Gelatine*) bei 0° 0,25 g auf 100 ccm W., von *δ-Galaktan* (aus Agar-Agar) 0,1—0,15 g. Vf. zieht aus seinen Verss. folgende allgemeine Sätze: *Gelatine*: In W. gel. Salze einbasischer SS. mit Ausnahme der Alkaliformiate und -acetate (welche beschleunigend wirken) verlangsamen, Salze zwei- und mehrbasischer SS., mehrbasische Alkohole, die Zucker beschleunigen die *Gerinnung*. Einbasische Alkohole, $C_nH_{2n}\cdot OH$, verlangsamen sie um so mehr, je größer ihr Mol.-Gew. ist. — *Agar-Agar*: Chloride, Bromide, Cyanide, Formiate, Acetate, die Salze zwei- u. mehrbasischer SS. beschleunigen, die übrigen Salze einbasischer SS. verlangsamen das Gerinnen.

Die Gerinnungsgeschwindigkeit hängt mit der Löslichkeit des Kolloids zusammen. Kolloide Lsgg. gelatinieren um so langsamer, je leichter das Kolloid sich im Lösungsmittel löst, und umgekehrt. Fremde (im gleichen Lösungsmittel gel.) Kolloide (sofern sie nicht selbst gerinnen) haben auf die Schnelligkeit eines Gelatinierungsvorganges fast keinen Einfluß. Krystalloide, welche die Löslichkeit verringern, beschleunigen solche, welche sie erhöhen, verlangsamen die Gerinnung, u. zwar proportional der Menge des zugefügten fremden Stoffes. Die von FLEMING (Ztschr. f. physik. Ch. 41. 427; C. 1902. II. 727) für die Beeinflussung der Gelatinierung der Kieselsäure gegebene Erklärung (katalytische Wrkg. von OH- und H-Ionen) läßt sich nach Vf. nicht auf die von ihm untersuchten (reversiblen) Kolloide ausdehnen. — *Kaliumjodid* verlangsamt das Gerinnen und befördert die Löslichkeit von Glutin (Glutin ist in k. W. unl., aber in k. 15%ig. KJ-Lsg. l.). Ebenso verhalten sich *Rhodanate*, *Resorcin* gegenüber Agar-Agar (in k. 40—50%ig. Lsgg. l.). *Ammoniumsulfat* vermindert die Löslichkeit; *Gelatine* löst sich in 30%ig., *Agar-Agar* in 10%ig. (NH_4)₂SO₄-Lsg. auch beim Kochen nicht auf.

Bei gemischten *Gelatine*- und *Agar-Agar*lsgg. beginnt zuerst etwas *Agar-Agar* sich in kleinen Klümpchen auszusondern, dann gelatiniert das Ganze. Die Ge-

geschwindigkeit des Vorgangs ist gleich der mittleren (aber nicht arithmetisch) Geschwindigkeit bei den Einzellsgg.

Den Einfluß verschiedener Salze auf den Gelatinierungspunkt und auf den Schmelzpunkt der Gelatinegallerte (cf. PAULI u. RONA, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1902) erklärt Vf., ebenso wie den auf die Gelatinierungsgeschwindigkeit, als Folge der Löslichkeitsänderung. Ähnlich steht auch der Quellungsprozeß (cf. HOFMEISTER) zur Gelatinierung in Wechselbeziehung.

Ferner weist Vf. auf die Analogien zwischen Krystallisation und Gelatinierung hin (Abhängigkeit von Konzentration, Druck, Temperatur; die Krystallisationsgeschwindigkeit [cf. DREYER, Ztschr. f. physik. Ch. 48. 467; C. 1904. II. 434] wird durch fremde Stoffe ähnlich wie die Gelatinierung beeinflusst). Beide Prozesse unterscheiden sich nur insoweit, wie krystallinische Stoffe sich von amorphen unterscheiden.

Über die innere Reibung kolloidaler Lösungen ist nachzutragen: Die innere Reibung ist bis zu einem bestimmten Temperaturminimum bei gegebener Konzentration und Temperatur konstant; sinkt die Temperatur unter diesen Punkt, nimmt die innere Reibung allmählich zu (anfänglich fast proportional mit der Zeit; nachher setzen Unregelmäßigkeiten infolge des Gelatinierens ein). Die Änderung der Viscosität mit der Änderung der Konzentration erfolgt in schwachen Lsgg. nach der Formel $\eta = 1 + an$, in konz. nach $\eta = A^z$. Glutin, welches durch Erhitzen auf 100° im geschlossenen Gefäß die Fähigkeit zu gelatinieren verloren hat (β -Glutin), zeigt eine geringere innere Reibung als die Lsgg. des gewöhnlichen Glutins. Die die Gerinnungsgeschwindigkeit verzögernden Stoffe verringern die innere Reibung und setzen das Temperaturminimum für die zeitliche Konstanz derselben herab; umgekehrt wirken die die Gerinnung beschleunigenden Stoffe. Die zugesetzten Krystalloide ändern die innere Reibung kolloider Lsgg. in demselben Sinne, wie die des W. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 2. 161—70. Dez. 1907. 208 bis 215. Jan. 1908. Petersburg. Chem. Lab. des Inst. für experimentelle Medizin.)

GROSCHUFF.

Louis Malclès, Über die flüssigen dielektrischen Medien. Vf. beschreibt Methode und Berechnungsart zur Best. dielektrischer Eigenschaften von Fl. u. teilt einige Daten für Benzol, Terpenin und Vaselineöl mit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1326—27. [23/12.* 1907].)

LÖB.

P. Th. Muller u. H. Allemandet, Über eine Alkalielektrode. Um das Verhalten des gelben Quecksilberoxyds, HgO, in alkal. Fl. und die Möglichkeit der Verwendung desselben als Depolarisator zu studieren, bildeten Vff. Ketten nach dem Schema: $Hg | HgCl + KCl | KNO_3 + KOH + HgO | Hg$, indem sie die Dezinormalelektrode von TH. W. RICHARDS (Ztschr. f. physik. Ch. 24. 39; C. 97. II. 826) mit einer „Quecksilberoxyd“- oder „alkal. Elektrode [2,5 g HgO und Kalium-, bzw. Natrium-, Lithium-, Thallium-, Barium-, Calcium-, Strontiumhydroxyd (0,1—0,001 n.) in 0,1 n. Kaliumnitratlsg. (zur Verbesserung der Leitfähigkeit)] zusammenstellten. Das allgemeine Verhalten dieser alkal. Elektroden ist, besonders in verd. Lsg., das gleiche. Die Formel von NERNST $E = NT \log (P/C)$ gibt den Verlauf der EMK. befriedigend wieder. Bei den Erdalkalien finden sich Anzeichen, daß ihre Dissoziation ein wenig kleiner als die der äquivalenten Basen ist. KOH scheint seitens des KNO₃ eine gleichionische Einw. zu erleiden, welche erlaubt, einen angenäherten Wert für die Affinitätskonstante des Kaliumhydroxyds (bei 25° $k = 1,37$) zu berechnen. Ähnlich wie KOH in KNO₃-Lsg. zeigt auch Natriumhydroxyd in Natriumnitratlsg. ein etwas höheres Potential als die entsprechenden anderen Lsgg. (Journ. de Chim. physique 5. 533—56. 31/12. 1906. Nancy. Physik.-chem. Lab. d. Univ.)

GROSCHUFF.

Frederick Soddy, *Die Wehneltkathode im hochgradigen Vakuum*. Der Vf. prüft WEHNELT's Verss. (Ann. der Physik [4] 14. 425; C. 1904. II. 580) nach, um zu sehen, ob die Stromunterhaltung durch die *CaO-Kathode* bei hoher Temperatur wirklich von dem Grade des Vakuums unabhängig ist. Um absolutes Vakuum zu erzeugen, bringt der Vf. eine Anode aus Calciummetall an, die bei ca. 700° alle Gase und Dämpfe der Atmosphäre (bis auf die Edelgase) schnell und quantitativ entfernt. Das Rohr wird mit Sauerstoff ausgespült, um alle Edelgase zu entfernen, u. das Ca unter Stromdurchgang zwischen der WEHNELT'schen Kathode u. der Ca-Anode erhitzt. Der Stromdurchgang (250 Volt Spannung) hört ganz plötzlich und vollständig auf, bis auf ein nach einiger Zeit einsetzendes, intermittierendes Glimmlicht. Entwickelt man aus einer dritten Elektrode Gas, so wiederholt sich das Spiel (Stromdurchgang nach der Ca-Anode, Erhitzen derselben, Absorption der Gase, abrupte Stromunterbrechung). In einem hinreichend hochgradigen Vakuum verliert also die WEHNELT'schen Kathode ihre Wirksamkeit. Der Vf. ist im Gegensatz zu WEHNELT der Ansicht, daß die Emission von Elektronen für den Strom kaum in Betracht kommt, sondern daß fast nur restierende Gasspuren die Stromträger sind. In der Praxis scheint man den Grad eines *Vakuums* leicht zu überschätzen, wirklich hochgradige Vakua sind schwer zu erzeugen und zu erhalten, am leichtesten durch die Anwendung von Ca-Metall. (Physik. Ztschr. 9. 8—10. 1/1. 1908. [15/11. 1907.] Glasgow. Phys. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ewald Rasch und F. Willy Hinrichsen, *Über die Beziehung zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur*. Die Abhandlung von KOENIGSBERGER (Seite 2) gibt den Verfassern Gelegenheit, auf eine frühere Veröffentlichung über den gleichen Gegenstand (Ztschr. f. Elektrotechnik und Maschinenbau 1903. Heft 4—9; Ann. der Physik [4] 14. 193) hinzuweisen und weiteres Material mitzuteilen. Wenn für die in einem Leiter frei vorhandenen Elektronen die VAN'T HOFF'sche Gleichung gilt, so läßt sich für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur die Gleichung $\log W = \frac{\nu}{T} + C$ ableiten. ν und C sind Konstanten, von denen die erste wahrscheinlich eine Wärmegröße darstellt. Diese Gleichung wird an der Hand der Literatur für eine große Zahl sehr verschiedenartiger Stoffe bestätigt, z. B. für Antimonchlorür, Glas, Porzellan, Öle, W., Eis, Bogenlichtelektroden u. a. Zwischen zwei verschieden heißen Stücken des gleichen Materials besteht eine thermoelektrische Kraft, die sich wahrscheinlich nach Art einer Konzentrationskette gemäß der NERNST'schen Formel berechnen läßt. Das Weitere soll in einer späteren Abhandlung mitgeteilt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 41—46. [31/1.]) SACKUR.

Ewald Rasch u. F. Willy Hinrichsen, *Über eine Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Temperaturkoeffizient*. Vergleicht man die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen l bei 18° mit ihrem Temperaturkoeffizienten a , so findet man die Beziehung $a \log l = \text{konst.}$ für alle Ionen. Der Zahlenwert dieser universellen Konstanten beträgt im Mittel 0,039. Für zweiwertige Ionen ist die Konstanz weniger gut erfüllt als für einwertige, doch liegt dies möglicherweise an der geringeren Genauigkeit, mit der die Beweglichkeiten der zweiwertigen Ionen bekannt sind. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 46—47. 31/1. [11/1.]) SACKUR.

R. Gans, *Paramagnetismus und Diamagnetismus*. Die Ansicht, daß sich paramagnetische Stäbchen stets in die Richtung der Kraftlinien eines Magnetfeldes einstellen, diamagnetische senkrecht dazu, ist irrig. Der Vf. gibt eine Versuchsanordnung, bei der das Gegenteil der Fall ist. Die Bedingungen dazu werden mathe-

matisch abgeleitet (eigenartiger Verlauf der Kraftlinien). Als paramagnetischer Körper wird ein Platin-, als diamagnetischer ein Wismutstäbchen benutzt. Das Entscheidende für die Orientierung der Stäbchen ist die Kraftliniendichte, nicht die Richtung der Kraftlinien. (Physikal. Ztschr. 9. 10—13. 1/1. 1908. [25/10. 1907.] Tübingen. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ph.-A. Guye, *Anwendung der Methode der Grenzdichten auf organische Dämpfe*. Vf. sucht aus den Resultaten von RAMSAY und STEELE (Ztschr. f. physik. Ch. 44. 348; C. 1903. II. 411), welche die Molekulargewichte organischer Dämpfe nach der Extrapolationsformel von D. BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 954. 1030. 1051. 1415; C. 98. I. 1012. 1013; II. 247. 248) durch Korrektur der Abweichungen von den Gasgesetzen aus den DD. zu bestimmen suchten, nachzuweisen, daß weder die parabolische Extrapolation von BERTHELOT, noch die graphische Extrapolation der Kompressibilitätsmessungen auf niedrige Drucke das Prinzip der Grenzdichten rein darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1330 bis 1331. [23/12.* 1907.]) LÖB.

Eugen Klupathy, *Die magnetische Wirkung der Kathodenstrahlen*. Bekanntlich werden Kathodenstrahlen durch ein Magnetfeld abgelenkt. Dementsprechend müssen sie selbst eine magnetische Wrkg. auf eine ruhende Magnetnadel ausüben. Diese Schlußfolgerung wurde experimentell bestätigt; die Kathodenstrahlen verhalten sich einer Magnetnadel aus Wolframstahl gegenüber qualitativ wie ein längs des Strahlenbündels verlaufender negativer Strom. Eine exakte quantitative Messung der magnetischen Wrkg. konnte vorläufig noch nicht ausgeführt werden. (Ann. der Physik [4] 25. 31—47. 17/1. 1908. [25/12. 1907.] Budapest. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

H. A. Bumstead, *Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn Angerer: Ursprung der Wärmeentwicklung bei Absorption von Röntgenstrahlen*. (S. 198.) ANGERER hat im Gegensatz zu früheren Verss. des Vfs. gefunden, daß die bei der Absorption von Röntgenstrahlen in Blei und Zink frei werdenden Wärmemengen sich nicht mehr als um einige Prozente unterscheiden. Die inzwischen ausgeführten Verss. des Vfs. bestätigen dieses Ergebnis; die früher benutzte Methode — Messung der Wärme mittels des Radiometers — hatte sich nicht als einwandfrei erwiesen. (Ann. der Physik [4] 25. 152—54. 17/1. 1908. [11/12. 1907.] New Haven. Yale University.) SACKUR.

C. Chéneveau, *Einfluß der Temperatur auf die optischen Eigenschaften gelöster Körper*. Aus seinen Verss. (vergl. auch Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 145. 289; C. 1907. II. 2016) zieht Vf. den Schluß, daß das molekulare Brechungsvermögen gelöster Körper unter dem Einfluß der Temperatur durch Änderung des Volumens der Lsg. sich ändert und anscheinend stets im gleichen Sinne, wie die Temperatur. Die Molekulardispersion ist hingegen in erster Annäherung von der Temperatur unabhängig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1332—34. [22/12.* 1907.]) LÖB.

T. S. Patterson, *Über das Drehungsvermögen in Lösungen*. Abschließende Entgegnung an WALDEN (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2463; C. 1907. II. 508). Die prozentuale Menge der hydratisierten Molekeln ist nur dann von der Konzentration unabhängig, wenn die Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels groß ist gegen die Anzahl der Molekeln der gel. Substanz, also nur in verd. Lsgg. und namentlich in Lösungsmitteln mit niedrigem Mol.-Gew. Die betrachteten Fälle unterscheiden sich aber von diesem Grenzfall oft erheblich. WALDEN dehnt mitunter den Begriff „Parallelismus“ zu stark über den landläufigen Sinn hinaus.

Seine „wahrscheinlichen Annahmen“ lassen sich an seinem eigenen Zahlenmaterial ad absurdum führen, wie der Vf. an mehreren Beispielen zeigt. WALDENS Folgerungen über das Mol.-Gew. des Acetyläpfelsäuredimethylesters in sehr verd. Lsgg. stehen mit BECKMANNs Unterss. im Widerspruch. Die von WALDEN zur Verteidigung seiner Ansicht herangezogenen Fälle beziehen sich auf ganz andere Verhältnisse und gestatten keinen Vergleich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 113—20. 18/1. 1908. [5/12. 1907.] Glasgow. Univ.-Lab.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. W. Coblenz, *Ultrarote Emissionsspektren*. Der Vf. läßt zwischen Metallen in einer Wasserstoffatmosphäre Lichtbogen übergehen und untersucht das ultrarote Spektrum mit einer empfindlichen RUBENSSchen Thermosäule. Er findet keine ultrarote Strahlung. Reine Kohle weist in der Gegend von etwa 5μ kaum selektive Emission auf, wohl aber, wenn Alkalisalze zugegen sind. Reiner ACHESONscher Graphit zeigt bei $4,6 \mu$ ein Emissionsmaximum. Sie scheint bei schwacher Stromstärke am stärksten zu sein. Die Emissionsbande des Kohlendioxyds bei $4,3 \mu$ wandert mit steigender Temperatur nach der Seite der großen Wellenlänge. Bei $4,6 \mu$ liegt eine Bande des Kohlenmonoxyds. Jenes Wandern ist also eine Folge der Dissoziation. Warum die Bande bei großen Stromstärken fehlt, ist noch un- aufgeklärt. MOLL hat (Proc. Amsterd. Acad. 21. Febr. 1907) die Spektren mit einer besseren, selbsttätig aufzeichnenden Versuchsanordnung untersucht. Er fand bei $4,44 \mu$ eine CO_2 -Bande mit und ohne Anwesenheit von Salzen im Bogen. Der Vf. ergänzt MOLLS Beobachtung dahin, daß die Emissionsbanden der Metalle bei $0,76$ bis 1μ die intensivsten des Spektrums sind, intensiver als die bei $2-4 \mu$. (Physikal. Ztschr. 9. 60—64. 15/1. 1908. [18/11. 1907.] Washington D. C.) W. A. ROTH-Greifsw.

Richard Kempf, *Ein Vorlesungsapparat zur Demonstration der Wassersynthese*. Um die nach unten gerichtete Spitze eines von innen mit durchströmendem W. gekühlten, zur Vergrößerung der Kühlfläche wie ein Faltenfilter geformten Kupferblechkegels brennen eine Anzahl Gasflammen. Das gebildete W. schlägt sich an dem Kegelmantel nieder u. rinnt in raschen, gleichmäßigen Tropfen an der Spitze des Kegels ab. Mit einem kleinen Modellapparat wurden bei Verbrennung von Leuchtgas in $\frac{1}{4}$ Stde. über 90 ccm W. gewonnen. Um auch die gleichzeitig gebildete CO_2 nachzuweisen, besitzt der App. am oberen Kegelrande eine schief nach unten gehende Krümpe, unter der sich das Gas staut und durch eine Vorlage mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hindurch abgesaugt werden kann. Der App. ist von der Firma WARMBRUNN, QUILTZ & CO., Berlin, zu beziehen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 35—37. Jan. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

H. Rebenstorff, *Strömungen im Wasser infolge Auflösung von Kohlensäure*. Wenn man über ein mit ganz wenig Phenolphthalein und einer Spur NaOH rotgefärbtes W. in hoher Zylinderflasche CO_2 schichtet, so kann man erkennen, daß das Auftreten der farblosen Oberflächenschicht ein Ab- und Aufwärtsströmen hervorruft, bis die gesamte Wassermenge entfärbt ist. Es erkärt sich das mit der bekanntlich vergleichsweise sehr hohen Dichte des CO_2 -gesättigten W., z. B. 1,0017 bei 0° . Für die Entfärbung einer ebenso gefärbten Salzlsg. bedarf es unter denselben Bedingungen einer viel längeren Zeit, und Vf. nimmt an, daß hier Diffusion und Konvektion die CO_2 nach unten schafft. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 39. Jan. Dresden.) LEIMBACH.

James Dewar, *Versuche mit Holzkohle und flüssiger Luft*. Vf. berichtet über neue Verss., die zum Teil für Vorlesungen geeignet sind. Kühlt man z. B. eine

nach Art einer Stimmgabel aus Glasrohr geformte Gabel in flüssiger Luft ab und reibt die eine Zinke mit Flanell, so schlägt sich auf diese die Luftfeuchtigkeit in Form eines Miniaturwaldes nieder, während die andere mit einer verhältnismäßig glatten Eisschicht bedeckt wird. Durch Rühren mit einem elektrisch geladenen Glasstab kann man trübe Lsgg. flüssiger Luft klären. Die Unterschiede von Dampfkondensationen, die in verschiedenen Fl. hervorgebracht werden, können leicht mit fl. Luft demonstriert werden. Man bringt die Fl. (CCl_4 , H_2O , KOH -Lsg., H_2SO_4) in einer Tiefe von 3 cm in flache Schalen. Läßt man Tropfen von fl. Luft auf deren Oberfläche fallen, so nehmen sie sofort Kugelgestalt an, bewegen sich mit großer Heftigkeit, stoßen gegen die Gefäßwände, prallen wie elastische Kugeln davon ab und lassen einen Schweif von Dampf hinter sich. Für den Vorlesungsversuch ist namentlich *Tetrachlorkohlenstoff* geeignet, die Dampfwolken werden zweckmäßig mit trockener Luft weggeblasen. — Die relative Wärmeleitfähigkeit läßt sich zeigen an Drähten, die durch eine mit engen Löchern versehene Glimmerplatte in ein kelchartiges DEWARSches Glas treten. Es wird dann Eis auf der Oberfläche der Drähte oberhalb der Glimmerplatte niedergeschlagen, umso höher, je besser die Leitfähigkeit ist. Die relativen Leitfähigkeiten sind proportional den Höhen. Ähnlich können die relativen Leitfähigkeiten in einer Wasserstoffatmosphäre beim F. der H_2SO_4 bestimmt werden. — Trockenes *Aluminiumoxyd* absorbiert etwa 70 ccm Luft, bezogen auf 1 g bei Atmosphärendruck; Meerscham u. Kieselsäure haben bei der Temperatur der flüssigen Luft die gleiche Eigenschaft. Alle Holzkohlenarten besitzen die Absorptionsfähigkeit, am größten solche aus Cocosnusfaern, von denen einzelne Proben bei -185° bis 400 ccm absorbierten. Die Absorptionsfähigkeit kann gemessen werden, wenn man gewogene, geglühte Kohle in einen Kolben bringt, der mit einem über H_2SO_4 abgeschlossenen Luftquantum in Verbindung steht, oder gewogen werden, wenn man Holzkohle an einem Arm einer Wage aufhängt u. flüssige Luft darunter bringt, und die Zunahme durch Gewichtauflegen bestimmt. Schließlich kann man einen Holzkohlefadens, so zwischen den Polen eines Elektromagneten aufhängen, daß er zu deren Verbindungslinie senkrecht steht. Durch Absorption der fl. Luft stellt er sich in die Verbindungslinie ein. Nimmt man die Luft weg, so geht er bei Erhöhung seiner Temperatur wieder in die frühere Stellung. — Bei -185° nehmen 6–7 g Holzkohle 620 ccm bei 1, 925 ccm bei 5, 1050 bei 10, 1000 bei 15 Atmosphären auf. Die Absorptionsfähigkeit für Luft kann man an einer Röntgenröhre beobachten, die man mit abgekühlter Kohle im abgeschlossenen Kolben verbindet, wobei man die Röhre leicht zum Leuchten bringen kann. Noch energischer ist die Absorption von *Wasserstoff* statt Luft. *Helium* erwies sich bei einem Radiumvers. als Absorptionsgas nicht so geeignet wie H_2 . — Allgemein gültig für die Gasabsorption bei niedriger Temperatur sind: Bei Gaszuführung bei konstantem Druck sind Volumen und Temperatur durch eine Hyperbel verknüpft. Wachsen der Drucke bei konstanter Temperatur ist mit dem absorbiertem Volumen ebenfalls hyperbolisch verbunden. Bei konstantem Volumen ist die Kurve für Druck und Temperatur logarithmisch. — Die hypothetischen DD. der okkludierten Gase sind z. B. für CO_2 -16 0,7, O_2 -183 1,33, N_2 -193 1,00, K_2 -198 0,06, He -268 0,17. — Statt der bekannten Glasgefäße zum Aufbewahren verflüssigter Gase empfiehlt Vf. solche aus Metall, die mit Hilfe von Holzkohle, die in einem kleinen Hohlraum an der Wand des inneren Gefäßes in dem Raum zwischen den Doppelwandungen angebracht ist, evakuiert werden. — Gasdiffusion in Holzkohle bei niedriger Temperatur. Geglühte Holzkohle absorbiert aus überströmender Luft ein sauerstoffreicheres Gas, das beim Austreiben durch Erhitzen 60% O_2 enthält. Läßt man über mit dieser Mischung getränkte Holzkohle H_2 bei -185° gehen, so wird $\frac{1}{3}$ O_2 durch H_2 ersetzt. Mit O_2 gesättigte Holzkohle ersetzt $\frac{1}{3}$ O_2 durch H_2 . Ebenso geschieht der Ersatz von N_2 . Geht man von mit

H₂ gesättigter Holzkohle aus, u. läßt man Luft darüber streichen, wird der ganze H₂ ersetzt. (Chem. News 97. 4—8. 3/1.) MEUSSER.

James Dewar, *Versuche mit Holzkohle und flüssiger Luft*. Chemische Rkk. im hohen Vakuum. Bringt man Quecksilber und Schwefel je in einen Schenkel eines Π -förmigen Rohres, so bildet sich ein hohes Vakuum bei der Temperatur der flüssigen Luft auf der Oberfläche des Hg eine Trübung vom Hg-Sulfid. Verändert man das Verbindungsrohr der Schenkel, so tritt das Sulfid an der engen Stelle auf. Die reagierenden Mengen sind äußerst gering. Der Dampfdruck des Hg ist ca. $1\frac{1}{3} \cdot 10^{-6}$ einer Atmosphäre bei 15°, während der des S nur $1 \cdot 10^{-6}$ einer Atmosphäre beträgt. Ein dem vorigen ähnliches Experiment beschreibt Vf., das er mit 2 Ballons ausführte, die durch ein mit Hahn unterbrochenes Rohr verbunden waren. Es scheint, als ob in hohen Vakuen S₂ Moleküle abdissoziieren und mit großer Geschwindigkeit im Verhältnis zum Hg-Dampf sich fortbewegen, auf die Hg-Oberfläche treffen und durch B. der Oberflächenhaut die Verdunstung des Hg beschränken. Der Beweis hierfür wird so geliefert, daß eine auf einer Hg-Oberfläche gebildete Sulfidhaut keinen Nd. von Hg zuläßt, sobald eine Stelle des Gefäßes mit fl. Luft gekühlt wird. Durchbricht man aber die Haut durch Schütteln, so erscheint alsbald der Hg-Nd. mit Sulfid vermischt. — Die *Oxydation* des *Phosphors* unter Leuchten findet bekanntlich in trockenem O bei Atmosphärendruck nicht statt und nur, wenn der O₂-Druck beträchtlich verkleinert wird. Dies kann man gut demonstrieren, wenn man P in einen Ansatz eines umgekehrten Kolbens bringt, der seitlich ein Hg-Manometer hat und am Halse in ein Gefäß mit Holzkohle endet. Kühlt man dieses mit fl. Luft ab, so kondensiert sich der Sauerstoff, und wenn der Druck auf Bruchteile eines mm zurückgegangen ist, tritt das Leuchten ein, um bei weiterer Kondensation wieder zu verschwinden. Ein ähnlicher Vers. läßt sich mit einer Funkenröhre, die statt des Manometers angebracht ist, durchführen. — *Trennung der Gase*, Neon, Wasserstoff, Helium. Das allgemeine Trennungsgesetz ist, daß, je niedriger der Kp. ist, je flüchtiger oder je weniger kondensierbar das Gas ist, desto geringer ist die Absorption durch Holzkohle. Das läßt sich zeigen an einer Reihe von Funkenröhren, die an ein Holzkohlenrohr angeschlossen sind. Läßt man in das entleerte Gefäßsystem Luft langsam eintreten, wobei man die Kohle mit fl. Luft abkühlt, so wird alles absorbiert, bis im ersten Rohr sich der Druck von Neon durch das Spektrum des Neons bemerkbar macht; bald folgen die anderen Röhren nach. Kühlt man die Neouröhre statt mit fl. Luft mit fl. H₂, so geht die Entladung bald nicht mehr durch. Der Kp. von H₂ ist für He eine Temperatur, die mit dem Kp. von Luft für H₂ korrespondiert u. ca. 5—6° absolut beträgt. Bei der Trennung von Luft von den seltenen Gasen beträgt deren Volumen $\frac{1}{5300}$ der angewandten Luftmenge. — *Krypton* u. *Xenon* lassen sich aus der Luft isolieren, indem man mit in besonderer Weise gereinigte Luft getränkte Holzkohle der fraktionierten Destillation unterwirft, die bei —78° auftretenden Gase besonders auffängt und die Kohlenstoff- und Sauerstoffverb. aus ihnen entfernt. — Vf. beschreibt ein sehr empfindliches *Thermometer* aus einem Glaskölbchen, gefüllt mit Holzkohle, die mit Luft oder H₂ bei deren Kp.-Temperatur gesättigt worden ist; durch ihre Verdampfung bewegen sie einen Tropfen H₂SO₄ in einer horizontalen Röhre. Der App. kann noch empfindlicher gemacht werden durch ein das Kohlenkölbchen umgebendes größeres, das unten zu einer Öffnung ausgezogen ist, und oben, am Halse seitlich angesetzt, einen Hahn trägt. Dieses Instrument ist bei niederen Temperaturen, besonders wenn die Holzkohle H₂ enthält, äußerst empfindlich, mit He gefüllt, ist es besonders empfindlich gegen strahlende Energie.

Am Schlusse spricht Vf. über die *Konstitution der Holzkohlen*, die alle durch starke Oxydationsmittel Mellitsäure geben, die Vermutung aus, daß sie konstitutionell

aus zwei (in die Ebene projiziert) konzentrischen Ringen bestehen. (Chem.-News 97. 16—19. 10/1.) MEUSSER.

Anorganische Chemie.

A. Lebedew, *Wirkung hochgespannter Wechselströme auf die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch kolloidales Platin.* Leitet man den Sekundärstrom eines Induktionsapparats mittels Platinelektroden in Lsgg. von kolloidalem Pt (nach BREDIG hergestellt) und H_2O_2 , so findet eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, gegenüber der Rk. ohne Stromdurchgang statt. In Ggw. von NaOH wächst bei erheblich verringertem elektrischen Widerstand die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Verss., bei 25° ausgeführt, geben mit u. ohne Strom befriedigende Konstanten. Die experimentellen Einzelheiten, sowie die hypothetischen Darlegungen sind im Original einzusehen. Im wesentlichen nimmt Vf. an, daß durch die Wirkung des Stromes eine Änderung im Zustand der aktiven Oberfläche des Kolloids (Oberflächenspannung) hervorgerufen wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 56—75. 20/1. [5/4. 1907.] Heidelberg.) LÖB.

Alexander Smith u. C. M. Carson, *Über den amorphen Schwefel. V. Das System Schwefel-Jod.* (IV. Mitteilung: Ztschr. f. physik. Ch. 57. 685; C. 1907. I. 927; vgl. auch Ztschr. f. physik. Ch. 54. 276; C. 1906. I. 635.) In den früheren Unterss. über das Verhalten von Schwefel zu Jod war nicht berücksichtigt worden, daß fl. S aus zwei Formen besteht, u. war das System als ein gewöhnliches binäres behandelt worden. Die Vf. prüften die Frage nun unter Berücksichtigung der Beziehungen von S_λ und S_μ . Das Gleichgewicht $S_\lambda - S_\mu$ wird bei 150° durch wechselnde Jodmengen in folgender Weise verschoben:

Jod (Tle. auf 100 Tle. S)	0,00	0,01	0,1	0,4	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
% unl. S (S_μ)	6,7	8,16	8,90	10,52	12,26	13,79	15,85	16,47	17,86

Bei 25 Tln. Jod (auf 100 Tle. S) bildeten sich zwischen 14,6 u. 18,4% S_μ , bei 40 Tln. Jod 13,9—18,8; bei den höchsten Werten von Jod verschiebt ein Mehr auf Jod über 5 Tle. auf 100 Tle. S hinaus das Gleichgewicht nicht mehr beträchtlich. Die Vf. haben die Bedingungen des Systems auch in einem Dreiecksdiagramm wiedergegeben. — Die $S_\lambda - S_\mu$ -Gehalte in Schwefelgemischen, die 2% Jod enthalten, bei verschiedenen, über dem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen, enthält folgende Tabelle:

Temperatur	120°	150°	165°	220°	310°	448°
% unl. S (S_μ) ohne Jod	—	6,7	14,0	29,4	32,6	34,1
Dasselbe mit 2% Jod .	5,3	13,8	24,1	47,0	54,2	62,7

Für größere Jodmengen läßt sich der S_μ -Gehalt in fl. Gemischen nicht feststellen. — Weiter bestimmten die Vf. die Gefrierpunkte von Gemischen aus S u. J von bekannter Zus. nach einem im Original angegebenen Verf. Der eutektische Punkt ergab sich bei $65,6^\circ$, die Zus. des bei dieser Temperatur erstarrenden Gemisches zu 51 Tln S und 48,9 Tln. Jod. Die ganze M. erstarrte beim eutektischen Punkte, es bilden sich also weder Verb., noch feste Lsgg. — Zur Best. des S_λ - u. S_μ -Gehaltes in fl. Jod-Schwefel-Gemischen bei den Gefrierpunkten kühlen Vf. die geschmolzenen Gemische bis auf $\frac{1}{3}^\circ$ über den jeweiligen Gefrierpunkt ab, schrecken dann in Eis ab und extrahieren mit CS_2 ; es ist in solchen Gemischen jedenfalls nicht weniger S_μ anwesend. — Die Vf. geben noch das System in einem Schwefeldiagramm, verbessern ein früher (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 702; C. 1907. I. 927)

entworfenen Diagramm u. gehen auf die Kritik von HOFFMANN u. ROTHE (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 448; C. 1907. II. 512) ein. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 200—8. 26/11. 1907. Chicago. Lab. f. physik. u. allgem. Chemie d. Univ.) BLOCH.

Alexander Smith und B. H. Brownlee, *Über den amorphen Schwefel. VI. Gefällter Schwefel.* Der Inhalt dieser Abhandlung ist im Referat nach BROWNLEE (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1032; C. 1907. II. 1303) enthalten. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 209—26. 26/11. 1907.) BLOCH.

G. Athanasiadis, *Das Verhältnis der Beleuchtung zum Leitungsvermögen des Selens.* Für die Abhängigkeit des Widerstandes des Selens von der Belichtung sind verschiedene Formeln vorgeschlagen worden. (HOPIUS, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 581; C. 1904. I. 631; HESEHUS, *ibid.* 35. 661; 37. 221; C. 1904. I. 631; 1906. I. 732.) Zu ihrer Prüfung beleuchtet der Vf. eine Selenzelle, die im Dunkeln einen Widerstand zwischen 25000 u. 40000 Ohm hatte, mit einer 16 kerzigen Glühlampe; die Lichtintensität wurde durch Variation des Abstandes zwischen 10 u. 150 cm verändert. Zwischen je 2 Messungen des Widerstandes wurde die Zelle 50—60 Stdn. im Dunkeln gehalten. Bedeutet k das Leitungsvermögen des Selens, i die Lichtintensität, so gilt die Gleichung: $i = k(k - a)b$, a u. b sind Konstanten. Dieselbe Gleichung gilt auch für farbiges Licht, doch sind die Zahlenwerte von a u. b von der Wellenlänge des Lichtes abhängig. Die größte Empfindlichkeit liegt im Rot, etwa bei $0,7 \mu$. Nach Abstellung des Lichtes nimmt der Widerstand erst rasch, dann sehr langsam zu, nach 50—60 Stdn. ist die Wrkg. des Lichtes verschwunden. (Ann. der Physik [4] 25. 92—98. 17/1. 1908. [5/12. 1907.]) SACKUR.

G. Linck, *Über die heteromorphen Modifikationen der Phosphor-Arsen-Gruppe.* (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 881; C. 99. I. 1061.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. über die in der Literatur beschriebenen *Modifikationen des Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuts* und bemängelt die von REPERT (Diss., Halle) kürzlich mitgeteilten DD. verschiedener Modifikationen des Arsens bezüglich der Ausführung der Bestst., der Auswahl der Zahlen unter den wenig übereinstimmenden Werten, sowie bezüglich der Extrapolation auf 0° (aus der D. des regulären Arsens bei verschiedenen Temperaturen würde sich ein unmöglich hoher Ausdehnungskoeffizient ergeben), sowie die Umwandlungspunktbestst. Vf. hält es aber doch für möglich, daß seine frühere Voraussage nicht ganz richtig ausgefallen ist, einerseits weil Vf. inzwischen vielfach die Erfahrung gemacht, daß sich das erste oder letzte Glied einer eutropischen Reihe etwas abweichend verhält, andererseits weil nach Unterss. seines Schülers MÖLLER (Veröffentlichung demnächst) der *krystallisierte, rote Phosphor* (HITTORFScher Phosphor) optisch zweiachsig und höchst wahrscheinlich monoklin ist. Vf. folgert weiter, daß auch das *graue Arsen* (Arsenspiegel) monoklin ist und übereinstimmt mit dem für monoklin gehaltenen *Arsenolamprit*. Nach MÖLLER scheint *amorpher, roter Phosphor* zu existieren. Die gegenwärtige Kenntnis der Gruppe stellt Vf. schließlich tabellarisch dar. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 393—400. 18/1. 1908. [5/12. 1907.] Jena. Mineral-Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

G. Runge, *Über die Spektren der Alkalien.* A. BERGMANN hat (Dissertation, Jena 1907) im *ultraroten* Spektrum von *Kalium, Rubidium* u. *Caesium* je eine neue Serie entdeckt, die zu den ersten Nebenserien in ähnlicher Beziehung steht, wie die zweiten Nebenserien zu den Hauptserien. Bezeichnet man mit E_1 , E_2 die Schwingungszahlen der Stellen, wo die beiden Linien der Paare der Nebenserien auslaufen, und mit E die Schwingungszahl der Stelle, wo die neue Serie ausläuft, so liefern $E_1 - E$ und $E_2 - E$ sehr nahe die Schwingungszahlen des ersten

Linienpaares der ersten Nebenserie. Bezüglich der weiteren Folgerungen sei auf das Original verwiesen. (Physikal. Ztschr. 9. 1—2. 1/1. 1908. [2/12. 1907.] Göttingen.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Hans Mikusch, *Das System ZnO—CO₂—H₂O*. Zur Ermittlung der chemischen Individualität der zahlreichen, in der Literatur beschriebenen *basischen Zinkcarbonate* untersuchte Vf. einerseits den *Aufbau* derselben *aus Zinkhydroxyd* (hergestellt aus dem Nitrat durch Füllen mit CO₂-freier NaOH) und *Kohlensäure* in wss. Lsg. [wegen der geringen Löslichkeit in W. wurde 2-n. Natriumacetatlg., in welche zuvor 1 Stunde CO₂ eingeleitet wurde, verwendet; Fl. und Bodenkörper wurden nach Eintritt des Gleichgewichtes (Schütteln im Thermostaten bei 25°, 50°, 100°) analysiert, und der Bodenkörper immer wieder mit neuer Lsg. geschüttelt], andererseits den Gang der *Hydrolyse von neutralem, kristallisiertem Zinkcarbonat*, 2ZnCO₃·H₂O (hergestellt aus Zinklg. durch Füllen und Digerieren mit Ammoniumcarbonat), und kam zu einer Bestätigung der Ansicht KRAUTS (Ztschr. f. anorg. Ch. 13. 1; C. 96. II. 863), daß nur das Salz 5ZnO·2CO₂·4H₂O existiert. Alle zwischen diesem und dem neutralen Zinkcarbonat liegenden Salze sind als Gemenge, bezw. feste Lsgg. aufzufassen. Die Löslichkeit zeigt mit zunehmendem Ab-, bezw. Aufbau einen deutlichen Sprung in der Zus. der Lsg., sobald der Bodenkörper die Zus. 0,4 Mol. CO₂ auf 1 Mol. ZnO erhält. Näheres siehe im Original. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 365—74. 18/1. 1908. [16/11. 1907.] Brünn. Lab. f. allgem. u. analyt. Chem. d. techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

G. Wyroubow, *Über die Doppelnitrate der Alkalimetalle und Cererden*. (Vgl. Bull. Soc. franç. Minéral. 29. 324; C. 1907. I. 791.) 3CeON₂O₆, 2Rb₂ON₂O₆, 8H₂O erhält man bei gewöhnlicher Temperatur über H₂SO₄ oder bei 30—40° in schönen Krystallen, die bei 80° schmelzen, bei 100° ihr gesamtes W. abgeben u. vollkommen isomorph dem entsprechenden Ammoniumsalz sind (1,2298 : 1 : 0,9910, β = 101° 16'). — 3LaON₂O₆, 2Rb₂ON₂O₆, 8H₂O bildet die besten Krystalle bei 15—20° über H₂SO₄ und ist gleichfalls dem entsprechenden Ammoniumsalz vollkommen isomorph (1,2349 : 1 : 0,9888, β = 101°). — 3DiON₂O₆, 2Rb₂ON₂O₆, 8H₂O, all. u. zerfließlich, daher bei möglichst niedriger Temperatur darzustellen, gibt auch bei 100° sein ganzes W. ab (1,2276 : 1 : 1,0133, β = 100° 29'). — Die beschriebenen Salze entsprechen also den Ammoniumsalzen vollkommen (über die optischen Eigenschaften siehe das Original), aber nur Rb ersetzt NH₄ ohne Änderung des Krystallnetzes, wie sich im folgenden zeigt. — 3CeON₂O₆, 2Cs₂ON₂O₆, 5H₂O entsteht zwischen 15 und 40°, nachdem sich erst lange allmählich wieder verschwindendes NO₃Cs abgeschieden hat, die Krystalle sind beständiger als die des Rb-Salzes, denselben aber sonst ähnlich (1,2052 : 1 : 0,9816, β = 103° 41'), nur die optischen Eigenschaften weichen von denen der Hydrate mit 8H₂O ab (siehe Original). — 3LaON₂O₆, 2Cs₂ON₂O₆, 5H₂O, ein wenig löslicher als das vorige, gibt bei 100° sehr langsam sein W. ab, 1,3052 : 1 : 0,9663, β = 103° 26'. — Das entsprechende Didymsalz ist so ll., daß es weder gemessen, noch analysiert werden kann. — 3LaON₂O₆, 2K₂ON₂O₆, 4,5H₂O, gibt bei 110° sein W. ab, zerfließlich, rhombisch (hemimorph), starke Doppelbrechung. — 3LaON₂O₆, 2Na₂ON₂O₆, 3H₂O hält sein W. auffallend fest, 1 Mol. geht bei 120°, die anderen erst kurz vor dem Schmelzen weg, ll., zerfließlich, monoklin, 1,9970 : 1 : 0,76775, β = 90° 32'. — *Pyridinsalz*, 3CeON₂O₆, 2(C₅H₅NH)₂ON₂O₆, 7H₂O, große, zerfließliche, von den vorhergehenden völlig abweichende Krystalle, die bei 100° ihr W. abgeben. Rhombische, sehr zerbrechliche, optisch nicht untersuchbare Platten u. Säulen (0,9536 : 1 : 2,2286). — Die genannten Salze mit Ausnahme desjenigen des Na bilden, wenn man ihre Lsgg. bei über 70° eindampft, schöne reguläre (Rhombendodekaeder mit Oktaeder), wasserfreie Krystalle, die isotrop, aktiv, aber aus ihrer Mutterlauge nur isolierbar sind, wenn sie bei ihrer

Bildungstemperatur mindestens 48 Stdn. getrocknet werden, andernfalls bedecken sie sich sofort mit Krystallen eines Hydrats, und zwar augenscheinlich dessen mit $5\text{H}_2\text{O}$. Die Zus. dieser Anhydride wurde nicht genau für alle Fälle ermittelt, es ergab sich aber, daß das auf irgend eine Weise entwässerte Salz im allgemeinen sich als ein Doppelsalz ($\text{R}^n\text{ON}_2\text{O}_5\text{NO}_2\text{R}^n$) und das Alkalinitrat ausscheidet. Sowohl die morphologischen wie optischen Eigenschaften dieser Verb. können mit unseren jetzigen unzulänglichen Vorstellungen vom Bau der Doppelsalze nicht erklärt werden. Besonders der fehlende Isomorphismus zwischen den Cs-Verb. einerseits und den Rb- und NH_4 -Verb. andererseits ist rätselhaft. Fügt man zu dem Lanthancaesiumsalz wachsende Mengen des Lanthanammoniumsalses, so ändert sich das Verhältnis $\text{LaO} : \text{H}_2\text{O}$ steigend, bis das letztere die Hälfte der Mischung ausmacht und ist dann $3\text{LaO} : 8\text{H}_2\text{O}$. Daraus ist zu schließen, daß in Cs-reichen Gemischen jedes Salz seine eigene Hydratation behält und erst von einem gewissen Verhältnis ab das Cs-Salz die Hydratation des NH_4 -Salzes annimmt (vergl. Bull. Soc. franç. Minéral. 29. 77; C. 1906. I. 1673). Alle diese Gemische haben die Gestalt der Ammoniumverb., die für die Caesiumverb. charakteristische Fläche (021) fehlt ihnen. Aus Mischungen der La, K- und der La- NH_4 -Verb. erhält man zwei Krystallarten, ist $\text{LaO} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 4,5$, so sind die Krystalle gleich denen der entsprechenden, reinen NH_4 - und Rb-Verb., ist aber das Verhältnis gleich $3 : 8$, so resultiert die Gestalt der reinen entsprechenden K-Verb. Von jeder dieser Mischsalzgruppen wird eine Reihe von Analysen gegeben. — Wenn Vf. früher (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 105; C. 1901. I. 494, sowie Bull. Soc. franç. Minéral. 24. 36) ausgesprochen, daß bei Erscheinungen von Übersättigung entweder andere Hydrate oder Polymorphieverhältnisse vorlägen, so zeigte sich oben, daß ein Doppelsalz sich bei einer ziemlich bestimmten Temperatur (gegen 70°) in ein Gemisch eines anderen Doppel- und eines einfachen Salzes umwandelt, ein Gemisch, das bis zu relativ niedrigen Temperaturen stabil bleiben kann, bei hinreichender Temperaturerniedrigung aber oder beim Impfen mit dem Hydrat direkt wieder das ursprüngliche Salz liefert. Es eröffnet sich hieraus die Möglichkeit, daß die Einw. der Impfkeime nicht bloß eine physikalische, sondern zugleich eine chemische sein kann. (Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 299—323. Nov.-Dez. 1907.)

HAZARD.

F. D. Chattaway, *Ein Verfahren zum Niederschlagen von Kupfer auf Glas aus wässrigen Lösungen als dünne, stark reflektierende Haut, also die Herstellung eines Kupferspiegels*. Vf. bespricht die Verf., die zur Erzeugung von Spiegeln durch Ndd. aus wss. Lsgg. geführt haben, u. beschreibt seine Erfahrungen zur Herst. von Kupferspiegeln (vgl. Chem. News 96. 85; C. 1907. II. 1314). Besonders hat sich *Phenylhydrazin* als Reduktionsmittel bewährt, das man zweckmäßig folgendermaßen verwendet. Man erhitzt 1 Teil frisch destilliertes Phenylhydrazin mit 2 Tln. W., bis eine klare Lsg. entstanden ist. Dazu gibt man ca. die Hälfte einer w. gesättigten Lsg. von Kupferhydroxyd in starkem NH_3 . Dabei wird N_2 frei und Cuprohydroxyd in Lösung gebildet. Dazu gibt man eine heiße 10%ige Lsg. von Kaliumhydroxyd, bis ein leichter dauernder Nd. von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ entstanden ist. Mit dieser Lsg. wird das sehr gut gereinigte Glasgefäß gefüllt und dann erhitzt. Vf. erwähnt den sehr großen Einfluß, den bei dem Prozeß die Glasoberfläche auf den Nd. ausübt. (Chem. News 97. 19—21. 10/1.)

MEUSSER.

B. F. Weinland u. L. Storz, *Über eine Reduktion des Kupfersulfids zu Kupfersulfür auf nassem Wege*. (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 272; C. 1907. II. 782.) Nachzutragen ist: In anderer Weise als bei Pyrit und Markasit verläuft die Einw. von Natriumarsenit auf *Magnetkies*, *Ferrisulfid* (Fe_3S_4) und *Ferrosulfid*. Es findet hier keine Reduktion statt, sondern unter Einw. des W. entstehen beim Erhitzen

H₂S und eine Sauerstoffverb. des Fe; durch den H₂S wird ein Teil des Arsenits in Sulfarsenit verwandelt. Dagegen erleiden ZnS, CdS, PbS, Bi₂S₃ u. HgS bei gleicher Behandlung keine Veränderung. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 429—32. 18/1. 1908. [12/12. 1907.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

W. Herz u. Arthur Guttmann, *Über Wismutoxydulverbindungen. II.* (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 63; C. 1907. I. 1177.) *Wismutchlorür.* Vf. stellt durch Aufnahme der Erstarrungskurve von Bi-BiCl₃-Gemischen fest, daß die Kurve bei dem Verhältnis 1BiCl₃ : $\frac{1}{2}$ Bi eine Spitze zeigt, also beim Zusammenschmelzen BiCl₃ entsteht. *Wismut*, F. 267°, D. 9,75, *Wismutchlorid*, F. 227°, D. 4,48, BiCl₃ (lange, schwarze, metallglänzende Nadeln), F. 163°, D. 4,85—4,88 (D. eines Gemisches von BiCl₃ + $\frac{1}{2}$ Bi 5,18). — Beim Überleiten von HCl über Wismutoxydul (hergestellt nach TANATAR) bei 110—120° erhielt Vf. eine graphitähnliche M. von annähernd der Zus. des BiCl₂, welche aber wegen der D. (5,1—5,2) als Gemenge aus BiCl₃ u. Bi anzusehen ist; erst nach dem Schmelzen wird das Chlorür (D. 4,76) erhalten.

Nachtrag zum *Wismutsulfür*. Da die D. des nach SCHNEIDER hergestellten Prod. mit der für ein Gemenge aus Bi₂S₃ + Bi zusammenfällt, muß dieses ebenso wie das bei dem Vers. mit HCl erhaltene Prod. als Gemenge angesehen werden.

Wismutbromür. Die Erstarrungskurve der BiCl₃-Bi-Gemische zeigte bei BiCl₃ (blättrig-krystallinisch, grauschwarz; F. 198°, D. 5,9; D. eines äquivalenten Gemenges 6,07) ebenfalls eine Spitze. — *Wismutbromid*, F. 215°, D. 5,604. — Beim Überleiten von HBr bei 180° über Wismutoxydul wurde eine schwarze, metallisch glänzende, hygroskopische M. von schwankender Zus. erhalten.

Wismutjodür, BiJ₂ (durch Zusammenschmelzen von 2BiJ₃ + 1Bi hergestellt), metallglänzend, krystallisiert; gegen W., verd. SS. (im Gegensatz zu BiCl₃ u. BiBr₃) ziemlich beständig; zers. sich beim Erhitzen unter Jodabscheidung; D. 6,5 (D. eines äquivalenten BiJ₃-Bi-Gemenges 6,06). — *Wismutjodid*, D. 5,65. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 422—28. 18/1. 1908. [11/12. 1907.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Seth E. Moody, *Die Hydrolyse von Ammoniummolybdat in Gegenwart von Jodiden und Jodaten.* Kocht man Ammoniummolybdat mit einer KJ-KJO₃-Lsg. unter Übertreiben des freiwerdenden Jods, so wird so viel Jod in Freiheit gesetzt, als der gesamten in dem Salz vorhandenen Molybdänsäure entspricht. Fängt man das abdestillierende Jod in einer neutralen KJ-Lsg. auf und titriert dann mit Thiosulfat, so lassen sich allerdings nur $\frac{4}{7}$ der so berechneten Menge nachweisen (vgl. GLASMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 193; C. 1905. I. 694), da das mit übergehende Ammoniak $\frac{3}{7}$ des Jods wieder in Jodid u. Jodat umsetzt. Durch Vorlegen von angesäuerter KJ-Lsg. aber findet man die Gesamtmenge des in Freiheit gesetzten Jods (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 22. 379; Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 281; C. 1907. I. 393. 695). Die Annahme von GLASMANN, daß gewöhnliches Ammoniummolybdat in neutrales Salz und freie Säure hydrolysiert wird, ist demnach unrichtig. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 76—78. Januar. Univ. von Wisconsin. Madison.) MEISENHEIMER.

H. Copaux, *Chemische und krystallographische Untersuchung eines Silicomolybdats von Kalium und Silber.* (Fortsetzung von Ann. Chim. et Phys. [8] 7. 118; C. 1906. I. 533.) Löst man in 180 ccm W. 20 g Kaliumsilicomolybdat, 15 g Silicomolybdänsäure und 5,5 g krystallisiertes Silbernitrat, so entsteht nach einigen Stunden ein weißer, voluminöser, sehr leichter Nd., nach dessen Abfiltrieren scheiden sich beim Abdampfen über Schwefelsäure (bei 18—20° und gewöhnlichem Druck) allmählich rote, glänzende, häufig stark gestreifte Krystalle ab, von denen ASCH (Ztschr. f. anorg. Ch. 28. 273; C. 1901. II. 1301) schon kleine Quantitäten erhalten hatte.

Dieselben haben die Zus. $2(\text{SiO}_2 \cdot 12 \text{MoO}_3) \cdot 3 \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} + 14 \text{H}_2\text{O}$, sehen rot aus wie Kaliumdichromat oder Wulfenit, sind luftbeständig, zersetzen sich aber teilweise in W. und sind triklin, $1,0073 : 1 : 0,9840$, $\alpha = 100^\circ 26'$, $\beta = 92^\circ 30'$, $\gamma = 88^\circ 8'$. — Bisweilen entsteht auch aus derselben Lsg. das Hydrat $2(\text{SiO}_2 \cdot 12 \text{MoO}_3) \cdot 3 \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} + 22 \text{H}_2\text{O}$ in gelben, krystallinen, beständigen Krusten. — Das Hydrat $2(\text{SiO}_2 \cdot 12 \text{MoO}_3) \cdot 3 \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} + 30 \text{H}_2\text{O}$ bildet sich, wenn man die Temperatur beim Abdampfen auf $12\text{--}14^\circ$ heruntersetzt. Es scheidet sich in kleinen, gelben, sehr klaren, triklinen Krystallen ab, die an der Luft in das Hydrat mit $14 \text{H}_2\text{O}$ übergehen. $0,5919 : 1 : 0,4832$, $\alpha = 98^\circ 44'$, $\beta = 95^\circ 10'$, $\gamma = 80^\circ$. — Bei der Analyse umgeht man die Schwierigkeit, die Molybdänsäure in Ggw. von Ag wägbar zu machen, dadurch, daß man die Substanz zunächst mit trockenem Chlornatrium fein pulvert. Man erhält dann aus der salpetersauren Lsg. abfiltrierbares Silberchlorür und verfährt hierauf wie gewöhnlich, indem man die Molybdänsäure in der Hitze mit Chlorwasserstoffgas verflüchtigt. Entfernt man nicht zunächst das Ag, so wird die M. teigig und HCl kann nicht einwirken. (Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 292—99. Oktober-November 1907.) HAZARD.

G. Wyroubow, *Über die Silicowolframate des Indiums*. Vf. bestätigt durch seine Unterss., daß das Indium ein eine Sonderstellung einnehmendes Sesquioxid bildet. Das Metall wurde in HNO_3 gelöst, die theoretisch erforderliche Menge reine Silicowolframsäure zugesetzt, die Lsg. auf dem Wasserbade abgeraucht, der Rückstand mit W. aufgenommen u. bei 15° über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Es entstanden sehr klare, leicht verwitternde, vollkommen isotrope, regelmäßige Oktaeder von $3(12 \text{WO}_3, \text{SiO}_2), 2 \text{In}_2\text{O}_3, 93 \text{H}_2\text{O}$. Fügt man zur neutralen Lsg. etwas Salpetersäure und raucht bei $25\text{--}40^\circ$ ab, so erhält man schlecht entwickelte Krystalle von $3(12 \text{WO}_3, \text{SiO}_2), 2 \text{In}_2\text{O}_3, 63 \text{H}_2\text{O}$, das kein Analogon hat. Dasselbe ist triklin und gibt etwa $0,6025 : 1 : 0,7864$, $\alpha = 90^\circ 12'$, $\beta = 85^\circ 10'$, $\gamma = 106^\circ 3'$. Aus der sehr sauren Mutterlauge dieses Salzes erhält man an der Luft manchmal große Krystalle von $3(12 \text{WO}_3, \text{SiO}_2), 2 \text{In}_2\text{O}_3, 12 \text{WO}_3, \text{SiO}_2, 2 \text{H}_2\text{O}, 80 \text{H}_2\text{O}$. Dasselbe hat unter den Sesquioxiden kein Analogon, ist aber RECOURAS Chrom- u. Eisenschwefelsäuren, $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ u. $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$, sehr ähnlich. Es ist monoklin ($0,9552 : 1 : 0,65435$) u. schlecht meßbar. (Vgl. Bull. Soc. franç. Minéral. 19. 219; 28. 201; C. 98. II. 90; 1905. II. 1824.) (Bull. Soc. franç. Minéral 30. 277—82. Oktober-November. 1907.) HAZARD.

G. Griner und G. Urbain, *Über das Bauxium von Bayer*. Vff. haben das Bogenspektrum des von BAYER im französischen Bauxit aufgefundenen, angeblich neuen Elementes (Chem.-Ztg. 18. 671; C. 94. I. 1143) studiert u. gefunden, daß das Bauxium ein Gemisch von Vanadium u. Wolfram ist, verunreinigt durch Spuren von Mo, Cu, Bi, Pb, Ca u. Na. Vff. führen den Irrtum BAYERS darauf zurück, daß BAYER von dem Wert des Ammoniumvanadats als Mittel zur Abscheidung des V aus seinen Lsgg. u. von der Unlöslichkeit der Wolframsäure zu sehr überzeugt war und sich dann, in dem Glauben, das V u. W. aus der Fl. entfernt zu haben, von der Farbe der letzteren täuschen ließ. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1158—63. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

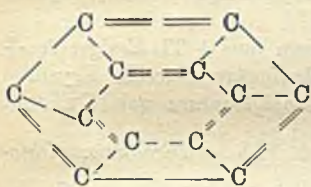
W. Guertler, *Bemerkungen zu dem Gesetz von Matthiessen, betreffend den Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit der Metallegierungen*. I. (Cf. Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 397; 54. 58; C. 1907. I. 326; II. 383.) Nach MATTHIESSEN verhält sich die nach der Mischungsregel berechnete Leitfähigkeit einer Legierung zur beobachteten wie der ebenso berechnete Temperaturkoeffizient zum beobachteten. Gegen dieses Gesetz, das der Vf. bei seinen Unterss. im großen ganzen bestätigt

fand, hatte BARUS 1888 Widerspruch geltend gemacht. BARUS hatte selbst für niedrigprozentige Legierungen ein Gesetz aufgestellt, das ebenfalls mit den Beobachtungen im Einklang ist. Beide Gesetze sind sich nach gewissen Umformungen sehr ähnlich. Die Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. Der Vf. schließt, daß in den von BARUS gegebenen Gesetzmäßigkeiten, die er als einfachere Näherungsgleichungen bezeichnet, kein Widerspruch gegen MATTHIESSENS Resultate vorliegen, sondern eine Bestätigung derselben. Es empfiehlt sich, den Temperaturkoeffizienten etwas anders zu definieren, als jene beiden Forscher es getan haben.

Man muß bei den Metallegierungen wohl zwischen den Fällen unterscheiden, wo Mischkristalle auftreten, und denen, wo diese fehlen. Die vier von BARUS als Ausgangsmetall gewählten Metalle sind hervorragende Mischkristallbildner. Und nur für solche gelten BARUS' Formeln. Die Gesetzmäßigkeit von MATTHIESSEN ist allgemein gültiger und exakter. (Physikal. Ztschr. 9. 29—36. 1/1. 1908. [Sept. 1907.] Wetzlar.) W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

H. Stanley Redgrove, *Bemerkung über die Konstitution des Kohlenstoffmoleküls vom Standpunkt der Thermochemie*. DEWAR hatte in seiner Veröffentlichung über flüssige Luft und Holzkohle (vgl. S. 706) die Vermutung ausgesprochen, daß



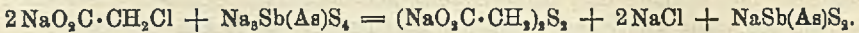
in der Holzkohle die Konstitution des Mol. auf die Ebene projiziert wie nebenstehend gebaut sei, Vf. untersucht die Frage, ob diese Formel mit den thermochemischen Daten vereinbar sei, findet aber beträchtliche Differenzen. Die Formel ist abgeleitet von der KÉKULÉschen u. der Tatsache, daß durch Oxydation der Kohle Mellitsäure entsteht. Der Fehler wird geringer, wenn man annimmt, daß nur zwei Kohlenstoffringe kondensiert sind, und die Verbrennungswärme gleich zwei Benzolringen = 63 setzt.

Aber auch dann stimmen die berechneten Werte mit den von THOMSEN gefundenen nicht, ebensowenig, wenn man andere Formulierungen (CLAUS, LADENBURG) zugrunde legt. (Chem. News 97. 37. 24/1. London. Polytechnic. Regent Street.) MEUSSER.

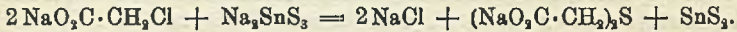
G. Ciamician, *Chemie im Raume*. Gegenüber der Reklamation von PATERNÒ (S. 615) weist Vf. darauf hin, daß er in seinem Aufsatz über die „Probleme der organischen Chemie“ gar keine Geschichte der Stereochemie habe geben wollen, u. daß er daher den Namen PATERNÒs, dessen Arbeiten er durchaus kennt, nicht erst habe anzuführen brauchen. So wird es ja, wenn man im allgemeinen von dem periodischen System spricht, genügen, die Namen von LOTHAR MEYER und MENDELEJEFF anzuführen ohne diejenigen ihrer vielen Vorgänger. Deshalb glaubt Vf. auch PATERNÒ kein Unrecht zugefügt zu haben, wenn er in seinem Aufsatz (l. c.) geschrieben, daß der Begriff des tetraedrischen Kohlenstoffatoms von LE BEL und VAN'T HOFF entwickelt worden ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 3—4. 5/1.) ROTH-Cöthen.

Bror Holmberg, *Über Antimon- und Zinnthioglykolsäuren*. Der Vf. hat chloressigsäures Natrium mit Sulfosalzen des Sb, As und Sn umgesetzt, statt der erwarteten Mercaptidsäuren aber nur Spaltungsprodukte derselben erhalten. Seine Resultate faßt er so zusammen: *Sulfantimoniat*, $\text{Na}_2\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$, gibt mit chlor- XII. 1.

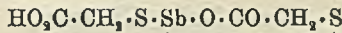
essigsaurom Natrium Metasulfantimonit u. Salz der Dithioglykolsäure. In derselben Weise reagiert *Sulfarsenat*, Na_3AsS_4 :



Natriummetasulfantimonit wird wegen seiner Unlöslichkeit der weiteren Einw. des Chloracetats entzogen und beim Waschen mit viel reinem W. in lösliche Sulfantimonite u. Sb_2S_3 hydrolysiert. *Methyljodid* u. *Äthylbromid* geben mit *Natriumsulfantimoniat* die entsprechenden Disulfide. Das fünfwertige Sb verhält sich also organischen Sulhydraten gegenüber wie dreiwertiges Au; es wird reduziert unter Oxydation des organischen Restes zu Disulfid. — *Sulfantimonit*, $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{K}_2\text{S}$ -Lsg., gibt mit *chloressigsaurom Natrium Metasulfantimonit* u. Salz der Thiodiglykolsäure, *Sulfostannat*, Na_2SnS_3 , gibt Zinnsulfid und Salz der Thiodiglykolsäure:



Eine *Antimontrithioglykolsäure*, $(\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{S})_3\text{Sb}$, scheint nicht darstellbar zu sein. *Antimontrichlorid* gibt mit *Thioglykolsäure* die Verb.:



von KLASON und CARLSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 737; C. 1906. I. 1089) oder RAMBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1356; C. 1906. I. 1871). *Zinnchlorid* gibt mit Thioglykolsäure *Dichlorzinndithioglykolsäure*, $(\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnCl}_2$, die von Wasser zu *Dihydroxyzinndithioglykolsäure*, $(\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{OH})_2$, hydrolysiert wird.

Dithioglykolsäure (Disulfidessigsäure); weiße Blättchen (aus 1 Tl. Essigester + 9 Tln. Bzl.), F. 108—109°. — *Thiodiglykolsäure (Sulfidessigsäure)*; weiße Krystalle (aus Essigester + Bzl.), F. 128—129°. — *Antimonthioglykolsäure* von KLASON,

$\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{Sb} \begin{matrix} \text{O}\cdot\text{CO} \\ \text{S}\cdot\text{CH}_2 \end{matrix}$, gelbliche, dicke Prismen (aus h. W.). — *Dichlorzinndithio-*

glykolsäure; aus SnCl_4 und Thioglykolsäure in Ä. oder CCl_4 ; weiße, weiche, an der Luft zerfließliche Krystalle, unzers. l. in W., zerfällt aber beim Verdünnen in HCl und Dihydroxyzinndithioglykolsäure; gibt mit absol. A. den Ester $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{S})_2\cdot\text{SnCl}_2$; er entsteht auch aus SnCl_4 u. Thioglykolsäureester; weiße Prismen, F. 157 bis 158°; zwl. in k. A. — *Dihydroxyzinndithioglykolsäure*, entsteht aus einer durch Sättigen von Natriumstannatlg. mit H_2S hergestellten Sulfostannatlg. und chloressigsaurom Natrium, die Darst. erfolgt am besten durch Zers. der Dichlorzinndithioglykolsäure mit viel W. Grobkrystallinisches Pulver, swl. in W., ll. in konz. HCl unter teilweiser Zers. in Thioglykolsäure und SnCl_4 und B. von Dichlorzinndithioglykolsäure; wird beim Erwärmen mit verd. HCl in SnCl_4 und Thioglykolsäure, durch kleine Mengen freies Alkali in Thioglykolsäure und Zinnsäure zers. Von H_2S wird das Sn vollständig als Sulfid gefällt; verliert bei 120° Spuren von W. — $(\text{NaO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; wasserhelle Krystalle, die beim Aufbewahren undurchsichtig werden; zers. sich beim Erwärmen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 385—92. 18/1. 1908. [27/11. 1907.] Lund. Univ.-Lab.)

BLOCH.

A. Reyhler, *Beiträge zur Kenntnis der Eigenschaften des Formaldehyds*. 13 g W., 2 ccm n. KOH u. 10 g *Trioxymethylen* liefern bei 3 Min. langem Erhitzen auf 80—83° eine ziemlich klare Fl., die sich beim Abkühlen auf 20° nicht sehr stark trübt; eine Titration der entsprechend verd., filtrierten Fl. nach SEYEWETZ ergab 99% des angewandten Formaldehyds. Reduziert man die Alkalimenge auf 0,5 ccm, so erhält man eine trübe Lsg., die beim Erkalten eine feste Substanz in reichlicher

Menge abscheidet. Ersetzt man das Alkali durch 2 ccm n. HCl u. erhitzt 6 Min. auf 90°, so erhält man eine nahezu vollständige Lsg. des Trioxymethylens; die verd. Fl. enthielt 95% des angewandten Formaldehyds. Weniger günstig ist das Resultat bei Verwendung von 2 ccm n. H₂SO₄. Verd. wss. Kalilauge oder HCl (0,013 Grammol. auf 100 g W.) können also zur *Herst. von ca. 40%ig. Formaldehyd* aus Trioxymethylen dienen.

Wird eine mehr oder weniger trübe Lsg. aus 15 g W., einer unzureichenden Menge n. KOH (oder einer Spur metallischem Na) u. 10 g Trioxymethylen mit 10 g Holzgeist versetzt, so entsteht unter nicht unbeträchtlicher Wärmeentw. eine klare Lsg. Ein Gemisch von 10 g Holzgeist, 0,5 ccm n. KOH u. 10 g Trioxymethylen liefert bei 55–60° eine vollkommen klare Lsg., in der man analytisch die Gesamtmenge des angewandten Aldehyds wiederfindet. Ersetzt man die geringe Alkalimenge durch 3–4 ccm n. HCl, so erhält man nach mehrere Minuten langem Erhitzen auf 60° nur eine trübe Lsg.; n. H₂SO₄ wirkt noch ungünstiger.

Löst man in einer gewissen Menge Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol etc. ein kleines Stückchen Na (0,25 g auf 100 g A.) u. versetzt die Lsg. mit der gewünschten Menge Trioxymethylen, so genügt kurzes Erhitzen auf 55°, um klare Lsgg. zu erzielen, in denen sich die angewandte Menge Formaldehyd nachweisen läßt. Auf diese Weise lassen sich Lsgg. mit 57% Formaldehyd u. mehr darstellen. Diese methyl- u. äthylalkoh. Lsgg. sind mit W., Eg., Chlf., Bzl., Phenol mischbar, mit geringer Trübung in viel Ä. l., in PAe. dagegen unl. Die amyalkoh. Lsgg. sind mit Ölen u. Fetten mischbar. — Diese alkoh. Lsgg. dürften ein im Gleichgewichtszustande befindliches Gemisch der Verbb. CH₂O·CH₂OH u. CH₂O·(CH₂O)_n·CH₂OH mit freiem Alkohol und Aldehyd und möglicherweise auch unverändertem Trioxymethylen vorstellen. — Der Methyl- und Äthylalkohol kann durch Amylalkohol, Glycerin, Menthol etc., u. das Na durch die entsprechende Menge Na-Methylat oder Na-Äthylat ersetzt werden.

Bei Abwesenheit von Natriumphenolat l. *Phenol* bei 80° ziemlich große Mengen von Trioxymethylen; beim Erkalten entsteht eine mehr oder weniger trübe Fl., die in W. wl., in Bzl. nahezu völlig l. ist. Löst man dagegen in dem Phenol zuerst ein kleines Stückchen Na u. trägt in die 70–80° h. Lsg. auf einmal eine nicht große Menge Trioxymethylen ein, so tritt neben der Lsg. eine Rk. unter Wärmeentw. auf, die bei 130° zu einem heftigen Sieden u. endlich zu einer festen, rosa oder gelb gefärbten M. von harzigem Aussehen führt. Läßt man aber auf Phenol in Ggw. von etwas Na-Phenolat eine äquimolekulare Menge Trioxymethylen 5–10 Min. lang bei 75–85° einwirken, so löst sich letzteres völlig zu einem gelblichen, mit W. in allen Verhältnissen mischbaren Öl, in dem wahrscheinlich ein Gemisch von Verbb. der Zus. C₆H₅O·CH₂OH u. C₆H₅O·(CH₂O)_n·CH₂OH vorliegt. Dieses *Phenoloxymethylen* ist l. in W., Eg. u. A., teilweise l. in Ä., swl. in Bzl.; die wss. Lsg. wird durch Eg. nicht gefällt, durch Mineralsäuren, je nach der zugesetzten Menge, vorübergehend getrübt bis dauernd gefällt. Die alkoh. Lsg. reagiert in der Hitze mit HCl heftig unter B. einer annähernd farblosen, harzigen M. Das Phenoloxymethylen verliert mit der Zeit seine völlige Löslichkeit in W.

Ein Gemisch von 50 g *p-Kresol*, 0,15 g Na u. 14,5 g Trioxymethylen liefert bei 8 Min. langem Erhitzen auf 80–85° eine homogene, in W. swl. M., die nach einigen Stunden in ein krystallinisches Gemisch von *Methyl-1-oxy-4-dimethylol-5,6-benzol*, F. gegen 130°, u. *p-Homosaligenin*, F. 105°, überzugehen beginnt. *o-Kresol* liefert langsam ein analoges krystallinisches Prod., *m-Kresol* dagegen keine Krystalle. — 9 g *β-Naphthol* reagieren auf eine Lsg. von 4 g Trioxymethylen in 4 g Holzgeist in Ggw. einer geringen Menge von Na-Methylat heftig bei 85–87° unter B. von *β-Dinaphtholmethan*, CH₂(C₁₀H₇OH)₂, farblose Nadeln aus Bzl., F. 190° unter Zers. *α-Naphthol* liefert unter den gleichen Bedingungen ein stark gefärbtes, in

wss. Kalilauge teilweise mit blauer Farbe l. Harz. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1189—95. 20/12. 1907; Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 17—18. Januar. 1908.)

DÜSTERBEHN.

A. Reyhler, Einwirkung des Monochlordimethyläthers auf die Alkaliphenolate. Zur Darst. des *Monochlordimethyläthers* leitet man in eine Lsg. von 31,25 g Trioxymethylen u. etwas Na in 32 g Holzgeist unter Kühlen HCl-Gas bis zur Sättigung ein u. rektifiziert das Reaktionsprod. Ausbeute mindestens 66%. Wird die methylalkoh. Lsg. zuvor mit 50—80 g Bzl. verdünnt, so verläuft die Einw. der HCl weniger stürmisch. Der Monochlordimethyläther wirkt sehr heftig auf die Schleimhäute ein. — Durch Verwendung anderer Alkohole als Lösungsmittel des Trioxymethylens gelangt man zu einer ganzen Reihe von Verb. $R \cdot O \cdot CH_2Cl$. — *Methylphenylformal*, $C_8H_{10}O_2$, aus Phenolnatrium u. etwas weniger als die theoretische Menge Monochlordimethyläther in alkoh. Lsg. unter Kühlen, Fl. von phenetolähnlichem Geruch, Kp. 189—190°, D¹⁵. 1,048; Ausbeute 70%. — *Methyl- α -naphthylformal*, $C_{11}H_{12}O_2$, aus Natriumnaphtholat in alkoh. Lsg. u. Monochlordimethyläther in Benzollsg., ölige Fl., Kp. 296° (korr.), D¹⁵. 1,071, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — *Methyl- β -naphthylformal*, aus β -Naphtholnatrium u. $CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl$ in alkoh. Lsg., ölige, schwach gelb gefärbte Fl., Kp. 301° (korr.), D¹⁵. 1,068. Diese 3 Formale sind unl. in W., l. in A., Ä., Eg. etc., beständig gegen Ätzalkalien, unbeständig in Ggw. von Mineralsäuren; im letzteren Falle entstehen verschieden gefärbte, unl. MM. — *Methylgaultherylformal*, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$, durch Einw. von 41 g $CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl$ auf eine Lsg. von 11,6 g Na u. 76 g Salicylsäuremethyl-ester in 500 g absol. A., farblose u. nahezu geruchlose Fl., Kp. 284° (korr.), Kp₃₀. 156°, D¹⁷. 1,162, scheidet in alkoh. oder essigsaurer Lsg. auf Zusatz von H_2SO_4 ein Harz ab. Das durch Verseifung entstehende K-Salz, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOK$, ist l. in W.; seine wss. Lsg. wird durch HCl unter Abscheidung von Salicylsäure zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1195—98. 20/12. 1907; Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 18—19. Januar. 1908.)

DÜSTERBEHN.

A. Reyhler, Einwirkung von Monochlormethyläther auf Phenylmagnesiumbromid. In seinem Verhalten gegen Mg und die Organomagnesiumverb. gleicht der Monochlordimethyläther dem Chlf. (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 737. 803. 1079; C. 1906. II. 1262. 1718; 1907. I. 455); er greift in Ggw. von Ä. das Mg nicht an und verhindert die Auflösung dieses Metalles durch CH_3J und C_2H_5Br , reagiert dagegen energisch mit Phenylmagnesiumbromid unter B. von *Methylbenzyläther*, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Mit *Bornylmagnesiumbromid* verläuft die Rk. in demselben Sinne, jedoch ist die Ausbeute an gemischtem Äther, $C_{10}H_{17} \cdot CH_3 \cdot O \cdot CH_3$, nicht sehr bedeutend. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1198—1200. 20/12. 1907; Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 19—20. Januar 1908.)

DÜSTERBEHN.

E. Jungfleisch u. M. Godchot, Neue Homologen der Diglykolsäure. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 70; C. 1907. II. 893.) *α -Methyl- α' -methyl-diglykolsäurediäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, aus α -Brombuttersäureäthylester und der Na-Verb. des Milchsäureäthylesters in Ggw. von Ä., Fl. von äth. Geruch, Kp₂₅. 130°, D¹⁶. 1,0774, unl. in W. *α -Äthyl- α' -methyl-diglykolsäure*, Nadeln aus Bzl., F. 69°, ll. in W., A. und Ä., wl. in k. Bzl. Das neutrale Na- und das saure Mg-Salz krystallisieren gut; beide sind ll. in W. Durch Erhitzen im Vakuum auf 140—150° geht die freie S. teilweise, durch Erhitzen mit Acetylchlorid völlig in ihr *Anhydrid*, $C_2H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O$, bewegliche Fl. von stechendem Geruch, Kp₂₀. 125—130°, D¹⁶. 1,1556, über. Alkoh. Ammoniak verwandelt den oben erwähnten Äthylester allmählich in das *Diamid*, $NH_2CO \cdot$

CH(C₂H₅)·O·CH(CH₃)·CONH₂, Nadeln, F. 140—142°. — *α,α*-Dimethyl-*α'*-methyl-diglykolsäureäthylester, C₂H₅·OOC·C(CH₃)₂·O·CH(CH₃)·COOC₂H₅, aus *α*-Bromisobuttersäureäthylester und der Na-Verb. des Milchsäureäthylesters, bewegliche Fl. von äth. Geruch, Kp₇₅. 130—135°, D¹⁶. 1,0507, unl. in W. Die korrespondierende freie S. konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Das in Nadeln krystallisierende neutrale Na-Salz ist ll. in W., unl. in A., das amorphe Zn-Salz zl. in W., bedeutend schwerer l. in A. *α,α*-Dimethyl-*α'*-methyl-diglykolsäureanhydrid, bewegliche Fl., Kp₃₀. 112—116°, D¹⁶. 1,1531. Diamid, farblose Blättchen, F. 150° unter vorherigem Erweichen.

α-Isopropyl-*α'*-methyl-diglykolsäureäthylester, C₂H₅·OOC·CH[CH(CH₃)₂]·O·CH(CH₃)·COOC₂H₅, aus *α*-Bromisovaleriansäureäthylester und der Na-Verb. des Milchsäureäthylesters, Fl., Kp₁₅. 137—140°, D¹⁶. 1,0398, unl. in W. Ausbeute gering wegen der gleichzeitigen B. von Acryl- und Dimethylacrylsäure. — *Dilactylsäure*, COOH·CH(CH₃)·O·CH(CH₃)·COOH, vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 979; C. 1907. II. 136. Mit Hilfe des Brucinsalzes konnten Vff. diese S. in 2 krystallinische aktive SS. spalten. Das Brucinsalz der d-Säure ist schwerer l., als dasjenige der l-Säure. Die Mg-Salze der 3 SS. krystallisieren gut. Die Drehungsvermögen der d- u. l-Säure sind relativ beträchtlich, sie unterscheiden sich von denjenigen ihrer Brucinsalze um 15°. Aus dem rac.-*α*-Brompropionsäureäthylester und der Na-Verb. des d-Milchsäureäthylesters erhielten Vff. einen aktiven *Dilactylsäureester* vom [α]_D = -40°, dessen S. krystallisiert und ein Na-Salz vom [α]_D = -20° bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 26—29. [6/1.*]) DÜSTERBEHN.

Julius Rath, *Über die hydrolytische Spaltung acetylierter Oxy-carbonsäuren*. Die vorliegende Arbeit bringt die in einer früheren Veröffentlichung von ANSCHÜTZ u. BERTRAM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3971. 3976; C. 1904. II. 1605) in Aussicht gestellten genaueren Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeit acetylierter Oxy-carbonsäuren, und zwar für *Acetylmilchsäure*, *Acetylglykolsäure*, *Acetyläpfelsäure*, *Acetylmandelsäure*, *Acetylcitronensäure*, *Acetylsalicylsäure* u. *Diacetylweinsäure*. Bezüglich der genauen Wiedergabe der Resultate in Tabellen u. Kurven sowie der Versuchsbedingungen muß auf das Original verwiesen werden. Die Temperatur ist immer 100°. Die hier wiedergegebenen Werte für $K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ sind Mittelwerte.

Acetylmilchsäure. Dicker Sirup. Kp₁₅. 134°. Erstarrt zu einer harten, weißen Krystallmasse. Feinkrystallinisches Pulver aus Chlf. + PAe. $K = 0,05011$ (1 Mol. in 9 l W.), 0,03687 (1 Mol. in 18 l W.), 0,02548 (1 Mol. in 54 l W.). *Acetylglykolsäure*. $K = 0,06483$ (1 Mol. in 9 l W.), 0,0593 (1 Mol. in 18 l W.), 0,04001 (1 Mol. in 54 l W.). *Diacetylweinsäure*. Durch Kochen von Weinsäure mit Acetylchlorid entsteht Diacetylweinsäureanhydrid (Nadeln aus Chlf., F. 130°), das sich in W. unter B. von Diacetylweinsäure löst. $K = 0,16149$ (1 Mol. in 9 l W.), 0,13379 (1 Mol. in 18 l W.), 0,11128 (1 Mol. in 54 l W.). *Acetyläpfelsäure*. Das Anhydrid bildet Nadeln aus Ä., F. 53°. $K = 0,10467$ (1 Mol. in 9 l W.), 0,09604 (1 Mol. in 18 l W.), 0,09209 (1 Mol. in 54 l W.). *Acetylsalicylsäure*. $K = 0,17842$ (1 Mol. in 9 l W.), 0,14701 (1 Mol. in 18 l W.), 0,16976 (1 Mol. in 54 l W.). *Acetylmandelsäure*. $K = 0,04423$ (1 Mol. in 9 l W.), 0,03901 (1 Mol. in 18 l W.), 0,02548 (1 Mol. in 54 l W.). *Acetylcitronensäure*. K etwa 6. Zur Erzielung eines langsameren Reaktionsverlaufes wurden hier Verss. bei 50° angestellt. $K = 0,12414$ (1 Mol. in 9 l W.), 0,15998 (1 Mol. in 18 l W.), 0,27512 (1 Mol. in 54 l W.).

Aus dem Umstande, daß der Verlauf der Spaltung in allen Fällen der Gleichung für die unimolekulare Rk. gehorcht, muß man zunächst schließen, daß die Menge

des Katalysators, die Anzahl der katalytisch wirksamen Wasserstoffionen, durch den ganzen Verlauf der Rkk. hindurch praktisch konstant bleibt, mit anderen Worten, daß die elektrolytische Dissoziation der acetylierten S. gleich der Summe der Dissoziationen der Essigsäure u. Oxycarbonsäure ist. Es wurde ferner nachgewiesen, daß der beschleunigende Einfluß der abgespaltenen Essigsäure nur geringfügig u. hauptsächlich in den ersten Stadien der Rkk. hervortretend ist. Schließlich wurde noch der Einfluß von Neutralsalzen untersucht, u. zwar bei der *Acetylmilchsäure*. Bei Zusatz von milchsaurem Kalium zeigt sich anfangs Beschleunigung, später Verlangsamung der Rkk. Der Einfluß der Temperatur ergab sich bei der *Diacetylweinsäure* folgendermaßen:

Temperatur:	50°	60°	70°	80°	90°	100°
K	0,005	0,00881	0,01843	0,03296	0,06027	0,11128.

Der Einfluß der Temperatur auf die Spaltungsgeschwindigkeit läßt sich durch die übliche Exponentialgleichung ausdrücken, die Höhe des Temperaturkoeffizienten ist die normale. Über den Einfluß der chemischen Konstitution der S. auf die Geschwindigkeit ihrer Spaltung läßt sich aus den Ergebnissen nichts bestimmtes folgern, doch zeigt die einzige untersuchte tertiäre Oxysäure ein deutlich anomales Verhalten. (LIEBIGS Ann. 358. 98—125. 6/12. [7/10.] 1907. Bonn. Chem. Inst. der Univ.)

POSNER.

H. Cantoni u. Frau Jolkowsky, *Über die Zersetzung des Calcium- u. Bariumtartrats durch die Alkalichloride*. (Forts. der Arbeit von CANTONI u. ZACHODER, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 747; C. 1905. II. 455.) Studiert wurde die Einw. wss. KCl-, NH₄Cl- u. NaCl-Lsgg. auf Ca- und Ba-Tartrat bei verschiedener Temperatur, Zeit und Konzentration. Die Ergebnisse waren folgende: I. Einfluß der Temperatur. Zeit: 6 Stunden, Konzentration der Lsgg.: 7%. Zers. wurden durch 100 ccm Lösung:

Temperatur:	Calciumtartrat			Bariumtartrat		
	KCl	NH ₄ Cl	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	NaCl
16°	0,1506	0,1670	0,1639	0,0823	0,1050	0,0887
30°	0,2031	0,2417	0,2275	0,1017	0,1370	0,1151
55°	0,2154	0,3712	0,3579	0,1230	0,1590	0,1348
70°	0,2546	0,5080	0,4148	0,1500	0,2030	0,1781
85°	0,4264	0,6699	0,6305	0,1828	0,2360	0,2168

II. Einfluß der Zeit. Temperatur: 16°, Konzentration der Lsgg. beim Ca-Tartrat: 7%, beim Ba-Tartrat: 0,5%. Zers. wurden durch 100 ccm Lösung:

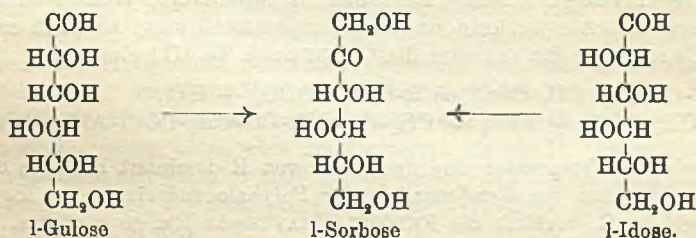
Stunden:	Calciumtartrat			Stunden:	Bariumtartrat		
	KCl	NH ₄ Cl	NaCl		KCl	NH ₄ Cl	NaCl
1	0,0935	0,1153	0,0994	3	0,0336	0,0423	0,0384
2	0,1434	0,1555	0,1511	6	0,0398	0,0441	0,0409
3	0,1453	0,1588	0,1544	7	0,0416	0,0454	0,0421
4	0,1504	0,1646	0,1600	10	0,0418	0,0468	0,0429
6	0,1506	0,1674	0,1639	12	0,0417	0,0435	0,0445
9	0,1504	0,1676	0,1637	21	0,0416	0,0484	0,0446

III. Einfluß der Konzentration. Temperatur: 16°, Zeit: 6 Stunden. Zersetzt wurden durch 100 ccm Lösung:

Konzentration in %	Calciumtartrat			Bariumtartrat		
	KCl	NH ₄ Cl	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	NaCl
0,5	0,0643	0,0701	0,0680	0,0398	0,0441	0,0410
1	0,0822	0,0861	0,0840	0,0466	0,0589	0,0514
1,5	0,0864	0,0970	0,0982	0,0570	0,0710	0,0620
3	0,1180	0,1281	0,1305	0,0723	0,0892	0,0826
7	0,1507	0,1674	0,1639	0,0813	0,1046	0,0888
10	0,1753	0,1897	0,1860	0,1199	0,1342	0,1260
15	0,1948	0,2196	0,2030	0,1435	0,1585	0,1440
20	0,2110	0,2305	0,2163	0,1466	0,1663	0,1573

Der Einfluß der Zeit und Konzentration auf die Zers. des Calciumtartrats, so wie derjenige der Temperatur auf die Zersetzung des Bariumtartrats ist außerdem graphisch dargestellt worden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1181—89. 20/12. 1907. Genf. Analyt. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

W. Alberda Van Ekenstein und J. J. Blanksma, *Umbildung von l-Gulose und l-Idose in l-Sorbose*. Aus Xylose erhält man durch Addition von Blausäure u. Verseifung des Additionsprod. ein Gemisch von l-Gulon- und l-Idonsäure, aus dem sich vor allem das Lacton der Gulonsäure abscheidet, während der zurückbleibende Sirup Idonsäure mit wenig Gulonsäure enthält. Bei Behandlung dieses Sirups mit der 4—5-fachen Menge 50%ig. H₂SO₄ und 2 Mol. Benzaldehyd entsteht Dibenzalidonsäure, aus A. farblose Krystalle, F. 215°, die sich mit verd. H₂SO₄ wieder zerlegen läßt, während die Gulonsäure kein Benzalderivat liefert und in der Lsg. zurückbleibt. Bei der Reduktion der beiden SS. mit Na-Amalgam entsteht l-Gulose und l-Idose, die bei Behandlung mit Ba(OH)₂ in der Wärme teilweise in l-Sorbose verwandelt werden, sehr leicht krystallisierend, F. 165°. $\alpha_D = +42,9^\circ$ in 1%ig. wss. Lsg. Mit HCl und Resorcin entsteht Rotfärbung, woraus auf die Ketonnatur der l-Sorbose geschlossen wird:



(Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 1—4. Jan. 1908. [Juni 1907.] Amsterdam.) LEIMBACH.

Carl G. Schwalbe, *Kolloidphänomene des Zellstoffes*. 1. Aufnahme von Chlor durch Sulfitzellstoff. Ungebleichter Sulfitzellstoff nimmt beim Vermahlen mit halogensalzhaltigem Leitungswasser Chlor auf; 20 l W. 3 Stunden im Holländer mit 500 g Zellstoff vermahlen, zeigte mit AgNO₃ keine Cl-Rk. mehr. Der Gesamtchlorgehalt des Zellstoffes zeigte eine Zunahme von 0,012 auf 0,032%, ohne daß der Aschengehalt vermehrt war. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 217. Januar. Darmstadt.) GROSCHUFF.

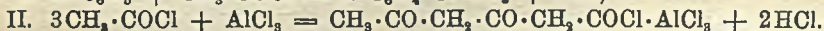
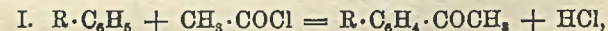
J. Boeseken, *Über die schrittweise Ersetzung der Chloratome des Tetrachlorkohlenstoffs durch aromatische Gruppen*. (Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Crafts'schen Reaktion.) 8. Mitteilung. In seinen früheren Arbeiten über die Einw. von

Bzl. und seinen Homologen auf einen Überschub von CCl_4 in Ggw. von AlCl_3 , konnte Vf. im Reaktionsprod. keine Spur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ auffinden (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 1. 209; C. 1905. I. 1248; II. 227). Bei Verwendung von *Dichlor-* u. *Dibrombenzol* ist es nun gelungen, zwar nicht die *Trichloride* $\text{X}_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CCl}_3$ zu isolieren, wohl aber ihre B. durch ihre Umformung in die Halogenbenzolsäuren zu beweisen; daraus ergibt sich, daß die Cl-Atome im *Tetrachlorkohlenstoff*, CCl_4 , der Reihe nach substituiert werden, daß aber das Prod. der ersten Substitution wenig beständig ist, wie das nach unseren bisherigen Erfahrungen auch zu erwarten war. Die Reindarst. der drei Dichlorbenzole bietet immer Schwierigkeiten. Bei der Reduktion des *o*-Chlornitrobenzols mit Sn u. HCl entsteht neben *o*-Dichlorbenzol ein wenig *Dichloranilin*, $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ (1,2,4), F. 63°, *o*-Bromnitrobenzol liefert ebenso *Chlorbromanilin*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrClNH}_2$ (wahrscheinlich 1,2,4), F. 66°, dessen Acetylverb. bei 148° schm., mit Sn und HBr aber *Dibromanilin*, $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ (1,2,4), F. 81°. Das *m*-Dichlorbenzol wurde aus *m*-Nitroanilin, das *p*-Dichlorbenzol aus *p*-Chlornitrobenzol oder aus Chlorbenzol durch direkte Chlorierung erhalten. Die *p*-Verb. schm. bei 171–174°. Das *p*-Dibrombenzol wurde aus Brombenzol durch Bromierung gewonnen.

Läßt man eine CCl_4 -Lsg. von 20 g Dichlor(brom)benzol zu 20 g AlCl_3 in einem Überschub CCl_4 tropfen, zers. man das Prod. mit W., nachdem die HCl-Entw. aufgehört hat, und oxydiert den öligen Rückstand der CCl_4 -Lsg. durch Erhitzen mit einem Gemisch von H_2SO_4 und Eg., so erhält man einige Centigramm *o*-Dichlorbenzoesäure, $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{COOH}$ (1,3,4), F. 203°, bezw. *m*-(1,2,4), F. 161°, und *p*-Dichlorbenzoesäure (1,2,5), F. 157°, und *p*-Dibrombenzoesäure, $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{COOH}$ (1,2,5), F. 154°, und in ausgezeichneter Ausbeute die drei *symm.* *Tetrachlorbenzophenone*, $(\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{CO}$ 2,5,2'5', F. 128°; 2,4,2'4', F. 78°; 3,4,3'4', F. 142°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 5–9. Jan. Groningen. 2. Lab. chim. de l'Univ.)

LEIMBACH.

J. Boeseken, *Über die Kondensation der Dihalogenderivate des Benzols mit Acetyl- und Benzoylchlorid unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids.* (Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Craftschen Reaktion.) 9. Mitteilung. Wenn man irgend ein Benzolderivat mit Acetylchlorid und AlCl_3 zusammenbringt, so kann an sich die FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. (I.) oder die COMBESSche Rk. (II.) eintreten:



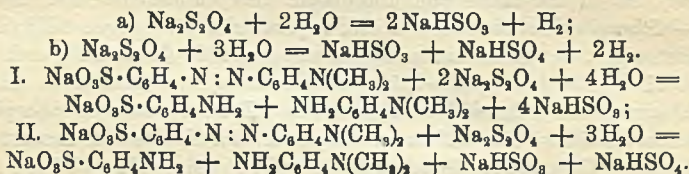
Je nach der Temperatur und der Natur von R dominiert bald die eine, bald die andere Rk. Bei der Kondensation der Polyhalogenderivate des Benzols mit Acetylchlorid z. B. verläuft die FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. so langsam, daß man selbst bei Verwendung eines starken Überschusses Acetylchlorid u. AlCl_3 nur eine Spur eines Ketons $\text{X}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$ gewinnen kann. Nur *o*- und *m*-Dichlorbenzol machen hierin eine Ausnahme. Oxydiert man das Kondensationsprod. mit KMnO_4 , so erhält man aus *o*-Dichlorbenzol ca. 2% *Dichlorbenzoesäure*, $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{COOH}$ (1,3,4), F. 203°, und aus der *m*-Verb. ca. 0,4% $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{COOH}$ (1,2,4), F. 161°. Daß die FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. in der Tat durch die COMBESSche Rk. gehindert wird, geht daraus hervor, daß Benzoylchlorid, das unter 170° mit AlCl_3 keine Veränderung erleidet, in sehr zufriedenstellender Ausbeute mit *o*- und *m*-Dichlorbenzol Halogenbenzophenone liefert.

o-Dibrombenzol wurde aus $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2\cdot\text{Br}$ (1,2), dieses durch Nitrierung von Brombenzol bei 50° erhalten. *m*-Dibrombenzol wurde aus $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2\cdot\text{Br}$ (1,3), dieses durch Bromierung von Nitrobenzol bei 130° in Ggw. von Fe-Drehspänen, besser als in Ggw. von AlBr_3 , erhalten. *p*-Dibrombenzol wurde durch Bromierung von Monobrombenzol in Ggw. von wenig AlCl_3 erhalten. *Dichlorbenzophenon* (2,4), F. 52°, u. (3,4), F. 102°,

wurden mit 80—90% Ausbeute aus Dichlorbenzol und $C_6H_5 \cdot COCl$ in Ggw. von $AlCl_3$ bei 110—140° gewonnen, *Dibrombenzophenon(2,4)*, F. 47°, mit ca. 40% Ausbeute und (3,4), F. 119°, mit ca. 60% Ausbeute entsprechend bei 170°. *p*-Dichlor-(brom)benzol reagiert erst bei 200° unter HCl-Entw. und B. eines schwarzen Teers. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 10—15. Jan. Groningen. 2. Lab. chim. de l'Univ.)

LEIMBACH.

Hartwig Franzen u. P. Stieldorf, *Über die Reduktion von Azokörpern durch Natriumhydrosulfit*. (Vgl. GRANDMOUGIN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 124; C. 1907. II. 1329.) Die Vff. prüften, ob bei der Reduktion von Azoverbb. aus 1 Mol. Hydrosulfit unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O 2 Mol. Disulfit (nach a) oder unter Aufnahme von 3 Mol. H_2O 1 Mol. Disulfit u. 1 Mol. Disulfat (nach b) entstehen, d. h. ob die Rk. z. B. mit Helianthin nach I. oder nach II. verläuft:



Sie schlugen zwei Wege ein: 1. Sie bestimmten den Jodverbrauch einer $Na_2S_2O_4$ -Lsg. vor u. nach der Einw. eines Azokörpers. 1 Mol. $Na_2S_2O_4$ verbraucht zur Oxydation 6 Atome Jod, 1 Mol. $NaHSO_3$ 2 Atome Jod. Verläuft die Rk. nach Gleichung I., so muß die $Na_2S_2O_4$ -Lösung nach Einw. des Azokörpers $\frac{2}{3}$, nach Gleichung II. $\frac{1}{3}$ der vor der Einw. nötigen Menge Jod verbrauchen. Die mit Lsgg. von $Na_2S_2O_4$ in luftfreiem W. angestellten Verss. (Entfärbung der Na-Salze von *p*-Sulfanilsäureazo- α -naphthol, -azonaphtholdisulfosäure u. Helianthin) zeigen, daß die Rk. nach Gleichung I. verläuft. — 2. Es wurde die Menge der H_2SO_4 vor und nach der Einw. des Azokörpers bestimmt. Verläuft die Rk. nach I., so darf keine Vermehrung der H_2SO_4 eingetreten sein, verläuft sie nach II., so tritt eine der angewandten Menge Azokörper entsprechende Vermehrung ein. Die Vff. zerstörten in einem bestimmten Teil der Hydrosulfitlsg. durch Kochen mit verd. HCl im CO_2 -Strom sämtliches Hydrosulfit, Sulfit und Thiosulfat und fällten mit $BaCl_2$. Bei gleicher Behandlung derselben Menge Hydrosulfitlsg. nach Zugabe des Azokörpers (Helianthin, *p*-Sulfanilsäureazo- α -naphthol) zeigte sich, daß eine kleine Vermehrung der H_2SO_4 stattgefunden hatte, aber nicht entfernt die für II. theoretisch erforderliche. Es geht nach den Vff. also auch daraus hervor, daß die Rk. nach Gleichung I. verlaufen muß. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 467—71. 30/11. [14/11.] 1907. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

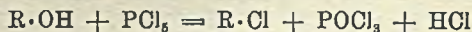
Emil Fischer, *Schmelzpunkt des Phenylhydrazins und einiger Osazone*. Den Schmelzpunkt des Phenylhydrazins hat Vf. vor 32 Jahren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 1006) im Capillarrohr zu +23 bis 23,5°, BERTHELOT (Ann. Chim. et Phys. [7] 4. 124) zu +17,5° und den des Hydrates zu +24,1° beobachtet. Durch Eintauchen des Thermometers in schmelzendes reines Phenylhydrazin fand Vf. nun +19,6°. Zur Reinigung hat der Vf. das käufliche Prod. bei 15—20 mm destilliert, viermal durch Abkühlung zu etwa 90% krystallisiert (den fl. gebliebenen Teil abgegossen), den Rückstand in $\frac{3}{4}$ seines Volumens reinem Ä. gelöst, in einer Kältemischung abgekühlt, die Krystalle scharf abgenutscht, mit sehr wenig k. Ä. nachgewaschen u. unter 0,5 mm Druck destilliert. Es zeigt so eine ganz schwach gelbe Färbung, einzelne Tropfen erscheinen farblos. Zur Reinigung für präparative Zwecke krystallisiert man die Base 1—2-mal aus etwa dem gleichen Volumen Ä. um gute

Kühlung mit Kältemischung), nutscht scharf ab, destilliert bei 10—20 mm und hebt es in zugeschmolzenen Glasgefäßen auf.

Osazone. Die meisten Osazone, besonders diejenigen der Zuckerarten, schm. unter Zers. und haben deshalb keinen konstanten Schmelzpunkt. Er ändert sich mit der Art des Erhitzens, der Weite des Schmelzpunktsröhrchens und der Dicke der Glaswand. Daher hat Vf. früher die FF. solcher Stoffe mit dem Zusatz „gegen“ angeführt. Folgende aus reinsten Materialien hergestellte u. auf verschiedenartige Weise umkrystallisierte Osazone zeigen, entgegen manchen Angaben anderer Autoren, zumeist etwa die früher angegebenen Schmelzpunkte: *Phenylglucosazon*, F. gegen 205° (208° korr.) unter Gasentw. und Dunkelfärbung; fährt man mit dem Erhitzen fort, bevor alles geschmolzen ist, so steigt das Thermometer, bevor die Schmelzung beendet ist, bis etwa 209° (213° korr.). — *Phenylgalaktosazon* (aus 50%igem A. krystallisiert), F. in der Nähe von 186° (korr. 188°) unter Gasentw. und Dunkelfärbung. — *Phenylmaltosazon*, aus h. W. krystallisiert, F. gegen 205° (korr. 208°). — *Phenylmaltosazon*, die Schmelzung beginnt gegen 200° (korr. 203°) und wird vollständig bei 210—212° (korr. 213—215°), wobei starke Zers. eintritt. — Ähnlich verhalten sich unter Zers. schmelzende Hydrazone. *Brentraubensäurephenylhydrason*; F. bei raschem Erhitzen bei 192° unter Gasentw., bei langsamem Erwärmen erheblich niedriger. — *Glyoxalphenylosazon*, F. 169—170° (korr. 171—172°). — Bei Substanzen, die unter Zers. schmelzen, ist es am besten, eine Kontrollbest. mit einem Vergleichspräparat genau unter denselben Bedingungen anzustellen.

Bei der Darst. der Osazone kann man an Stelle des Gemisches von salzsaurem Phenylhydrazin u. Natriumacetat eine Aufslg. von reinem Phenylhydrazin in der entsprechenden Menge verd. Essigsäure anwenden. Löst sich die Base nicht völlig klar in der zehnfachen Menge eines Gemisches von 9 Vol. H₂O u. 1 Vol. 50%iger Essigsäure, so ist sie durch Krystallisation aus Äther zu reinigen. Bei Anwendung von essigsäurem Phenylhydrazin ist es bisweilen vorteilhaft, der Fl. Kochsalz zuzufügen. Bei der Bereitung der in W. wl. Osazone wendet man bequemer das alte Gemisch von 2 Tln. reinem salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Tln. wasserhaltigem Natriumacetat an. Das salzsaure Phenylhydrazin ist so lange aus h. A. umzukrystallisieren, bis es ganz farblos geworden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 73—77. 18/1. 1908. [27/12. 1907.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

W. Autenrieth und Alfred Geyer, Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Phenolen und Fünffachchlorphosphor. Bekanntlich ist der Verlauf der Rk. zwischen Phenolen u. PCl₅ nicht so einfach, daß er immer durch die Gleichung:



ausgedrückt werden könnte.

Die Verss. der Vf. haben nun folgendes ergeben: Bringt man *Phenol*, eines der *Kresole* oder *β-Naphthol* (3 Mol.) mit PCl₅ (1 Mol.), das durch Erhitzen auf 140—160° getrocknet und von POCl₃ befreit ist, zur Rk., so entsteht unter Entw. von HCl als erstes faßbares Prod. ein *Phosphorigsäureesterdichlorid* (Phosphitdichlorid), Cl₂P(O·R)₂. Diese sind identisch mit den durch Anlagerung von Cl an die Phosphorigsäureester, P(OR)₃, darstellbaren Additionsprodd. (vgl. ANSCHÜTZ, EMERY, LIEBIGS Ann. 253. 105; C. 89. II. 649). Die Dichloride sind gelbliche bis bräunliche Öle, die schwer krystallisieren, sind bei Ausschluß von Feuchtigkeit relativ beständig und können ohne wesentliche Zers. auf 150° und höher erhitzt werden. Von 180—200° an spalten sie unter HCl-Entw. chlorierte Benzolkohlenwasserstoffe ab. Die Zersetzungstemperatur der Dichloride liegt erheblich höher (40—50°) als der Siedepunkt der aus ihnen abgespaltenen Halogenderivate. Mit W. zerfallen die Dichloride in HCl und die Phosphorigsäureester der betreffenden Phenole. Über

die Zers. der aus einwertigen Phenolen und PCl_5 entstehenden Verb. brachte eine Rk. mit Anilin Aufschluß. Läßt man z. B. Anilin (4 Mol.) in Bzl. auf das aus Phenol u. PCl_5 dargestellte Dichlorid einwirken, so scheidet sich salzsaures Anilin (2 Mol.) ab, während das *Monoanilinodiphenylphosphat*, $\text{OP}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, und Diphenylamin gel. bleiben. Den gleichen Verlauf nimmt die Rk. zwischen Anilin und dem aus Phosphorigsäurephenolestern und Cl erhaltenen Additionsprod. Hierdurch ist die Identität der auf verschiedenem Wege erhaltenen Phosphitdichloride bewiesen. — Phosphorsäurephenylester, $\text{OP}(\text{OR})_3$, geben mit Anilin weder in Bzl.-Lsg., noch beim Kochen mit der Base ohne Lösungsmittel eine Rk. Es kann daher die B. obigen Anilinderivates nicht auf eine etwaige Beimengung von Triphenylphosphat, entstanden durch Einw. der Luftfeuchtigkeit auf das Dichlorid, zurückgeführt werden. — Der Umstand, daß bei der Einw. von PCl_5 auf Phenole und Naphthole und bei anschließender Behandlung der Reaktionsprodd. mit W. oder Alkalien Phosphorsäureester erhalten werden, führt zu der Annahme, daß die Phosphitdichloride auch dann als Zwischenprodd. entstehen, wenn das Phenol oder Naphthol in einem anderen Verhältnis, als oben angegeben, mit PCl_5 in Rk. tritt.

Triphenylphosphitdichlorid, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3$, aus Phenol (3 Mol.) u. PCl_5 (1 Mol.) beim Erwärmen auf dem Wasserbade und nachfolgendem allmählichem Erhitzen auf 140° . Leicht bewegliches, gelbes bis gelbbraunes Öl, wird in einer Kältemischung dickflüssig und erstarrt dann bisweilen krystallinisch. Gibt beim Eingießen in Eiswasser Triphenylphosphat. — Es ist identisch mit dem von ANSCHÜTZ und EMERY (l. c.) aus Triphenylphosphit und Cl erhaltenen Additionsprodukt. — Das Dichlorid gibt mit Anilin (4 Mol.) in k. Bzl. neben salzsaurem Anilin das *Monoanilinodiphenylphosphat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NP}$; Blättchen aus verd. A. oder Aceton und wenig W., F. 129° ; fast unl. in W., ll. in h. A., Aceton, Bzl. u. Chf., l. in Ä. Diese Verb. ist identisch mit dem von WALLACH u. HEYNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 1235) dargestellten *Phosphanilsäurediphenyläther* und dem von MICHAELIS u. G. SCHULZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2937; 27. 2572; C. 94. I. 424; II. 679) beschriebenen *Anilin-N-phosphinsäurephenylester*. — Erhitzt man das Dichlorid auf höhere Temperatur, so gerät es bei 180° , besonders aber zwischen 200 — 210° (seine Zersetzungstemperatur) in lebhaftes Sieden; es beginnt hierbei eine regelmäßige Dest. von Chlorbenzol.

Tri-p-kresylphosphorigsäuredichlorid, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_3$, aus p-Kresol und PCl_5 analog dem Phenylderivat oder aus Tri-p-kresylphosphit und Cl in absol.-äth. Lsg. Gelbliches Öl, zers. sich bei 200 — 210° unter B. von p-Chlortoluol u. eines Dichlortoluols (?); gibt beim Eingießen in Eiswasser das *Tri-p-kresylphosphat*, $\text{OP}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_3$ (rhomische Tafeln aus A., F. 76°). — *Monoanilinodi-p-kresylphosphat*, $\text{OP}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2$, entsprechend dem Phenylderivat dargestellt. Krystalle, F. 125° . — Das nach MICHAELIS und KÄHNE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1051; C. 98. I. 1286) dargestellte *Tri-p-kresylphosphit* ist eine farblose Fl. vom Kp_{26} . 265 — 270° . — *Tri-m-kresylphosphitdichlorid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{PCl}_2$, aus m-Kresol und PCl_5 wie oben angegeben oder aus Tri-m-kresylphosphit (Kp_{17} . 248 — 256°) und Cl in absol.-äth. Lsg. dargestellt. Zers. sich bei 210° unter B. von m-Chlortoluol; gibt mit W. HCl und m-Trikresylphosphat. — *Monoanilinodi-m-kresylphosphat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NP}$. Prismatische Krystalle, F. 82° ; zll. in A., Ä., Bzl., Chlf., weniger l. in Pae. — *Tri-o-kresylphosphitdichlorid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{PCl}_2$, aus o-Kresol u. PCl_5 wie oben. Gelbbraunes Öl, zers. sich bei ca. 180° unter B. von o-Chlortoluol. — *Monoanilinodi-o-kresylphosphat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NP}$. Prismen aus Aceton + W., F. 126 — 127° . — *Tri-β-naphthylphosphitdichlorid*, aus β-Naphthol und PCl_5 bei 150° . Dicke, bräunliche Fl., zers. sich bei 310° unter B. von β-Chlornaphthalin, das auch aus einem Gemisch von Naphthol u. PCl_5 unter gleichen Bedingungen entsteht. — *Monoanilinodi-β-naphthylphosphat*, $\text{OP}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$, aus dem Dichlorid u. Anilin in Chlf. Prismen u. Nadeln

aus A., F. 193—195°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 146—58. 8/2. 1908. [30/12. 1907.]
Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

J. J. Blanksma, *Bromierung und Nitrierung metasubstituierter Phenole*. Zu den bereits früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas 21, 254; C. 1902. II. 518) mitgeteilten werden noch weitere Bromierungs- u. Nitrierungsergebnisse gefügt, die zeigen, daß die Substitution der m-Stellung zur OH-Gruppe des Phenols den Eintritt von Br- und NO₂-Gruppen in o- und p-Stellung nicht hindert. *5-Nitro-m-kresol*. B. aus 5-Nitro-m-toluidin durch Diazotieren und Erhitzen mit 10% ig. H₂SO₄ auf dem Wasserbad. Aus W. oder verd. A., F. 90°. — *Methyläther*. B. mittels Dimethylsulfat. Fast farblose Krystalle, F. 70°. — *Methyläther des 5-Nitroresorcins*. B. aus Methoxynitranilin (VERMEULEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 25, 27; C. 1906. I. 833). Bei 6-stdg. Erhitzen des Äthers mit 30% ig. HCl erhält man das *5-Nitroresorcin* selbst, Krystalle, F. 158°. Eine andere B. des Nitroresorcins geht vom symm. Dinitrophenol aus, reduziert dasselbe mit H₂S in alkoh. Lsg. zu *5-Nitro-3-aminophenol*, gelbe Krystalle, F. 165°, diazotiert und kocht dieses mit HCl. — *Monoäthyläther des 5-Nitroresorcins*. B. aus Äthoxynitranilin wie oben. F. 80°. — *3-Chlor-5-nitrophenolmethyläther*. B. aus 3-Amino-5-nitranisol nach SANDMEYER. Farblose Krystalle, F. 101°. Bei 6-stdg. Erhitzen mit 30% ig. HCl im geschlossenen Rohr auf 165° entsteht *3-Chlor-5-nitrophenol*, C₆H₄O₂NCl, sublimierbar, F. 147°. — *Methoxybromnitrobenzol-1,3,5*. B. analog wie bei der entsprechenden Cl-Verb. nach SANDMEYER. Farblose Krystalle, F. 88°. Bei der Verseifung mit HCl entsteht, gleichfalls durch Sublimation zu reinigen, *3-Brom-5-nitrophenol*, C₆H₄O₂NBr, hellgelbe Krystalle, F. 145°, mit Jodoformgeruch. — *3,5-Dichlorphenol*. B. aus 3,5-Dichloranilin. Farblose Krystalle, F. 68°, K_p 233°, ll. in A. — *Methyläther*, farblose Krystalle, F. 39°. — *3,5-Dibromphenol*. B. analog wie bei der entsprechenden Cl-Verb. Farblose Krystalle, F. 81°. — *Methyläther*, farblose Krystalle, F. 40°.

Die *Bromierung* dieser Phenole gelingt leicht durch Zusatz von Br-Wasser zu ihrer wss. Lsg. — *2,4,6-Tribrom-5-nitro-m-kresol*, C₇H₄O₂NBr₃. B. aus 5-Nitro-m-kresol. F. 152°. — *2,4,6-Tribrom-5-nitro-3-methoxyphenol*, C₇H₄O₄NBr₃. B. aus Methoxynitrophenol-3,5,1. F. 108°. — *2,4,6-Tribrom-5-nitro-3-äthoxyphenol*, C₈H₆O₄NBr₃. B. aus Äthoxynitrophenol-3,5,1. F. 98°. — *2,4,6-Tribrom-5-nitroresorcin*, C₆H₃O₄NBr₃. B. aus 5-Nitroresorcin. F. 152°. — *2,4,6-Tribrom-3-chlor-5-nitrophenol*. B. aus 3-Chlor-5-nitrophenol. F. 143°. — *2,3,4,6-Tetrabrom-5-nitrophenol*, C₆HO₂NBr₄. B. aus 3-Brom-5-nitrophenol. F. 160°. — *3,5-Dichlor-2,4,6-tribromphenol*. B. aus 3,5-Dichlorphenol. F. 183°. — *Pentabromphenol*, C₆HOBr₅. B. aus 3,5-Dibromphenol. F. 225°. — *Pentachlorphenol*, C₆HOCl₅. B. aus 3,5-Dichlorphenol bei der Behandlung mit reinem Cl-Wasser. Farblose Krystalle, F. 181°.

Für die *Nitrierung* der m-substituierten Phenole löst man 2 g Phenol in kleinen Portionen eiskalt in 6 cem HNO₃ (D. 1,52) und 6 cem konz. H₂SO₄, erwärmt die Lsg. einige Minuten vorsichtig auf 50° und läßt sie 3—4 Stdn. stehen. — *Tetra-nitro-m-kresol*, C₇H₄O₉N₄. B. aus 5-Nitro-m-kresol. Farblose Krystalle, F. 175°, ll. in W. u. A. zu gelber Lsg. Bei 7-stdg. Kochen mit W. entsteht unter Ersatz der 5-NO₂-Gruppe durch OH *Trinitroorcin*. — *Tetranitroresorcin*, C₆H₃O₁₀N₄. B. aus 5-Nitroresorcin. F. 152°. Bei 3-stdg. Kochen mit W. entsteht unter Ersatz der 5-NO₂-Gruppe durch OH *Trinitrochloroglucin*. *Tetranitroresorcinmonomethyläther*, C₇H₅O₁₀N₄. B. aus 5-Nitroresorcinmonomethyläther. F. 115°. Mit Ammoniak in alkoh. Lsg. entsteht *3,5-Diamino-2,4,6-trinitrophenol*, F. 270°. — *Tetranitroresorcinmonoäthyläther*. B. analog dem Methyläther. F. 110°. — *3-Chlor-2,4,5,6-Tetranitrophenol*, C₆HO₂N₄Cl. B. aus 3-Chlor-5-nitrophenol. F. 147°. Beim Kochen mit wss. Na₂CO₃-Lsg. entsteht *Trinitrochloroglucin*, beim Behandeln mit Ammoniak, bezw. Anilin *3,5-Diamino-2,4,6-trinitrophenol*, F. 270°, bezw. *3,5-Dianilido-2,4,6-trinitro-*

phenol, F. 205°. — *3-Brom-2,4,5,6-tetranitrophenol*, $C_6H_2O_6N_4Br$. B. aus 3-Brom-5-nitrophenol. F. 57°. Mit Na_2CO_3 , NH_3 u. Anilin reagiert es wie die entsprechende Cl-Verb. — *3,5-Dichlor-2,4,6-trinitrophenol*, $C_6H_2O_6N_3Cl_2$. B. aus 3,5-Dichlorphenol. F. 135°. Daneben entstehen sehr geringe Mengen goldgelber Krystalle, F. 245° (vielleicht Dichlordinitrochinon). — *3,5-Dibrom-2,4,6-trinitrophenol*, $C_6H_2O_6N_3Br_2$. B. aus 3,5-Dibromphenol. F. 173°. Die Halogenatome dieser und der entsprechenden Cl-Verb. sind sehr beweglich, und mit Na_2CO_3 , NH_3 und Anilin entstehen dieselben Verbb. wie oben. Die Nitrierungsprod. der m-substituierten Phenole sind zunächst farblose Krystalle, färben sich aber selbst mit wenig W. oder A. gelb. Man muß wiederum aus Chlf. oder CCl_4 umkrystallisieren. Sie gleichen sehr in ihren Eigenschaften der Pikrinsäure, schmecken bitter, reagieren sauer, sind explosiv, färben organische Gewebe gelb und greifen auch die Haut an.

Die Methyläther der m-substituierten Phenole lassen sich ebenso nitrieren wie die Phenole selbst. — *Trinitroresorcindimethyläther*, $C_7H_7O_9N_3$. B. aus 5-Nitroresorcindimethyläther. F. 193°. — *Methoxytrinitrotoluol*, $C_8H_7O_7N_3$. B. aus Methoxynitrotoluol-1,3,5. F. 139°. — *Methoxydichlorotrinitrobenzol-1,3,5,2,4,6*, $C_7H_5O_7N_3Cl_2$. B. aus Methoxydichlorbenzol-1,3,5 bei ca. 100°. Farblose Krystalle. — *Methoxydibromtrinitrobenzol-1,3,5,2,4,6*, $C_7H_5O_7N_3Br_2$. B. aus Methoxydibrombenzol-1,3,5 auf dem Wasserbad. Farblose Krystalle, F. 146°. Mit Methylamin entsteht aus beiden Verbb. in alkoh. Lsg. bei 165° während einer Stunde *1,3,5-Trimethylamino-2,4,6-trinitrobenzol*, gelbe Krystalle, F. 265°, aus dem mit HNO_3 (D. 1,52) *2,4,6-Trinitro-1,3,5-trimethylnitraminbenzol*, F. 203° unter Zers., entsteht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 25—41. Jan. 1908. [Sept. 1907.] Amsterdam.)

LEIMBACH.

J. J. Blanksma, *Nitrierung des symmetrischen m-Dibrom- und m-Dichlorbenzols*. *Symm. m-Dibromnitrobenzol*. B. aus p-Nitroanilin durch Einführung von 2 Br-Atomen u. Eliminierung der NH_2 -Gruppe. F. 106°. Beim Erhitzen mit HNO_3 - H_2SO_4 auf dem Wasserbade erhält man farblose Krystalle, F. 86°, des *Dibromdinitrobenzols-1,3,4,5*, $C_6H_4O_4N_2Br_2$. Die Konstitution des Dinitrokörpers ergibt sich daraus, daß beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr während 1 Stunde im Wasserbad *4,6-Dibrom-2-nitroanilin*, $C_6H_4O_2N_2Br_2$, gelbe Krystalle, F. 127°, entsteht, aus dem man durch Eliminierung der NH_2 -Gruppe das Dibromnitrobenzol-1,3,5, F. 106°, zurückgewinnt. Beim 2-stdg. Erhitzen des Dibromdinitrobenzols-1,3,4,5 mit Ätzalkali wird die Gruppe NO_2 ·4 durch OH ersetzt, u. es entstehen gelbe Krystalle des *4,6-Dibrom-2-nitrophenols*, F. 117°. Mit Na-Methylat in methylalkoh. Lsg. entsteht der entsprechende *Methyläther*, F. 76°. Mit Methylamin in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad erhält man in wenigen Minuten *4,6-Dibrom-2-nitromethylanilin*, F. 100°, ebenso mit Anilin in 2 Std. *4,6-Dibrom-2-nitrodiphenylamin*, $C_{11}H_9O_2N_2Br_2$, orangefarbene Krystalle, F. 80°. Fügt man eine wss. Lsg. von Na_2S zu der alkoh. Lösung des Dibromdinitrobenzols, so erhält man einen gelben, flockigen Nd. von *4,6,4',6'-Tetrabrom-2,2'-dinitrodiphenylsulfid*, $C_{11}H_4O_4N_2Br_4S$, nach Umkrystallisieren aus Aceton u. A. ein gelbes Pulver, das bei ca. 90° schm. Mit Na_2S_2 erhält man ebenso *4,6,4',6'-Tetrabrom-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid*, $C_{11}H_4O_4N_2Br_4S_2$. Aus einem Gemisch von Aceton und A. gelbe, glänzende Krystalle, F. 207°, swl. in sd. A., ll. in w. Aceton und Bzl. Aus dem *Disulfid* entsteht mit HNO_3 (D. 1,52) in einer Stunde auf dem Wasserbade *4,6-Dibrom-2-nitrosulfonsäure*.

Symm. m-Dichlornitrobenzol. B. analog wie bei der entsprechenden Dibromverb. Bei der Nitrierung entstehen farblose Krystalle, F. 98°, von *Dichlordinitrobenzol-1,3,4,5*. Ein über 280° schm. Körper, der sich in den Mutterlaugen in geringer Menge vorfand, könnte ein Dinitrotriaminbenzol sein. Aus dem *Dichlordinitrobenzol* erhält man mit alkoh. Ammoniak *4,6-Dichlor-2-nitroanilin*, F. 102°, mit Ätzalkali *4,6-Dichlor-2-nitrophenol*, F. 124°, mit Na-Methylat dessen *Methyläther*,

F. 44°, mit Methylamin das *4,6-Dichlor-2-nitromethylanilin*, $C_7H_6O_2N_2Cl_2$, orangefarbene Krystalle, F. 80°, mit Anilin das *4,6-Dichlor-2-nitrodiphenylamin*, $C_{13}H_8O_2N_2Cl_2$, gelbe Krystalle, F. 72°, mit Na_2S das *4,6,4',6'-Tetrachlor-2,2'-dinitrodiphenylsulfid*, F. 70–80° u. mit Na_2S_2 das entsprechende *Disulfid*, $C_{13}H_4O_4N_2Cl_4S_2$, gelbe Krystalle, F. 190°, wl. in A., ll. in Aceton oder Bzl. Mit HNO_3 (D. 1,52) entsteht aus diesem Disulfid die *4,6-Dichlor-2-nitrosulfosäure* mit gut krystallisierendem Na-Salz. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 42–48. Januar. 1908. [Sept. 1907.] Amsterdam.)

LEIMBACH.

J. J. Blanksma, *Über das Trinitrophenetol-2,3,4 und einige seiner Derivate.*

In Fortsetzung einer früheren Arbeit über *s. Dinitrophenetol* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 40; C. 1905. I. 1233) hatte Vf. versucht, diese Verb. durch Nitrierung des Acet-p-phenetidins, Eliminierung der Acetyl- und der NH_2 -Gruppe zu erhalten. Dabei entstand aber ein bisher unbekanntes *Dinitrophenetol*, das durch weitere Nitrierung dann auch ein neues *Trinitrophenetol* lieferte, mit dessen Unters. sich nun die vorliegende Arbeit befaßt.

Nach einem Verfahren, wie es schon ähnlich WENDER (Gaz. chim. ital. 19. 220) zur Darstellung von Dinitrophenetidin angewendet hatte, werden 2 g Acet-p-phenetidium mit 10 ccm HNO_3 (D. 1,52) in kleinen Mengen eiskalt verrührt und auf Eis gegossen. Die gelben Krystalle, F. 206°, der nitrierten Acetylverb. werden mit der 8fachen Menge konz. H_2SO_4 in 10 Minuten bei 100° oder mit der 6fachen Menge 25%ig. HCl in 4 Stunden verseift und liefern orangegelbe Flocken von *Dinitro-p-phenetidin*, F. 145°, das, in der bekannten Weise diazotiert und mit A. gekocht, *2,3-Dinitrophenetol*, $C_8H_8O_6N_2$, in schönen, hellgelben Blättchen, F. 101°, liefert. Die Stellung der beiden Nitrogruppen ergibt sich mit der B. von *2,3-Dinitrophenol*, F. 144°, beim 5-stdg. Erhitzen des Dinitrophenetols mit 30%ig. HCl im Rohr auf 150°. — Löst man 1 g 2,3-Dinitrophenetol in 10 ccm konz. HNO_3 (D. 1,52), fügt 10 ccm konz. H_2SO_4 hinzu und erwärmt einen Augenblick auf dem Wasserbad, so entsteht daraus *2,3,4-Trinitrophenetol*, $C_8H_7O_6N_3$, aus A. farblose Krystalle, F. 117°. In Übereinstimmung mit der angenommenen Formel läßt sich die Gruppe $NO_2 \cdot 3$ durch Einw. von NH_3 leicht gegen NH_2 austauschen, es entsteht *2,4-Dinitro-m-phenetidid*, $C_8H_8O_6N_2 = C_8H_7(OC_2H_5)(NH_2)(NO_2)_2 \cdot 1,3,2,4$, gelbe Krystalle, F. 130°; durch Diazotieren aber gewinnt man dann *2,4-Dinitrophenetol*, F. 86°, und daraus bei 2-stdg. Erwärmen mit alkob. Ammoniak auf 200° *2,4-Dinitranilin*, F. 186°.

Erhitzt man 2,3,4-Trinitrophenetol 2 Stunden mit überschüssigem alkob. Ammoniak auf 170°, so wird auch die OCH_3 -Gruppe durch NH_2 ersetzt, und man erhält *2,4-Dinitro-m-phenylendiamin*, F. 250°. Behandelt man das Trinitrophenetol mit 2 Mol. Methylamin, so erhält man *Methylaminodinitrophenetol*, $C_8H_{11}O_6N_3 = C_8H_9(OC_2H_5)(NO_2)_2(NHCH_3) \cdot 1,2,4,3$, in gelben Blättchen, F. 147°, aus A., aus diesem bei der Nitrierung mit starken SS. farblose Krystalle, F. 98°, von *Äthoxytrinitromethylnitraminobenzol*, $C_8H_9O_6N_3 = C_8H(OC_2H_5)(NO_2)_2(NNO_2CH_3) \cdot 1,2,4,6,3$. Aus Methylaminodinitrophenetol in einer Stunde oder aus Trinitrophenol direkt entsteht mit der berechneten Menge Methylamin in alkob. Lsg. bei 165° *Dimethylaminodinitrobenzol*, $C_8H_{10}O_4N_4 = C_8H_7(NHCH_3)_2(NO_2)_2 \cdot 1,3,2,4$, in gelben Krystallen, F. 170°, das leicht zu *Trinitro-m-phenylendimethylnitramin*, F. 203° unter Zers., nitriert wird. Mit Anilin entsteht aus dem Trinitrophenetol leicht *Anilindinitrophenetol*, $C_{14}H_{13}O_6N_3 = C_6H_5(OC_2H_5)(NO_2)_2(NHC_6H_5) \cdot 1,2,4,3$, in gelben Krystallen, F. 125°, mit Na-Äthylat in absol. alkob. Lsg. der *Diäthyläther des 2,4-Dinitroresorcins*, $C_{10}H_{11}O_6N_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2(NO_2)_2 \cdot 1,3,2,4$, farblose Krystalle, F. 57°, die im Dunkeln beständig, im Sonnenlicht sich rubinrot färben. Dieser Diäthyläther liefert beim 5-stdg. Erhitzen mit 30%ig. HCl im Rohr *2,4-Dinitroresorcin*, F. 142°, womit seine Konstitution bewiesen ist, bei der Nitrierung aber *Diäthoxytrinitrobenzol-1,3,2,4,6*, F. 121°. Mit Na-Methylat entsteht aus Trinitrophenetol in methylalkob. Lsg.

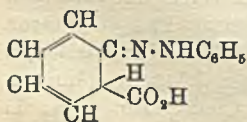
Äthoxymethoxydinitrobenzol, $C_9H_{10}O_6N_2 = C_6H_2(OC_2H_5)(OCH_3)(NO_2)_2 \cdot 1,3,2,4$, farblose Krystalle, F. 69°, die im Dunkeln beständig, im Sonnenlicht rotbraun werden. Die Nitrierung führt zur B. von *Methoxyäthoxytrinitrobenzol-1,3,2,4,6*, $C_9H_5O_8N_3$, F. 92°. Mit alkoh. Ammoniak entsteht aus dem Nitrierungsprod. wieder krystallinisches *Diaminotrinitrobenzol-1,3,2,4,6*, F. 280°, und mit Methylamin das *1,3,2,4,6-Dimethylaminotrinitrobenzol*, F. 240°. Beim 3-stdg. Erhitzen von Trinitrophenetol mit Soda in wss. Lsg. entstehen lichtbeständige, gelbe Krystalle, F. 118°, des *Monoäthyläthers des 2,4-Dinitroresorcins*, $C_8H_2(OC_2H_5)(OH)(NO_2)_2 \cdot 1,3,2,4$. (Rec. trav. Pays-Bas 27. 49—57. Januar 1908. [September 1907.] Amsterdam.) LEIMBACH.

I. K. u. M. A. Phelps u. R. W. Osborne, *Über die Esterifizierung der Benzoesäure*. (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 368. 24. 194; C. 1907. II. 224. 1401.) In dem früher für die Unters. der Bernsteinsäure konstruierten App. wird nunmehr auch die *Esterifizierung der Benzoesäure* unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln studiert. Die Ausbeute an Ester wächst mit Verlängerung der Reaktionsdauer und zunehmender Reinheit des Alkohols. Quantitative Ausbeuten werden erzielt, wenn 50 g Benzoesäure unter Einleiten der Alkoholdämpfe mit 2 g H_2SO_4 bei Verbrauch von 200 ccm absol. A. 3 Stunden oder mit 10 g Chlorzink u. 400 ccm absol. A., der mit 1,25% HCl beladen ist, 4 Stunden erhitzt werden. Mit A. und HCl-Gas allein werden nie über 90% Ester erhalten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 39—48. Januar. Kent Chem. Lab. Yale Univ.) MEISENHEIMER.

Hugo Schrötter u. Josef Flooh, *Über das Phenylhydrazon der Salicylsäure*.

Ein Vergleich der Enolformel des Acetessigesters mit dem Salicylsäureester zeigt die zwischen beiden bestehende Analogie, der zufolge vorausszusehen war, daß die Salicylsäure auch in der Ketoform reagieren kann (vgl. auch TRAUBE, LIEBIGS Ann. 290. 64 und die Arbeiten von HERZIG etc. über mehrwertige Phenole und ihre Carbonsäuren). Vff. untersuchten deshalb die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Salicylsäureester in Ggw. von Piperidin. Bei Anwendung von 5 g Salicyl ester (1 Mol.) und 7 g Phenylhydrazin (2 Mol.) wird das *Phenylhydrazon der Salicylsäure*, $C_{13}H_{13}N_2O_3$, in einer Ausbeute von 0,7—0,8 g erhalten; aus sd. W. oder 30%ig. A. umkrystallisiert, weiße Blättchen, F. 130°, fast unl. in k., swl. in w., ll. in sd. W., l. in Bzl., Chlf., sl. in Methylalkohol, A. Ä., Aceton, wl. in 30%ig. A. in der Kälte, ll. in der Wärme. In fixen und kohlensauen Alkalien l. unter Salzbildung, durch verd. SS. unverändert ausfällbar; wird es in konz. H_2SO_4 unter Erwärmen gelöst, fällt es beim Erkalten unzers. wieder aus. Da es Carbonate zers., muß es als S. betrachtet werden u. nebenstehende Strukturformel haben. Die k. wss. Lsg. reagiert schwach, die sd. ausgesprochen sauer; bei längerem Erhitzen des festen Phenylhydrazons über 100° tritt Zers. unter Rotfärbung ein; mit $FeCl_3$ in wss. Lsg. färbt es sich nach dem Erwärmen violett, bei Zusatz von A. schon in der Kälte; die Färbung verschwindet bei Zusatz von Piperidin; andere Lsgg. geben ebenfalls violette bis braune Färbungen oder Ndd. Das Phenylhydrazon besitzt stark reduzierende Eigenschaften, weshalb die Darst. der Ag-, Pt-, Au- und Cu-Salze nicht gelingt. Das Ammoniumsalz zers. sich beim Eindunsten seiner Lsg. im Vakuum.

Die geringe Ausbeute hat ihren Grund in der B. des *Piperidinsalzes*, $C_{13}H_{13}N_2O_3 \cdot C_5H_{11}N$, das sich bei stärkerem Zusatz von Piperidin bis zu 55—60% der Theorie bildet. In Alkalien ist es langsam l., leichter beim Erwärmen unter Abgabe von Piperidin. Aus diesen Lsgg. wird durch verd. SS. das Phenylhydrazon gefällt. Dieses bildet sich auch bei längerer Wasserdampfdest. des Piperidinsalzes. Das Salz bildet weiße Blättchen, F. 162°, fast unl. in k. W., Bzl., PAe., Aceton, Chlf.,



ll. in sd. W. u. w. A., swl. in 30% ig. A. in der Kälte, ll. in der Wärme; es zers. sich beim Kochen. Die wss. Lsg. reagiert in der Kälte neutral, in der Hitze stark alkal., beim Trocknen bei 100° schmilzt es unter Abgabe von Piperidin zu einer braunroten, schmierigen M. zusammen. — Der Kondensationsprozeß verläuft wahrscheinlich in drei Phasen: zuerst B. des Methylesters des Phenylhydrazons, der vom W. und Piperidin sofort zur Phenylhydrazonsäure verseift wird; diese bildet mit dem Kondensationsmittel das Piperidinsalz, das seinerseits durch längere Dest. mit Wasserdampf wieder in die freie S. verwandelt wird. — Kondensationsverss. mit freier Salicylsäure und dem Na-Salz blieben erfolglos; Verss. zur Darst. des Phenylhydrazids etc. sind im Gange; Verss. der Kondensation des Salicylesters mit Aldehyden u. gasförmiger HCl wurden wegen der Veröffentlichung von MADSEN (Arch. der Pharm. 245. 42; C. 1907. I. 1322) abgebrochen. (Monatshefte f. Chemie 28. 1099—1106. 25/9. [11/7.*] 1907. Graz. Chem. Inst. d. K. K. Univ.) BUSCH.

Hans Meyer, *Über das vermeintliche Phenylhydrazon der Salicylsäure*. Nachdem Vf. früher (Monatshefte f. Chemie 24. 832; C. 1904. I. 366) gefunden hatte, daß Orthooxybenzaldehyd 75% des für eine einbasische S. erforderlichen Quantums Alkali zu binden vermag, hat er eine Anzahl o-substituierter Phenole in dieser Richtung geprüft, um den Einfluß anderer Substituenten auf die Acidität des Hydroxyls zu studieren. Während die Resultate dieser Unterss. später diskutiert werden sollen, führt Vf. hier nur eine Versuchsreihe an, die in Beziehung zu der Titelsubstanz steht. In der Salicylsäure ist bekanntlich das Phenolhydroxyl kaum merklich sauer; daß das Carboxyl hier statt negativierend entgegengesetzt wirkt, wird durch die Überlegung verständlich, daß nicht das freie Carboxyl COOH, sondern die wahrscheinlich sogar positivierende Gruppe COOMe in Frage kommt. Treten an Stelle des Alkalis weniger positive Reste, wird das Phenolhydroxyl wieder saurer, noch mehr, wenn auch der O des Carboxylhydroxyls mitsubstituiert wird, wie folgende Verss. zeigen; *Salicylsäuremethylester* zeigte sich nahezu neutral; *Salicylsäurephenylester (Salol)* verbraucht bei der Titration mit wss. Lauge in methylalkoh. Lsg. bis zur deutlichen Rosafärbung des zugesetzten Phenolphthaleins 30% der für ein Äquivalent berechneten Kalimenge; *Salicylsäure- α -naphthylester (Alphol)* neutralisiert nahezu 40% Kali. Es gibt im Gegensatz zur Salicylsäure und ihrer hier erwähnten Derivate in konz. H₂SO₄ mit FeCl₃ eine smaragdgrüne Farbenrk.; *Salophen* neutralisiert ca. 30% Kali, *Saligenin* ca. 20%; *Salicylaldehyd*, wie schon mitgeteilt, ca. 75%; *Salicylsäureamid* über 90%, *Salicylsäureanilid* ca. 95%, und *Salicylsäurephenylhydrazid* verbraucht fast ein ganzes Äquivalent zu seiner Neutralisation. — Die zuletzt genannte Substanz, F. 130—131°, ist jedenfalls der von SCHRÖTTER und FLOOH (vgl. vorstehendes Ref.) erhaltene Körper, den diese für das Phenylhydrazon halten in der u. s. von RAIKOW (Chem.-Ztg. 27. 1099; C. 1903. II. 718) als falsch erwiesenen Annahme, daß Phenole keine Carbonate zersetzen können. (Monatshefte f. Chemie 28. 1381—84. 30/12. [10/10.*] 1907. Prag. Chem. Lab. d. K. K. deutschen Univ.) BUSCH.

J. Moll van Charante, *Untersuchungen über die Körper, welche bei der Synthese der Salicylsäure eine Rolle spielen*. Die Unterss., über die bereits früher (Chemisch. Weckblad 4. 324; C. 1907. II. 48) berichtet ist, nötigen dem Vf. den Gedanken auf, daß die B. des *Natriumsalicylats* ausgehend vom *Natriumphenylat* nicht so einfach ist, wie man gewöhnlich annimmt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 58—77. Januar.) LEIMBACH.

S. Gabriel, *Über einige synthetisch verwertbare Derivate der Aminosäuren*. Nach einer früheren Mitteilung des Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2649; C. 1907. II. 330)

lassen sich die Phthaliminofettsäuren mit Leichtigkeit einerseits in die zugehörigen Säurechloride überführen, andererseits leicht bromieren; so wurde z. B. aus Phthalylglycin das *Phthalylglycylchlorid*, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot COCl$, und aus β -Phthalylalanin das β -*Phthalyl- α -bromalanin*, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$, gewonnen. Beide Prodd. sind sehr reaktionsfähig. Der Vf. berichtet über einige Umsetzungen dieser Körperklassen.

I. Phthalylglycylchlorid. Das Chlorid, das unter vermindertem Druck unzers. dest., zerfällt teilweise bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck. Bei dieser Zers., die bei relativ niedriger Temperatur (ca. 240°) verläuft und durch Zusetzen einiger Stäubchen $ZnCl_2$ erleichtert wird, entweicht CO , u. es entsteht *Chlormethylphthalimid*, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2Cl$, vom F. 133—134°. Während sich, wie früher gezeigt, das Chlor des Phthalylglycylchlorids gegen Phenyl unter Bildung des Phenacylphthalimids austauschen läßt, gelingt es nicht, das Halogen unter Anwendung von Zinkmethyl in äth. oder benzolischer Lsg. durch Methyl zu ersetzen. — Das oben erwähnte Chlormethylphthalimid wird zweckmäßig durch Erwärmen von Oxymethylphthalimid mit rauchender HCl auf 50° dargestellt. Analog läßt sich mittels rauchender HBr , bezw. HJ das *Brommethylphthalimid* (F. 149—150°) und das *Jodmethylphthalimid*, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2J$, gewinnen. Letzteres krystallisiert aus Essigester in gipsähnlichen Formen vom F. 153°.

II. β -Phthalylalanylchlorid. $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$, aus Phthalyl- β -alanin und PCl_5 auf dem Wasserbade. Hellgelbes Öl, das zu einer strahlig krystallinischen M. vom F. 107—108° erstarrt. Wird beim Kochen mit W. in Phthalylalanin u. HCl zerlegt. — Das Chlorid gibt mit Bzl. und $AlCl_3$ das β -*Phthalimido-propioiphenon*, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$; schwach gelbliche, rhombische Blättchen aus A., F. 130—131°. — Beim Erhitzen mit Eg. u. rauchender HCl im Rohr auf 150° wird das Keton in Phthalsäure u. das *salzsaure β -Aminopropioiphenon*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot HCl$, gespalten; flache Prismen, F. 128° unter Zers.; sl. in W.; die Lsg. reduziert im Gegensatz zu dem α -isomeren Aminoketon nicht FEHLINGSche Lsg. Aus der Lsg. wird durch KOH die Base als Öl gefällt, das sich beim Kochen der alkal. Fl. unter B. von NH_3 und einem acetophenonartig riechendem Öl zers. — Pikrat. Nadeln, F. 155° nach vorherigem Sintern. — $(C_9H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln, färbt sich oberhalb 200° dunkler und schm. nach vorherigem Sintern bei 215° unter Aufschäumen. — Während nach früheren Unterss. des Vf. α -Aminoketonosalze mit K-Cyanat, bezw. -Rhodanat nicht die entsprechenden Harnstoffe, sondern Verb. ergaben, die 1 Mol. W. weniger enthalten und nach W. TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 277; 32. 3156; C. 94. I. 493; 1900. I. 26) ähnliches beim Diacetonamin stattfindet, wird beim Erwärmen von salzsaurem β -Aminopropioiphenon und K-Cyanat in W. auf dem Wasserbade der *Propioiphenonylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, erhalten; Nadeln aus A., F. 129°; ll. in h. W. — Erhitzt man den Harnstoff in W. mit H_2SO_4 , so erhält man eine Verb., die aus A. in drei- u. viereckigen Blättchen krystallisiert und vermutlich als ein Anhydroprod.

des Harnstoffes, das *Phenyloxydihydropyrimidin*, $C_6H_5 \cdot C \cdot NH \cdot CO$
 $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \end{array}$, aufzufassen ist.

Auf die Anhydroverb. deutet auch das aus der HCl -Lsg. des Reaktionsprod. durch $PtCl_4$ erhaltene Salz, $(C_{10}H_{10}ON_2)_2H_2PtCl_6$; reiskornähnliche Krystalle, schm. nicht bis 260°. — Analog dem Diacetonamin gibt das freie β -Aminopropioiphenon mit Phenylsenfölen den *Propioiphenonylphenylthioharnstoff*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$; sechseckige Blätter aus verd. A., F. 90°.

III. β -Phthalyl- α -bromalanin, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. Diese Verb. gibt beim Erhitzen mit HBr im Rohr auf 160° das *bromwasserstoffsäure α -Brom- β -alanin*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$, HBr ; Blätter, zers. sich bei ca. 190° nach vorherigem

Sintern. — Zur Überführung in Isocystein wurde die Phthalylverb. durch Methylalkohol, bezw. A. + HCl zunächst in den *Methyl-* (F. 52—53°), bezw. *Äthylester* (F. 48—50°) übergeführt. Aus dem Äthylester wurde dann in alkoh. Lsg. durch Rhodankalium der β -*Phthalyl- α -rhodanalaminester*, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH(SCN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, dargestellt; Nadeln aus A., F. 83—85°. Diese Verb. kann ebenso wie das von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 637; C. 1905. I. 805) beschriebene Rhodandihydrouracil durch HCl bei 170° zu Isocystein, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$, aufgespalten werden.

IV. Verss. mit Phthalyl- α -alanin, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Diese Verb. gibt mit Brom in Ggw. von rotem P das *Tribromäthylphthalimid* vom F. 192°, dem mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel $C_8H_4O_2 : N \cdot CBr_3 \cdot CH_2Br$ (vergl. dazu SACHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1233; C. 98. II. 35) zukommt. — Beim Erwärmen des Phthalylalanins mit PCl_5 auf dem Wasserbade wird das *Phthalylalanylchlorid*, $C_{11}H_9O_2NCl$, erhalten; harte, ll. Krystallmasse vom F. 73°. Das Chlorid wird durch sd. W. in HCl u. Phthalylalanin gespalten u. durch A. in den Phthalylalaninester (F. 61—63°) verwandelt. — Mit Bzl. und $AlCl_3$ gibt das Chlorid das α -*Phthalimido-propiophenon*, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$; Nadeln u. Prismen aus A.; F. 87 bis 88°. Dieser Körper ist identisch mit der von CHR. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 3251; C. 90. I. 264) aus Brompropiophenon dargestellten Verb.; dem benutzten *Brompropiophenon* kommt mithin, wie SCHMIDT vermutete, die Zus. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ zu. — Zur Abspaltung der Phthalsäure wird die Phthalylverb. mit rauchender HCl und Eg. auf 138° erhitzt oder durch Erwärmen mit 17%ig. KOH zunächst in die entsprechende Phthalaminsäure übergeführt, u. diese durch Kochen mit 20%ig. HCl hydrolysiert. Das hierbei erhaltene *salzsaure α -Aminopropiophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, HCl, ist bereits von BEHR-BREGOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1521; C. 97. II. 205) beschrieben. — Pikrat, F. 164—165°. — Pt-Salz, F. 205—206°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 242—50. 8/2. [17/1.] Berlin. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Anton Kailan, *Über die Veresterung der Zimtsäure und der Hydrozimtsäure durch alkoholische Salzsäure*. (Vgl. SUDBOROUGH, LLOYD, Proceedings Chem. Soc. 1897/98. 240; C. 98. I. 322.) Der Vf. hat die Veresterungsgeschwindigkeit der Hydrozimtsäure in sehr wasserarmen, weingeistigen Lsgg., wenigstens innerhalb der Versuchsfehler, der HCl-Konzentration proportional gefunden. Die Abhängigkeit der Veresterungskonstanten vom Wassergehalt des Alkohols und der HCl-Menge lassen sich durch nachstehende Formeln (für BRIGGSsche Logarithmen, 25° und Zeit in Stunden) ausdrücken:

$$\text{bei Zimtsäure: } \frac{1}{k} = 0,665 + \frac{4,876}{c} - \frac{1,678}{c^2} + \left(2,911 - \frac{3,212}{c} + \frac{4,358}{c^2}\right)w + \left(-27,54 + \frac{31,78}{c} - \frac{2,284}{c^2}\right)w^2.$$

Die Formel gilt für Wassergehalte von $w = 0,03$ bis 1,3 und für HCl-Konzentrationen von $c = 0,15$ bis 0,66;

$$\text{bei Hydrozimtsäure: } \frac{1}{k} = 0,0601 + \frac{0,08337}{c} + \frac{0,005244}{c^2} + \left(-0,2169 + \frac{0,2494}{c} + \frac{0,03065}{c^2}\right)w + \left(-0,4866 + \frac{0,4962}{c}\right)w^2.$$

Die Formel gilt für Wassergehalte von $w = 0,03$ bis 1,3 und für HCl-Konzentrationen von $c = 0,16$ bis 0,66. Die wegen der Äthylchloridbildung nötigen Korrekturen (vgl. Monatshefte f. Chemie 28. 559; C. 1907. II. 1153) sind bereits

angebracht. Die Doppelbindung am α -Kohlenstoffatom übt einen sehr stark verzögernden Einfluß aus, Zimtsäure verestert ungefähr 40-mal langsamer als Hydrozimtsäure. — Der Vf. hat auch das Verhalten von Zimtsäure und Hydrozimtsäure mit dem der früher untersuchten SS. (Benzoessäure) verglichen u. trotz des großen Unterschiedes in den Veresterungsgeschwindigkeiten analog gefunden. (Monatshefte f. Chemie 28. 1137—62. Nov. [16/5.*] 1907. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Anton Kailan, *Über die Veresterung der Nitrozimtsäuren durch alkoholische Salzsäure*. (Vgl. SUDBOROUGH, LLOYD, l. c.) Der Vf. hat die Veresterungsgeschwindigkeiten der o-, m- u. p-Nitrozimtsäure in wasserarmem Alkohol gemessen u. die der beiden zuerst genannten SS. der HCl-Konzentration proportional, die der p-Säure aber rascher anwachsend gefunden; doch besteht bezüglich dieses Punktes wegen der Unsicherheit der Konstanten der letzteren S. noch einiger Zweifel. Der Vf. hat die Veresterungsgeschwindigkeit der m-Nitrobenzoessäure auch in wasserreicherem A. gemessen; ihre Konstante läßt sich (für BRIGGSsche Logarithmen u. 25°) nach

$$\frac{1}{k} = 1,398 + \frac{2,768}{c} + \frac{0,04078}{c^2} + \left(13,62 - \frac{16,81}{c} + \frac{5,469}{c^2}\right)w + \left(-28,38 + \frac{32,42}{c} - \frac{3,386}{c^2}\right)w^2$$

als Funktion vom Wassergehalte des A. und von der HCl-Konzentration darstellen. Die Formel gilt für Wassergehalte von $w = 0,02$ bis $1,3$ und für HCl-Konzentrationen von $c = 0,16$ bis $0,66$. — Die m-Nitrozimtsäure verestert am langsamsten, die o-Nitrozimtsäure wahrscheinlich am raschesten. Die Nitrogruppe wirkt beim Eintritt in den Benzolkern der Zimtsäure beschleunigend auf die Veresterungsgeschwindigkeit, Nitrozimtsäuren verestern etwa $1\frac{1}{2}$ —2-mal rascher als die Zimtsäure. Die Löslichkeiten in A. von 99,97 Gewichtsprozenten sind bei 25°: o-Nitrozimtsäure = 0,0107 Mole (2,0 g) im l; m-Nitrozimtsäure (F. 200—201°): 0,0519 Mole (= 10,0 g) im l; p-Nitrozimtsäure: 0,0050 Mole (= 0,97 g) im l. — Bei allen Vers. eichte der Vf. die Pipetten mit A., er fand dabei durchschnittlich ein um ca. $1\frac{1}{100}$ kleineres Volumen als beim Eichen mit W. (Monatshefte f. Chemie 28. 1163—86. Nov. [11/7.*] 1907. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

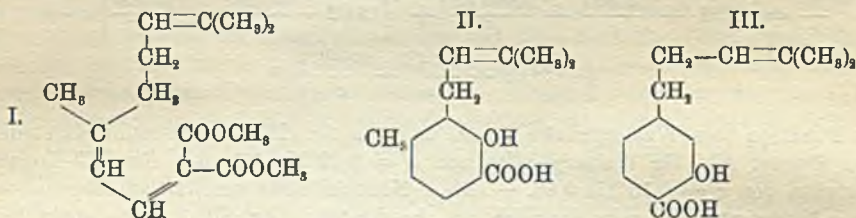
Anton Kailan, *Über die Veresterung der Mandelsäure (Paramandelsäure) und der Benzoylameisensäure*. Der Vf. hat die Veresterungsgeschwindigkeit der Mandelsäure unter dem Einflusse von alkoh. HCl sowohl in absolutem als auch in wasserreicherem A. bei 25° gemessen und in ersterem der HCl-Konzentration angenähert proportional, in letzterem rascher anwachsend gefunden. Aus dem Ester und HCl findet keine Äthylchloridbildung statt. Der Mandelsäureäthylester wird bei der Titration mit Ba(OH)₂ verseift, weshalb der Vf. mit NH₃ titrierte (Rosolsäure als Indicator). Nach der Formel:

$$\frac{1}{k} = 0,0999 + \frac{0,1508}{c} - \frac{0,003324}{c^2} + \left(-0,2073 + \frac{0,04395}{c} + \frac{0,1236}{c^2}\right)w + \left(-0,7412 + \frac{1,017}{c} - \frac{0,0619}{c^2}\right)w^2,$$

gültig für Wassergehalte von $w = 0,01$ bis $1,3$ und für HCl-Konzentrationen von $c = 0,16$ bis $0,71$, stellen sich die monomolekularen Konstanten der Mandelsäure als Funktionen vom Wassergehalt des A. u. der HCl-Konzentration dar. Der Vf. hat auch die Veresterungsgeschwindigkeit der Mandelsäure ohne Katalysator sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem A. gemessen; in ersterem steigen die

monomolekularen Konstanten mit der Mandelsäurekonzentration an, die bimolekularen fallen dagegen. — Die Veresterungsgeschwindigkeit der *Benzoylameisensäure* hat der Vf. wenigstens der Größenordnung nach bestimmt. — Die OH-Gruppe am α -Kohlenstoffatom wirkt nur schwach, der Carbonylsauerstoff stark verzögernd auf die Veresterungsgeschwindigkeit unter dem Einfluß von HCl: Benzoylameisensäure verestert etwa zehnmal langsamer als Mandelsäure, aber etwa zehnmal rascher als Benzoesäure. — Bei gleichzeitiger Veresterung von Zimt- und Benzoesäure durch alkoh. HCl wird die Veresterungsgeschwindigkeit keiner der beiden SS. durch die Anwesenheit der anderen beeinflußt. (Monatshfte f. Chemie 28. 1187—1210. Nov. [11/7.*] 1907. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Hans Meerwein, *Kondensationsreaktionen α,β -ungesättigter Aldehyde. Benzolringbildungen.* (I. Abhandlung.) Vf. hat gefunden, daß der aus Citral u. Malonester nach der KNOEVENAGELschen Methode entstehende *Citralidenmalonester* (I.) beim Verseifen unter intramolekularer Kondensation eine *homologe Salicylsäure* liefert, die eine der beiden Formeln II. oder III. besitzen muß. Man hätte danach

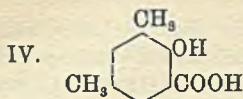


erwarten können, daß alle α,β -ungesättigten Aldehyde, welche neben der doppelten Bindung eine Methyl- oder Methylengruppe enthalten, in analoger Weise mit Malonester homologe Salicylsäuren liefern würden. Dies ist jedoch nicht der Fall. So liefert *Crotonylidenmalonester* keine homologe Salicylsäure, während die Rk. mit α -Methyl- β -äthylacrolein wieder glatt verläuft und *Oxymesitylsäure* liefert. Beim α -Isopropyl- β -isobutylacrolein scheint der sterische Einfluß der substituierenden Radikale die Rk. zu verhindern. Das Ausbleiben der Rk. beim Crotonylidenmalonester deutet darauf hin, daß substituierende Radikale die Ringschließung begünstigen. Das aus Crotonaldehyd und Aceton dargestellte Sorbinsäuremethylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, läßt sich nicht zum Ring (Bildung von Toluol) schließen; ebensowenig liefert o-Tolyldenaceton, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Methylnaphthalin.

Experimenteller Teil. *Citralidenmalonsäuremethylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (I.). Aus 100 g Citral und 80 g Malonsäuremethylester bei -10° mit 10 Tropfen Piperidin bei vierwöchentlichem Stehen. Dickflüssiges Öl. Kp_{20} . $190-195^\circ$. D^{15} . 1,043. $n_D^{15} = 1,5126$. Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (*3-Isoameryl-4-methylsalicylsäure* [II.] oder *4-Isohexenylsalicylsäure* [III.]). 50 g Citralidenmalonsäuremethylester werden mit 100 g NaOH in 300 g A. einen Tag lang zum Sieden erhitzt. Nadeln aus 80%igem A.: F. $166-167^\circ$; sl. in Ä., A., Chlf.; zwl. in Bzl., Lg.; swl. in W. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen und ist mit überhitztem Dampf (150°) flüchtig. *Dibromid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Br}_2$, entsteht in Chlf. Derbe Prismen aus A.; F. $160-161^\circ$. — *Crotonylidenmalonsäuremethylester*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$. Aus 20 g Crotonaldehyd und 38 g Malonsäuremethylester bei -5° mit 0,25 g Piperidin und zweitägiges Erwärmen auf $70-80^\circ$. Gelbliches Öl; Kp_{16} . $130-135^\circ$. D^{15} . 1,1105. $n_D^{15} = 1,48849$.

α -Methyl- β -äthylacrylidenmalonsäuremethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$. Aus 40 g α -Methyl- β -äthylacrolein, 58 g Malonsäure-

methylester und 2 g Piperidin bei achttägigem Erwärmen auf dem Wasserbade; $K_{P_{16}}$. 139—145°. — *Oxymesitylensäure* (IV). Aus 15 g des vorstehenden Esters bei zweitägigem Erwärmen auf dem Wasserbad und 6-stünd. Kochen mit 70 g 10%iger alkoh. Natronlauge. Weiße Nadeln; F. 180°. — *o-Tolylidenmalonsäuremethylester*, $C_{18}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH=C(COOCH_3)_2$. Aus 15 g *o*-Tolylaldehyd, 18 g Malonsäuremethylester und 5 Tropfen Piperidin bei zweitägigem Stehen u. eintägigem Erhitzen auf dem Wasserbad. Weiße Krystalle; F. 59—60°; $K_{P_{11}}$. 165—170°.



Sorbinsäuremethylester, $C_7H_{10}O = CH_3 \cdot CH=CH-CH=CH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus 100 g Aceton, 350 ccm W., 40 ccm 10%ig. Natronlauge und 50 g Crotonaldehyd bei 5—6° nach mehrstündigem Stehen. Gelbliches Öl; $K_{P_{18}}$. 78—80°. Absorbiert Sauerstoff unter Verharzung. *Oxim*, $C_7H_{11}ON$. Aus 9 g Keton und 6 g Hydroxylaminchlorhydrat in 30 ccm Methylalkohol bei dreitägigem Stehen. Zähes Öl; $K_{P_{14}}$. 124—125°. Nadeln aus Lg.; F. 90—92°. *Semicarbazon*, $C_8H_{13}ON_3$. Blättchen aus verd. A.; F. 157—158°. *Phenylhydrazon*. Gelbliche Blättchen aus verd. A. Verschmiert an der Luft; F. 70—71°. Das Keton liefert bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit Chlf. und Sorbinsäure. — *o-Tolylidenaceton*, $C_{11}H_{12}O$. Wird analog dem Benzylidenaceton dargestellt. Farbloses Öl; $K_{P_{10}}$. 136—138°. Erstarrt im Eisschrank. F. unter Zimmertemperatur. (LIEBIGS Ann. 358. 71—91. 6/12. [7/10.] 1907. Bonn. Chem. Inst. der Univ.)
POSNER.

Léon Brunel, *Über das sich vom β -Hexahydrocarvacrol ableitende Keton*. Das Hexahydrocarvacrol oder β -Carvacromenthol (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1245; C. 1906. I. 345) geht bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eg.-Lsg. in das mit dem *i*-Tetrahydrocarvon von BAEYER u. WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 822; LIEBIGS Ann. 277. 130) identische *Carvacromenthon* über. Farblose, sehr bewegliche, nach Kümmel riechende Fl., Kp. 221—221,5°, D_4^{20} 0,908, erstarrt bei -10° noch nicht, bildet eine in Ggw. von W. unbeständige, krystallinische Disulfitverb., $C_{10}H_{18}OH \cdot SO_2Na$, regeneriert bei der Einw. von $Na + A$. das β -Carvacromenthol (*Tetrahydrocarveol*). *Oxim*, farblose Nadeln aus Holzgeist, F. 104,8°. *Carvacromenthylamin*, $C_{10}H_{19} \cdot NH_2$, farblose Fl. von kräftigem, unangenehmem Geruch, Kp. 210,5—211°, ll. in A. u. Ä., zieht begierig CO_2 aus der Luft an; Chlorhydrat, $C_{10}H_{21}N \cdot HCl$, farblose, geruchlose Nadeln, F. 219—220°. ll. in W., A. und einem Gemisch aus gleichen Vol. A. u. Ä. Das *Carvacromenthon* bildet ein Gemisch von 2 isomeren *Semicarbazonen*, $C_{10}H_{19}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Krystalle aus Holzgeist, F. 173° u. Krystalle aus sd. PAe., F. 135—136°. — Diese, sämtlich optisch inaktiven Verbb. sind Derivate des Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanol-2. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1427—29. [30/12*. 1907.])
DÜSTERBEHN.

J. Kondakow, *Thujen- und Carvestrendihaloidehydrate*. Die Abhandlung hat den Charakter einer Prioritätsreklamation des Vf. gegenüber den Unterss. WALLACHS u. SEMMLERS über die *Dihalogenhylate des Terpinens*. Vf. hat, wie er in früheren, von ihm angeführten Veröffentlichungen mitteilte, die B. dieser Verbb. aus Gliedern der Thuylreihe (Thuylalkohol, den bicyclischen Thujenen und Sabinen) schon vor den genannten Forschern beobachtet, allerdings das feste Dichlorhydrat vom F. 50° für dasjenige des Dipentens gehalten und das feste Dibromhydrat, F. 58—59°, für ein Gemenge von cis- u. trans-Dipentendibromhydrat angesehen. Auch den diesen Verbb. zugrunde liegenden KW-stoff, also das Terpinen, hat Vf. vor allen anderen sowohl aus dem festen Dichlorhydrat, F. 50°, als auch aus dem flüssigen cis-Dibromhydrat in reinem Zustande dargestellt; er ist der Meinung, daß Präparate, die aus dem Dibromhydrat mittels Chinolin oder, wie der KW-stoff WALLACHS, aus

dem Dichlorhydrat mittels Anilin gewonnen wurden, teilweise isomerisiert gewesen sein können.

Des weiteren weist Vf. auf die Ähnlichkeit hin, die die Dibaloidhydrate des Carvestrens mit denen des Terpinens haben. Die vergleichende kristallographische Unters. eines Carvestrendibromhydrats — das durch Einw. von HBr auf Carvestren (aus Fenchyldichlorhydrat, F. 49–51°) erhalten worden war — und eines aus Thujen (aus Thujylchlorid) gewonnenen Dibromhydrats ergab, daß beide, die übrigen durch fraktionierte Krystallisation aus Eg. in Anteile von etwas verschiedenem F. zerlegt werden konnten, im hexagonalen System „in Form polysynthetischer Zwillingkrystalle“ krystallisieren. Einer weiteren Besprechung dieser Tatsache enthält sich Vf. vorläufig, er betont aber von neuem, daß weder die Haloid-, noch die Sauerstoffderivate des Carvestrens denen des Silvestrens entsprechen, daß diese beiden KW-stoffe verschieden sind und daß das Carvestren, seinen Eigenschaften nach, dem Terpinen näher steht, als dem Silvestren. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 135–40. 7/2. 1908. [6/12. 1907.] Dorpat.) HELLE.

Ph. Barbier und V. Grignard, *Neue Methode zur Hydratation des Pinens*. Das nachstehend beschriebene Verf. ermöglicht es, das nicht in Rk. tretende Pinen unverändert wiederzugewinnen. Man löst 1 kg frisch gereinigtes l-Pinen in 1 kg Eg., versetzt die Lsg. mit 100 g einer 50%ig. wss. Lsg. von Benzolmonosulfosäure, schüttelt, bis die beiden Schichten sich zu einer homogenen Fl. vereinigt haben, läßt 12 Stunden stehen und gießt in W. Die in W. unl. Schicht lieferte bei der Rektifikation unter vermindertem Druck neben unverändertem Pinen, einem Terpadien, einem Gemisch von Borneol und Fenchylalkohol 340 g reines *Terpineol* vom F. 35° (als Acetate). — Wird reines Pinen nur mit 50%ig. Benzolsulfosäurelsg. ohne Zusatz von Eg. geschüttelt, so entsteht neben etwas *Terpineol* und einer größeren Menge von hochsiedenden Polymeren eine gewisse Menge von *Terpinhydrat*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1425–27. [30/12*.] 1907.) DÜSTERBEHN.

Frederick Belding Power u. Arthur Henry Salway, *Die Bestandteile des ätherischen Öles der Muskatnuß*. Das aus guten Muskatnüssen von Ceylon durch Dest. in einer Ausbeute von 6,94% gewonnene Öl war eine fast farblose, klare Fl. von D_{15}^{20} 0,8690, $\alpha_D = +38^{\circ}4'$ im 1 dm-Rohr, SZ. 0,81, EZ. 3,15. Dem Öl wurde durch Schütteln mit einer gesättigten wss. Natriumsulfidflsg. nur eine Spur einer wohlriechenden Substanz entzogen, die nicht identifiziert werden konnte; dagegen löste 5%ig. NaOH einen Teil des Öles, der nach dem Ansäuern der alkal. Lsg. mit Na_2CO_3 -Lsg. behandelt wird, wobei *Myristinsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Krystalle aus A., F. 54°, gel. wird; die zurückbleibenden phenolartigen Stoffe werden bei 75 mm fraktioniert: die Fraktion 164–174° liefert bei der Benzoylierung die *Benzoylverb. des Eugenols*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$, Prismen aus A., F. 67–69°, während aus der Fraktion 174 bis 180° die *Benzoylverb. des Isoeugenols*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$, F. 96–100°, erhalten wird; aus der Fraktion über 180° konnte nichts isoliert werden. — Das mit NaOH behandelte Öl wurde fraktioniert, wobei ca. 87% unterhalb $K_{p_{80}}$ 110° übergehen; diese Terpenfraktion enthielt keine olefinischen Terpene und kein Phellandren. Die über und unter 110° (60 mm) siedenden Teile wurden unter gewöhnlichem Druck destilliert, worauf die über 190° siedenden Anteile mit alkoh. KOH hydrolysiert wurden; das hierbei als unverseifbar abgetrennte Öl wird zusammen mit dem unter 190° siedenden einer systematischen Fraktionierung unterworfen. Die Fraktion 156–159° besteht aus *Pinen*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (*Nitrosochlorid*, F. 108°; *Nitrobenzylamin*, F. 123°). Fraktion 159–161° ist bei weitem die größte und besteht aus einem Gemisch von *Pinen* und *Camphen*, das mit Eg. und H_2SO_4 in Isoborneolester übergeführt u. in Form von Isoborneolphenylurethan, F. 138°, u. daraus isoliertem Isoborneol identi-

fiziert wird; die folgenden Fraktionen sind dieser ähnlich. Fraktion 170—180° ist noch frei von sauerstoffhaltigen Stoffen, riecht deutlich citronenähnlich und bildet ein Bromprod., F. 124—125°, womit die Anwesenheit von Dipenten bewiesen ist. Fraktion 195—205° enthält neben etwas Terpen eine Verb. $C_{10}H_{18}O$, die sich als d-Linalool erweist, da man nach vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure u. Fraktionierung der Prodd. eine nach Citronen riechende Fraktion erhält, die mit β -Naphthylamin und Brenztraubensäure α -Citryl- β -naphthacinchoninsäure, F. 200°, liefert. — Die weitere Unters. der sauerstoffhaltigen Bestandteile sowie die der bei der Hydrolyse des Öles erhaltenen Säuren wird wegen ihrer relativ geringen Mengen an einer großen Quantität eines sogenannten schweren Muskatnußöles durchgeführt, das durch Dest. von dem größten Teil der KW-stoffe befreit war; es zeigte D_{20}^{30} 1,102, $[\alpha]_D = +1^\circ 17'$ im 1 dm-Rohr, VZ. 6,1. Die Vorbehandlung des Öles erfolgte wie oben, nur enthielt es keine freie Myristinsäure; die Fraktionierung des hydrolysierten Öles geschah bis 265° unter gewöhnlichem Druck, darüber hinaus bei 40 mm.

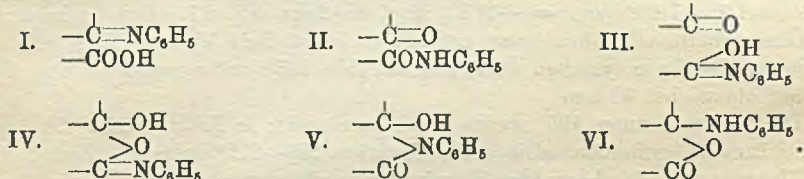
Die Fraktion unter 195° wurde nicht untersucht; in Fraktion 195—205° wurde wieder Linalool gefunden. Die große Fraktion 205—215° hatte die Zus. $C_{10}H_{18}O$; ihre Unters. war der besondere Zweck der vorliegenden Arbeit, da in ihr das „Myristicol“ enthalten sein mußte. Behandelt man einen Teil des Öles mit konz. wss. HJ, so erhält man das *Dipentendihydrojodid*, $C_{10}H_{18}J_2$, farblose Prismen aus PAe., F. 80°, was auf die Anwesenheit großer Mengen Terpeneol hinweist. Der Beweis hierfür folgt aus der B. des *Ketolactons* $C_{10}H_{18}O_8$ bei der Oxydation von 1 Teil der Fraktion (150 g) mit 8 Tln. $K_2Cr_2O_7$, 12 Tln. H_2SO_4 und 36 Tln. W., Prismen aus Ä., F. 62—63°. Das Ketolacton wurde durch Wasserdampf von flüchtigen Oxydationsprodd. befreit. Dem Destillat entzieht Ä. ein Öl, das mit Hydroxylamin ein nach dem Waschen mit PAe. erstarrendes *Dioxim*, $C_8H_{16}O_2N_2$, rechtwinklige Prismen aus A., F. 140°, liefert, dessen Hydrolyse zur Carbonylverb. aber nicht gelang, die sehr wahrscheinlich das Oxydationsprod. eines unbekanntenen Alkohols ist. Der PAe. hat das Dioxim vom Campher befreit, dessen Auftreten unter dem Oxydationsprod. das V. von Borneol in dieser Fraktion beweist. Das erhaltene Resultat stimmt mit dem Nachweis überein, daß das „Myristicol“ im süßen Pomeranzenschalenöl Terpeneol ist (STEPHAN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 62. 523; C. 1901. I. 258). — Fraktion 215—225° enthält neben Anteilen der vorhergehenden Geraniol, das als Diphenylurethan, F. 82°, identifiziert wurde. — Fraktion 225—235° enthält außerdem Safrol, da bei der Oxydation mit Chromsäure Piperonal, F. 34—35°, erhalten wird. In den letzten 3 Fraktionen findet sich auch noch eine sehr geringe Menge eines Aldehyds, der ein β -Naphthacinchoninsäurederivat, Blättchen aus A., F. 248° (Zers.) liefert. Es folgen nun Übergangsfractionen zur größten Fraktion des schweren Öles vom Kp_{40} . 171—173°; sie besteht aus fast reinem *Myristicin*, $C_{11}H_{18}O_3$, D_{20}^{30} 1,1437, $\alpha_D = +0^\circ 6'$, $n_D^{20} = 1,54032$ (vgl. THOMS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3446; C. 1903. II. 1176). — *Dibrommyristicindibromid*, $C_{11}H_{10}O_3Br_4$, farblose, feine Nadeln aus A. + Essigester, F. 128—129°. — *Isomyristicin*, $C_{11}H_{18}O_3$, Nadeln aus A., F. 44°, Kp_{18} 166°, $n_D^{45,5} = 1,56551$ (Myristicin: $n_D^{45,5} = 1,52927$). — *Dibromisomyristicindibromid*, $C_{11}H_{10}O_3Br_4$, Nadeln aus A. + Essigester, F. 156°.

Die bei der Hydrolyse des Öles erhaltene alkal. Lsg. wird eingengt, mit H_2SO_4 zers. und mit Dampf destilliert. Das Destillat wird mit Ä. extrahiert, in der Lsg. bleibt hauptsächlich Essigsäure und etwas Ameisensäure; die extrahierten SS. werden destilliert, die einzelnen Fraktionen in Na-Salze verwandelt, die mit $AgNO_3$ fraktioniert gefällt werden: aus den Analysen scheint zu folgen, daß die öligen flüchtigen SS. aus Octylsäure neben geringen Mengen anderer SS. bestehen. Eine halb feste M. im Destillationsgefäß wird auf Ton gestrichen u. aus verd. Essigsäure umkrystallisiert; man erhält hierbei eine neue einbasische Säure $C_{18}H_{18}O_3 =$

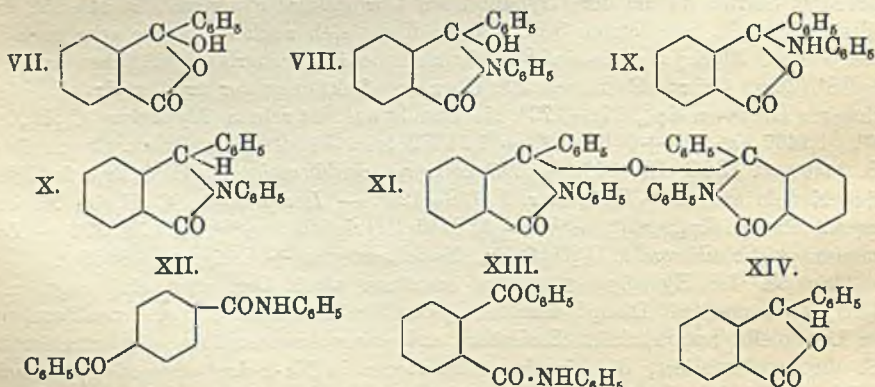
$C_{13}H_{17}O \cdot CO_2H$, hexagonale Prismen, F. 84—85°. Die quantitative Zus. des Öles ist ungefähr folgende: Eugenol und Isoeugenol ca. 0,2%, d-Pinen und d-Camphen ca. 80%, Dipenten ca. 8%, d-Linalool, d-Borneol, i-Terpineol und Geraniol ca. 6%, Safrol ca. 0,6%, Myristicin ca. 4%, freie Myristinsäure ca. 0,3%, kleine Mengen der anderen SS. (Proceedings Chem. Soc. 23. 285. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 2037—58. Dez. 1907. London, E. C. The Wellcome Chem. Research Lab.)

FRANZ.

Hans Meyer, *Über Säureanilide, Anilosäuren und Pseudoanilide*. o-Aldehyd- und Ketonensäuren geben mit primären Basen vom Typus des Anilins folgende theoretisch möglichen Kondensationsprodd.:



Von den aromatischen o-Aldehydsäuren sind wahre Anilide (II.) noch unbekannt. Der Vf. bemühte sich, den beiden Formeln der aromatischen *Ketosäuren* entsprechende Paare von *Derivaten* darzustellen: Für die Methylster und Chloride ist dies gelungen, für N-haltige Isomere (Amide oder Anilide) bis jetzt nicht; ebenso war eine Entscheidung darüber zu fällen, welcher Reihe die einzelnen Derivate zugehören (vgl. das folgende Ref.). — Bei *Einw. von Anilin auf aromatische o-Ketosäuren* (o-Benzoylbenzoesäure) entstand ein *o-Benzoylbenzoesäureanilid*, welches bei der Titration das Verhalten einer Pseudosäure zeigte (verzögerte Titration). Auch bildet das farblose Prod. eine schwach gelb gefärbte Lsg. in Alkalien und ein deutlich gelb gefärbtes K-Salz und zeigt die Eigentümlichkeit vieler Pseudosäuren, ein abnormes Hydrat zu liefern. Danach käme dem Anilid Formel VIII. oder IX. zu, von denen VIII. den Vorzug verdient, falls man nicht die beiden Formeln als gleichberechtigten Ausdruck für eine Tautomerie ansehen will. — Neben dem Pseudoanilid entsteht bei Einw. von Anilin auf o-Benzoylbenzoesäure eine in Alkali unl. Verb. der Formel $C_{10}H_8O_2N_2$, d. h. eine um $\frac{1}{2}$ Mol. W. ärmere Verb. als das Pseudoanilid, deren B. Formel XI. Rechnung tragen würde. Entsteht kein



anderes als Pseudoanilid, so muß dessen B. aus der Pseudoform der o-Benzoylbenzoesäure (VII.) erfolgen; jener Teil, der der normalen Carbonsäureform entspricht, reagiert nicht unter Wasserabspaltung, sondern bildet nur das Anilinsalz. — Aus

p-Benzoylbenzoesäure und Anilin scheidet sich selbst nach 6-stdg. Kochen nur das Anilinsalz ab. Das wahre Anilid derselben (XII.) bildet sich aus dem Chlorid der S. und Anilin. Das *o*-Benzoylbenzoesäurechlorid (dargestellt mittels Thionylchlorid) scheint mit Anilin in zweifacher Form zu reagieren, in der Hauptsache nach der Pseudoformel (B. des Pseudoanilids) u. daneben nach der Carbonsäurechloridformel (B. des Benzoylbenzoesäureanilids). Dagegen liefert das Chlorid mit Methylalkohol einen vollkommen einheitlichen Ester. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich dadurch auf, daß *o*-Benzoylbenzoesäurepseudoanilid mit Thionylchlorid sowohl als auch mit organisch gebundenem Cl (wie Acetylchlorid) oder mit Essigsäureanhydrid sich umlagert zu wahren Anilid (XIII.).

Überträgt man diese Verss. auf Aldehydsäuren und auf aliphatisch-aromatische Ketosäuren, so zeigt sich, daß *Opiansäurepseudoanilid*, das bei der Titration übrigens keine Andeutungen von Pseudosäurenatur gibt, durch Kochen mit *Essigsäureanhydrid* in Alkali unl. Krystalle vom F. 179° liefert, die mit H_2SO_4 prachtvoll fuchsinrote Färbung geben. — Aus *Acetophenoncarbonsäure* u. Anilin entsteht ein anderer krystallisierender Körper (F. 203°) als das Acetophenoncarbonsäureanilid, das beim Erhitzen von Phthalylessigsäure mit Anilin sich bildet.

Experimenteller Teil (vgl. auch den theoretischen Teil). *o*-Benzoylbenzoesäurepseudoanilid (VIII. oder IX.). Darst. durch Erhitzen von *o*-Benzoylbenzoesäure mit der dreifachen Gewichtsmenge Anilin. Beim Kochen des Reaktionsprod. mit A. und Filtrieren geht *o*-benzoylbenzoesäures Anilin in das Filtrat. Der Rückstand wird aus KOH und Essigsäure umgelöst und aus Aceton + W. oder Essigsäure umkrystallisiert. Glänzende Blättchen; F. 221°; l. in h. Alkoholen, Ä., h. Bzl. u. in Thionylchlorid, unl. in W.; ll. in h. Aceton u. Eg.; ll. in h., überschüssiger, verd. Lauge mit schwach gelber Farbe; bei Zusatz von konz. Lauge fällt ein öliges, gelbes K-Salz aus. Die aus der alkal. Lsg. gefällte Substanz enthält 1 Mol. H_2O ; das Hydrat läßt sich aus Aceton oder Bzl. (bei nicht allzu langem Kochen) umkrystallisieren, F. 195° unter Zers.; geht durch Kochen mit A. quantitativ in die wasserfreie Substanz über; im Anilinbade wird das Hydratwasser vollkommen ausgetrieben; durch Kochen der gefällten Substanz mit A. oder Eg. entsteht sogleich die wasserfreie Substanz; gibt, gelöst in 90%iger Essigsäure, mit Zn auf dem Wasserbad *Phenylphthalidanilid*, $C_{20}H_{16}ON$ (X.); entsteht auch beim Erhitzen von 10 g Phenylphthalid, 25 g salzsaurem Anilin und 40 g Anilin; matte, kreidige Kryställchen (aus verd. Methylalkohol), F. 195°, wird beim Reiben elektrisch, zeigt die TAFELsche Anilidrk. — Verb. $C_{40}H_{32}O_3N_2$ (XI.?) ; harte Nadelchen (aus A.), F. 196°; unl. in h. Alkali, wird durch konz. HCl citronengelb, l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe.

p-Tolylphenylketon (*p*-Tolylbenzoi); Darst. aus 1 kg Toluol, 50 g $AlCl_3$ und 100 g Benzoylchlorid und Dest. des Reaktionsprod. (Fraktionen 250—290° und 290 bis 300°); Krystalle (aus Ätheralkohol); gibt mit 4%iger Permanganatlösung in emaillierten Blechtöpfen (Deckel = mit W. gefüllte Porzellanschale) *p*-Benzoylbenzoesäure; Krystalle (aus 30%iger Essigsäure). NH_4 -Salz; Nadeln (aus h. W.). — Die S. gibt beim Erwärmen der Thionylchloridlsg. das *Chlorid*; Krystalle; gibt mit durch Bzl. verd. Anilin das wahre *Anilid* (XII.); farblose Nadelchen (aus verd. Aceton), F. 171°; gibt mit konz. H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ -Pulver bläulichrote Färbung.

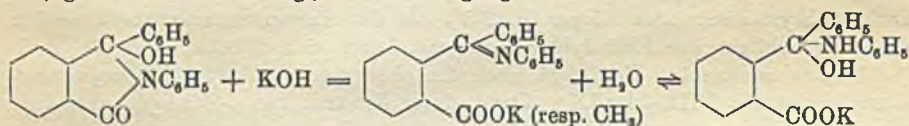
o-Benzoylbenzoesäurechlorid; das der Carbonsäureform entsprechende Chlorid entsteht mittels PCl_5 , mittels Thionylchlorid hergestelltes Chlorid gibt mit Bzl. u. Anilin das in Alkali l. Pseudoanilid u. das darin unl. wahre *Anilid* (XIII.); farblose Kryställchen (aus Essigsäure), F. 195°, l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; gibt in 90%iger Essigsäure mit Zn *Phenylphthalid* (XIV.); Nadeln (aus Essigsäure), F. 115°. (Monatshefte f. Chemie 28. 1211—30. 30/11. [11/7.*] 1907. Prag. Chem. Lab. der Deutschen Univ.)

BLOCH.

Hans Meyer, *Die Konstitutionsbestimmung der isomeren o-Ketosäurederivate.*

Die Lösung der Frage, welche der möglichen Konstitutionsformeln den einzelnen Vertretern der beiden Reihen sowie den freien SS. selbst zu erteilen sei, ergibt sich für die *Benzoylbenzoesäure* (und daraus mutatis mutandis für die übrigen aromatischen o-Ketosäuren) aus folgendem: Die Verss. zur Darst. des *Methylesters der p-Benzoylbenzoesäure* nach sämtlichen bekannten Methoden ergaben nur den bereits bekannten Ester vom F. 107° von PLASKUDA. Aus den Mutterlaugen wurden zwar öfters weit leichter l., niedriger schmelzende Fraktionen erhalten, bei deren Reinigung jedoch auch nur PLASKUDAScher Ester herauspräpariert werden konnte. Verss. zur Darst. eines gemischten Anhydrids mit Essigsäure (wie bei der o-Benzoylbenzoesäure) ergaben beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nur Ausscheidung von unveränderter p-Benzoylbenzoesäure in besonders schönen Krystallen.

Konstitutionsbest. der isomeren Ester der o-Benzoylbenzoesäure. Das Pseudoanilid der Benzoylbenzoesäure (vgl. vorsteh. Ref. u. Formel VIII. oder IX.) geht mit KOH in Lsg., welcher Vorgang durch:



dargestellt werden kann. Diese alkal. Lsg. gibt mit Dimethylsulfat unter bestimmten Kautelen einen *Methylester* (grünlichgelbe Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 132°), dem nur die mittlere Formel zukommen kann. Er gleicht als Carbonylmethylderivat des Benzophenonansils (Diphenylmethylenanilins) diesem in bezug auf Farbe, Löslichkeitsverhältnisse, Stabilität gegen Alkali und große Empfindlichkeit gegen SS. Bei kurzem Digerieren mit letzteren, z. B. HCl, wird er auch fast vollständig verseift; beim Erwärmen mit 10%iger Essigsäure tritt keine Verseifung ein, doch der Anilinrest wird abgespalten und es entsteht der PLASKUDASche o-Benzoylbenzoesäureester. Damit ist die Konstitution des einen o-Benzoylbenzoesäureesters u. zugleich aller isomeren Derivate dieser S. bestimmt.

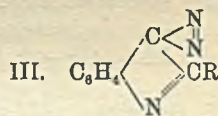
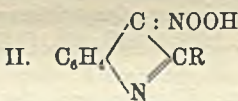
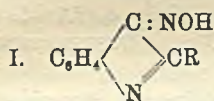
Eine zweite Methode der Konstitutionsbest. ergibt sich aus folgendem: Während nur ein einziges o-Benzoylbenzoesäureamid aus beiden Chloriden entsteht, gibt es ein wahres *Carbonsäureanilid* und ein Pseudoanilid; ersteres entsteht aus dem mittels PCl_5 erhältlichen *Chlorid*, das krystallisiert, letzteres aus dem mit Thionylchlorid erhältlichen Chlorid.

Aus den Beobachtungen ergibt sich, daß *o-Aldehydsäuren* und *o-Ketosäuren* in vielen Punkten analoges Verhalten zeigen: Fast ausnahmslos ist der echte Äther derjenige mit dem niederen Schmelzpunkte. Die mittels Diazomethan oder aus den Ag-Salzen bei niederer Temperatur erhaltenen Ester sind die normalen. Während aber Thionylchlorid bei Aldehydsäuren die wahren Aldehydsäurechloride erzeugt, bildet es mit den Ketosäuren Pseudochloride. Für die aromatischen o-Aldehydsäuren, mit Ausnahme der Opiansäure, nimmt WEGSCHEIDER (Monatshefte f. Chemie 26. 1234; C. 1906. I. 465) in wss. Lsg. eine im wesentlichen der Oxylactonform oder einer anderen sehr schwach sauren tautomeren Form entsprechende Konstitution an. Die SS. vom Typus der Benzoylbenzoesäure dürften nach obigem in freier Form und in Lsg. die Konstitution des aus ihnen mittels Diazomethans erhältlichen Esters haben und sind sonach wahre Ketosäuren. Mit geänderter Temperatur können sie jedoch ein verschiedenes Verhalten zeigen; so liefert o-Benzoylbenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, bei höherer Temperatur das Pseudoanilid, trotzdem sie bei Zimmertemperatur nach Leitfähigkeitsmessungen (von FLASCHNER; 100 K = 0,0320—0,0379) eine recht starke S. ist. (Monatshefte f. Chemie 28. 1231—38. 30/11. [11/7.*] 1907. Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) BLOCH.

E. Léger, *Umwandlung des Barbaloins in ein isomeres Aloin: das β -Barbaloin; Vorkommen des letzteren in verschiedenen Aloearten.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 469.) Nachzutragen ist folgendes. Das β -Brombarbaloin krystallisiert aus 90%ig. A. in der Regel mit 5 Mol. Krystallwasser. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 5—10. 1/1.) DÜSTERBEHN.

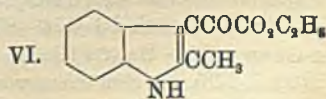
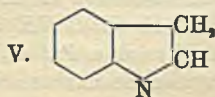
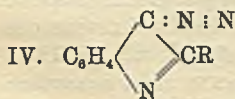
G. Hüfner, *Allerlei Beobachtungen und Betrachtungen über das Verhalten des Oxyhämoglobins Reduktionsmitteln gegenüber.* Vf. führt aus, daß der Vorgang der Reduktion des Oxyhämoglobins nur selten quantitativ verläuft, daß sich vielmehr (mehr oder weniger) Nebenreaktionen abspielen, infolge deren ein Teil des lose gebundenen O, der sich eigentlich ganz vom Hämoglobin hätte losreißen sollen, vielleicht aber auch frei geworden war, doch wieder zurückgehalten wird u. scheinbar nicht nur zur Oxydation anderer organischer Moleküle, sondern auch zu einer perversen Oxydation des eigenen Farbstoffmoleküls verbraucht wird. Vf. belegt seine Ausführungen durch Beispiele. Auch über die Frage nach der chemischen Konstitution des freien *Methämoglobins* u. dessen Verhältnis zum Sauerstoff finden sich Angaben. (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-ENGELMANN). Physiol. Abt. 1907. 463—69. 31/12. 1907.) BRAHM.

A. Angeli und G. Marchetti, *Neue Reaktionen der Indole und der Pyrrole.* In früheren Unterss. ist gezeigt worden, daß Indole und Pyrrole, die 1 H-Atom in β -Stellung frei haben, mit Amylnitrit oder Äthylnitrat (in Ggw. von Natriumalkoholat oder metallischem Na) leicht die Na-Verbb. der entsprechenden Nitroso- und Nitroverbb. (Formel I. und II.) ergeben. Diese Verbb. lassen sich zu Amino-derivaten reduzieren, die mit salpetriger S. Diazoprodukt der Formel III. oder IV.



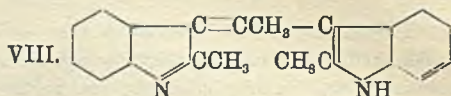
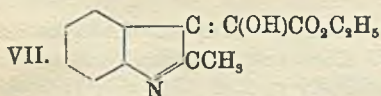
bilden. In diesem Verhalten ähneln die Indole und Pyrrole den Phenolen, bezw. den Aminophenolen. Analog der CLAISENSchen Rk. kondensieren sich die Indole und Pyrrole auch mit Estern der Carboxylsäuren. Vf. verglichen das Indol, besonders in seiner tautomeren Form (V.) mit dem Benzylcyanür, $C_6H_5CH_2CN$, das ebenfalls Isonitroso- und Nitroprodukt der Formel $C_6H_5(CNOH)CN$, bezw. $C_6H_5 \cdot CH(NO_2)CN$ liefert.

Zu ihren Verss. benutzten Vf. das α -Methylindol, das mit Natriumäthylat (je 1 Mol.) in absolutem Ä. gel. und unter Eiskühlung allmählich mit 1 Mol. Amylformiat versetzt wurde. Dabei wurde der bereits von PLANCHER und PONTI beschriebene *Methylindolaldehyd*, $C_{10}H_9ON$, zunächst natürlich in Form seines schon durch H_2O zerlegbaren Na-Salzes, erhalten. Krystalle, F. 198°, identifiziert noch durch das *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{14}O_2N_4$, u. durch das *Semicarbazon*, $C_{11}H_{12}ON_4$. Analog ergab α, α -Dimethylpyrrol mit Amylformiat geringe Mengen eines durch sein *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{14}O_2N_4$, rote Nadelchen (aus A. oder Aceton), F. 210°, charakterisierten Körpers. — Mit Oxalsäureäthylester und met. Na bildet α -Methylindol den α -Methylindoloxalsäureester, $C_{18}H_{18}O_3N$ (Formel VI. oder VII.),



gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 126°. Wird durch wss., alkoh. KOH leicht zur ent-

sprechenden Säure, $C_{11}H_9O_3N$, gegen 190° sich zers., ll. in A. und Aceton, fast unl. in Ä. und Bzl., verseift. — Bei Einw. äquimolekularer Mengen von α -Methylindol, Essigester und Natriumäthylat in äth. Lsg. entsteht, wohl durch Kondensation des in erster Phase entstehenden Acetylprod. mit 1 Mol. Methylindol, eine Verbindung $C_{20}H_{18}O_3N$ wohl der Formel VIII., glänzende Krystalle (aus sd. Bzl.), F. 203° . (Atti



R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 790—95. 15/12. 1907. Florenz. Chem.-pharmazout. Lab. des K. Inst. f. höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

Henri Chaumat, *Elektrolytische Reduktion des Indigos*. Die vom Vf. gewählte Arbeitsweise ist folgende. Sehr fein pulverisierter Indigo wird mit irgend einem leitenden, etwas gröber pulverisierten Körper, z. B. Graphit, innig gemischt, das Gemisch in einem Leinwandsack um einen Kohlenkern geschichtet, der Sack in eine wss. Sodalslg. gehängt und das Ganze mit dem negativen Pol einer Stromquelle verbunden. Die Anode ist durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt. Man erhält unter diesen Bedingungen im Kathodenraum eine konz. Lsg. von Indigweiß bei 30—40% Stromausbeute. Die Soda kann auch durch ein Erdalkalisalz ersetzt werden. Das Indigo-Graphitgemisch darf nicht zu fein pulverisiert und zu fest gepackt, aber auch nicht zu grob gepulvert sein. Enthält das Bad außerdem Alkali- oder Erdalkalisulfite, -disulfite oder -sulfide, so kann das Diaphragma wegbleiben, weil der sich an der Anode entwickelnde O von diesen Salzen leichter absorbiert wird, als vom Indigweiß. Man erzielt in diesem Falle eine bessere Stromausbeute, trotz geringerer Quantitätsausbeute. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1419—21. [30/12*. 1907.]; 146. 231. [3/2.* 1908.]) DÜSTERBEHN.

S. Gabriel u. Adolf Sonn, *Übergang von der Chinoxalin- zur Pyrazinreihe*. In dem Referat auf S. 393 soll der einleitende Satz folgendermaßen lauten: „Während das Chinoxalin nach HINSBERG (LIEBIGS Ann. 237. 335) mit starker Salpetersäure wahrscheinlich ein Nitroprodukt liefert und gegen Chromsäuregemisch sehr beständig ist, führt die Oxydation mit $KMnO_4$ zur 2,3-Pyrazindicarbonsäure (II).“ Redaktion.

H. C. Haslam, *Trennung der Proteine*. II. Teil. *Deuteroalbumosen*. (Vgl. Journ. of Physiol. 32. 267; C. 1905. I. 1656.) Vf. teilt die Albumosen auf Grund ihrer verschiedenen Fällbarkeit durch Ammoniumsulfatlg. und Alkohol in 5 verschiedene Gruppen: Heteroalbumosen, α - und β -Protoalbumosen und α - und β -Deuteroalbumosen. Nach Entfernung der Heteroalbumosen wird die Protoalbumose durch fraktionierte Fällung mit $(NH_4)_2SO_4$ von der Deuteroalbumose getrennt. Diese kann durch Zink- und Ammoniumsulfat nicht weiter fraktioniert werden, doch bewirkt 50%ig. Alkohol eine Zerlegung in den α - und β -Bestandteil. (Journ. of Physiol. 36. 164—76. 29/11. 1907. Cambridge. Patholog. Lab.) ABDERHALDEN.

Otto von Fürth und Ernst Jerusalem, *Über die chemische Stellung der Pankreasnucleinsäure (Guanylsäure)*. 2. Mitteilung (1. Mitteilung s. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 174—87; C. 1907. II. 923). Vff. bestreiten die Existenz der α -Guanylsäure BANGS (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 174; C. 98. II. 1210; 1901. I. 748), da sich diese von der Thymusnucleinsäure NEUMANN'S nicht wesentlich unterscheidet. Nur auf das Nucleoprotein HAMMARSTENS (Ztschr. f. physiol. Ch. 19. 20) darf der Name Guanylsäure angewandt werden, da es sich nach BANG

(Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 4. 175; C. 1903. II. 386) durch einfachen Aufbau aus Phosphorsäure, Guanin und Pentose von anderen Nucleinsäuren auszeichnet. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 146—50. Dez. 1907. Wien.) **ABDERHALDEN.**

Physiologische Chemie.

G. André, *Über die Konstanz der Zusammensetzung pflanzlicher, durch aufeinanderfolgende Extraktionen erhaltener Säfte.* Preßt man Pflanzenorgane, die unter hohem Drucke von ihrem Saft größtenteils befreit sind, nach Mischung mit einem gleichen Volumen W. unter steigendem Druck aus, so bleibt in den verschiedenen Fll. das Verhältnis Stickstoff : Extrakt, Asche : Extrakt nahezu konstant und unabhängig vom Druck. Doch gilt diese Beziehung nicht durchgehends. Bei Extraktion mit h. W. werden die Verhältnisse durch Koagulation von Eiweiß und Ausscheidung von Phosphaten andere. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1349 bis 1352. [23/12.* 1907.]) **LÖB.**

J. Lewkowitsch, *Niamfett.* Bezugnehmend auf die Angaben von **EDIE** (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1148) gibt Vf. die von ihm bei der Unters. dieses von *Lophira alata*, *Banks*, stammenden Fettes gefundenen Werte an; es wird aus den Kernen gewonnen und beträgt 41,19% derselben. Vom Vf. selbst dargestelltes Fett zeigte: D. bei 40° (W. von 40° = 1) 0,9105, VZ. 195,6, Jodzahl 68,4, Unverseifbares 1,49%. Ein im Sudan hergestelltes Fett ergab entsprechend: 0,9063—190,1—78,12—1,38%. (Journ. Chem. Soc. Ind. 26. 1265—66. 31/12. [2/12.*] 1907.) **RÜHLE.**

Fritz Eduardoff, *Über Kautschukuntersuchungen in Amani (D.-O.-Afrika).* Vf. hat früher (Gummi-Ztg. 21. 635) über Unterss. berichtet, die mit durch NH_3 konserviertem Latex von *Ficus Holstii* und anderen *Ficus*arten aus Amani in Deutschland ausgeführt worden sind. Durch das Studium der Einw., die Jod und Brom auf die Kautschuksubstanz und die Harze ausüben, gedachte Vf., Anhaltspunkte für die Frage der *Präexistenz des Kautschuks im Latex* gewinnen zu können. Diese früheren Unterss. hatten zu den folgenden Resultaten geführt: Bei der Einw. von Jod oder von Jod und Jodüberträgern auf Auszüge des Latex mit Äther, Lg. (Kp. 50—60°), Benzin (Kp. 80—160°) u. Chlf. konnten keine Jodeinwirkungsprodd. erhalten werden. Die Einw. des Jods schien sich vielmehr nur auf eine Zers. der Harzsubstanz zu beschränken; denn während direkt aus den Ausschüttelungen weiße, amorphe, nach dem Umkrystallisieren aus A. scharf bei 210° schmelzende Harze erhalten wurden, schmolzen die nach der Jodbehandlung analog gewonnenen Prodd. unscharf bei 60°. Bei den Verss. über die Einw. von Brom war zunächst der Gehalt des Ätherextraktes an Harz und Kautschuksubstanz ermittelt worden und dann dem Kautschukgehalt entsprechend Brom in reichlichem Überschuß zugesetzt worden. Es fiel ein Bromid aus, das als das bekannte Kautschuktetrambromid identifiziert werden konnte. Die Mutterlauge ergab quantitativ die vorher ermittelte Harzmenge, doch war das Harz, genau wie bei der Jodeinw., verändert, aber bromfrei.

Entsprechende Verss. hat nun Vf. in Deutsch-Ostafrika mit frischer Kautschukmilch ausgeführt, die demselben Pflanzenindividuum entstammte, wie der früher untersuchte konservierte Latex. Bei der Einw. von Jod konnten auch in diesem Falle keine jodhaltigen Prodd. gewonnen werden. Dagegen ergab die Unters. des Albanrückstandes der Ätherausschüttelungen ein von den früheren abweichendes Resultat. Während die mit NH_3 versetzte, nach Deutschland transportierte Milch ein Alban geliefert hatte, das vor der Jodbehandlung bei 210°, nach der Jod-

behandlung bei ca. 60° schmolz, hat das aus der frischen Milch desselben Baumes nach der Einw. von Jod gewonnene Alban F. 210°, während direkt gewonnenes (der Kautschuk wurde durch A. ausgefällt) sich bei ca. 154° zers. Der alte, lange Zeit mit NH_3 versetzt gewesene Latex von *Ficus Holstii* hatte demnach, was das Harz betrifft, Veränderungen erlitten.

Bei der Einw. von Brom auf *Ficus Holstii*-Milch wurden folgende Beobachtungen gemacht. Frisch gezapfte Milch lieferte, mit und ohne NH_3 -Zusatz ausgeäthert, die gleichen Bromierungsprodd., doch ist der Reaktionsverlauf ein anderer, als beim konservierten Latex. Werden die Ätherextrakte des frischen Latex mit Brom versetzt, so scheidet sich sofort ein Bromid aus. Erst wenn größere Mengen Brom zugesetzt werden, werden weitere Mengen eines Bromids gebildet, das mit dem zuerst entstandenen nicht identisch zu sein scheint. Während das erste Bromid nach dem Auswaschen mit A. und Ä. und sorgfältigem Trocknen an der Luft sich als haltbar erweist, zers. sich das zweite nach einigen Tagen. Das erste Bromid zers. sich bei ca. 135°, das zweite bei ca. 124°. Aus dem Umstande, daß frischer u. konservierter Latex bei der Bromierung sich verschiedenartig verhalten, könnte auf das Vorhandensein einer eigenen Polymerisationsstufe der Kautschuksubstanz im frischen Latex geschlossen werden.

Vf. hat sodann die *Einw. nitroser Gase auf die Kautschuksubstanz im frischen Latex* untersucht. Eine vorherige Entfernung des Harzes konnte nicht stattfinden, doch zeigten Parallelvers., daß die Resultate durch die Ggw. von Harz nicht beeinflußt werden. Es wurden die äth. Auszüge frisch gewonnener Milch von *Kickxia elastica* u. *Castilloa elastica* verwendet. Das Gewicht der erhaltenen Nitrosierungsprodd. kommt der Berechnung nahe. 2,1675 auf 1 g Kautschuksubstanz (HARRIESCHES Nitrosit „c“ verlangt 2,1250, ALEXANDERSCHES Nitrosat 1,9984 g). Die aus ausgeschiedenem Kautschuk und dem Latex von *Kickxia elastica* erhaltenen Nitrosierungsprodd. stimmen in ihren physikalischen Eigenschaften überein, so daß, falls im Latex die Kautschuksubstanz in weniger polymerisierter Form enthalten ist, auch eine Veränderung der Polymerisation bei der Nitrosierung angenommen werden muß. Die Verwendung von nitrosen Gasen aus Stärke und HNO_3 (D. 1,4) oder As_2O_3 und HNO_3 (D. 1,4) hat anscheinend keinen Einfluß auf das Entstehen verschiedener Nitrosierungsprodd. Dagegen unterschied sich das aus *Castilloa*-Kautschuk mit As_2O_3 u. HNO_3 (D. 1,25) erhaltene Nitrosierungsprod. von den anderen.

Unterss. über den *Einfluß verschiedener Koagulationsmittel auf das Verhältnis des Kautschuks zu Harz in den gefällten Produkten*, die mit rohem Kresol, Koalalex, roher Carbolsäure, Essigsäure u. Alkohol unter Verwendung von Milch dreijähriger *Kickxia*-Bäume ausgeführt wurden, ergaben, daß die Koagulation am schnellsten durch 2%ig. Kresol- u. 2%ig. Phenollsg. bewirkt wird, 98%ig. A. koaguliert etwas langsamer, 2%ige Koalalexlg. bedeutend langsamer u. 2%ige Essigsäure (desgleichen konz.) überhaupt nicht. Die erhaltenen Prodd. weisen große Verschiedenheiten in der Färbung und wesentliche Schwankungen des Verhältnisses Kautschuk : Harz (1 : 0,10 bei Kresol, 1 : 0,21 bei Carbolsäure) auf. Auch der Charakter des Kautschuk-KW-stoffes wird durch das Koagulationsmittel beeinflußt.

Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß sich alkoholfreier Ä. besser als Petroleumdestillate, Chlf. etc. als Extraktionsmittel für Latex eignet, u. daß nach Vers., die mit der Milch von *Hevea*, *Castilloa elastica*, *Kickxia elastica* u. *Ficus Holstii* ausgeführt wurden, nicht nur der im Latex enthaltene KW-stoff, sondern, entgegen den Behauptungen WEBERS, auch der ausgeschiedene Kautschuk in Ä. l. ist. (Gummi-Ztg., Dresden 22. 387—88. 10/1. 1908. [Okt. 1907.] Amani [D.-O.-A.]

ALEXANDER.

D. Spence, *Der Latex von Funtumia elastica Stapf. I. Analyse des Latex*. Bei der Analyse einer Probe des Milchsafte von *Funtumia elastica* Stapf fand Vf.

folgendes: W. 76,20%, Kautschuk 19,85%, Harze oder acetonlösliche Anteile 2,00%, organische Krystalloide (Zucker, organ. SS. u. gewisse N-Verbb.) 1,39%, unlösliche Konstituenten (hauptsächlich Proteinsubstanzen) 0,36%, Gesamt-N 0,438% (als Protein 2,73%, Vf. hält die bei Kautschukanalysen übliche Umrechnung des Gesamt-N auf Protein für nichtssagend u. äußerst irreführend), Mineralsubstanzen 0,266% (hauptsächlich K, Fe, Ca, Mg als Phosphate, Sulfate u. Oxalate, 0,21% sind als l. K-Salze zugegen). Der Kautschukgehalt ist für Latex dieser Herkunft auffallend gering.

Bei der Analyse einer Probe des gewaschenen, aus dem Latex durch Essigsäure u. alkoh. Kreosotlsg. abgeschiedenen Kautschuks wurden die folgenden Werte gefunden: Kautschuk 88,9%, Harze 9,6%, unlösliche Verunreinigungen (hauptsächlich Protein) 1,47%, W. 0,4%, N 0,93% (als Protein 5,8%), Asche 0,09% (hauptsächlich Fe_2O_3 , CaO u. PO_4). Der Kautschuk ist hellbraun gefärbt u. nicht klebrig. Es ist bemerkenswert, daß der Gehalt an „unl. Verunreinigungen“, die hauptsächlich aus koaguliertem Protein bestehen, bedeutend geringer ist, als der aus dem Gesamt-N berechnete Proteingehalt. Der Hauptanteil des N muß deshalb in anderer Form zugegen sein, als als wirkliches Protein. Auch die Abwesenheit von K in der Asche des Kautschuks ist beachtenswert, da sich der Latex durch einen hohen K-Gehalt auszeichnet. Aus den Unterss. des Vfs. ergibt sich, daß die Kautschukmenge, die aus *Funtumia elastica* erhalten werden kann, beträchtlichen Schwankungen unterliegt, u. daß die Anzapfungsbedingungen noch ausfindig gemacht werden müssen, bei denen die Maximalausbeute an Kautschuk bei einem Minimalgehalt an Harzen u. anderen Verunreinigungen erhalten werden kann.

II. *Die krystalloiden und anorganischen Konstituenten der Kautschukmilch und eine neue Methode zu deren Best.* Durch die Veraschung können die mineralischen Bestandteile des Latex bestimmt werden, doch nicht die Form, in der sie in der Milch enthalten sind. Vf. hat deshalb das folgende Verf. zur *Best. der anorganischen u. organischen Krystalloide in der Kautschukmilch* ausgearbeitet:

50 ccm des Latex werden in ein Dialysatorrohr gebracht, das die Form einer gewöhnlichen Wurtschale besitzt, u. in einer weithalsigen Flasche von 200 ccm Fassungsvermögen gegen ein gemessenes Volumen W. (100—150 ccm) 40 Stunden lang dialysiert. Die Flasche wird durch einen das Dialysatorrohr tragenden Stopfen verschlossen. Drei solcher Verss. werden auf einmal angesetzt. Der nicht dialysierbare Rückstand wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft und verascht. Die Asche wird gewogen u. qualitativ untersucht. Die Verdampfungsrückstände der Dialysate, die beim Latex von *Funtumia elastica* in W. sl. waren und süß schmeckten, wurden in folgender Weise weiter behandelt. Der erste wird in W. gelöst, die Lsg. in einer Platinschale eingedampft und verascht und die gewogene Asche, soweit als möglich, für quantitative Bestst. benutzt. Den Dialysatrückstand vom zweiten Vers. extrahiert man mit h. A. Das Extrakt besteht aus organ. SS. und deren l. Salzen neben etwas l. Zucker, während die anorganischen Salze und zuckerartige Hexahydrobenzolderivate zurückbleiben. Beide Anteile werden gewogen u. in den beiden Fraktionen die betreffenden Subst. in geeigneter Weise identifiziert. Das dritte Dialysat wird für allgemeine qualitative Proben u. für die Isolierung der zuckerartigen Substanzen benutzt. Beim Latex von *Funtumia elastica* wurde aus dem Dialysat durch Konzentration u. Zusatz von A. ein Prod. ausgefällt, das mit dem von WEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3108; C. 1903. II. 1003) aus der Milch von *Castilloa elastica* isolierten Zucker identisch zu sein scheint. Die Gegenwart von Pentosen, deren Nachweis durch die Arbeiten von HARRIES ein besonderes Interesse gewonnen hat, konnte nicht festgestellt werden. Der Dialysatrückstand des Latex von *Funtumia elastica* ist unl. in Bzl. und Chlf., u. teilweise (20%) l. in Alkohol u. Aceton. Er reagiert schwach sauer und wird

durch Alkali intensiv gelb gefärbt. Beim Kochen tritt Dunkelfärbung, aber keine Entw. fl. Basen ein. Die wss. Lsg. reduziert FEHLING'sche Lsg. u. gibt mit neutralem AgNO_3 einen weißen Nd. und beim Kochen Silberspiegel. Der Gehalt des Latex an organ. Krystalloiden (Zucker, organ. SS., N-Verbb.) betrug 1,4%, der Gehalt an krystalloider Mineralsubstanz (Asche im Dialysat) 0,206%, während in den nicht dialysierbaren Anteilen 0,0544% unl. organische Substanzen gefunden wurden. Der durch direkte Veraschung des Latex ermittelte Aschengehalt betrug 0,265%. Ca und Fe sind in Latex als unl. Phosphate, Sulfate und Oxalate enthalten. Calciumoxalat konnte durch Zentrifugieren des Latex direkt nachgewiesen werden.

Zum Schlusse weist Vf. darauf hin, daß die Prüfung einer gewaschenen Kautschukprobe auf die Ggw. von K-Salzen ein Mittel zur Beurteilung der Reinheit bietet. (Liverpool, Univ., Inst. of Commercial Research in the Tropics. Bericht Nr. 9. 17 Seiten. Sep. v. Vf.)

ALEXANDER.

D. Spence, *Methoden zur Analyse von Rohkautschuk*. Vf. bespricht die bekannten Methoden u. die Schwierigkeiten der *Analyse von Rohkautschuk* und weist auf die Bedeutung hin, welche die Aufstellung international anerkannter Analysemethoden haben würde. Der Analysengang, den der Vf. als empfehlenswert bezeichnet, besteht kurz in folgendem: Eine größere (500 g) sorgfältig hergestellte Durchschnittsprobe wird gewaschen und der Waschverlust bestimmt. 10 g des technisch reinen Kautschuks werden im Vakuum über H_2SO_4 vollkommen getrocknet. Zur Harzbest. werden 4—6 g der getrockneten Probe mit Aceton erschöpfend extrahiert u. das Gewicht des Harzes aus dem Acetonrückstande bestimmt. 1,5 g der harzfreien, über H_2SO_4 zur Gewichtskonstanz getrockneten Probe läßt man in der Kälte mit ca. 100 ccm Bzl. unter häufigem Schütteln stehen, bis eine gleichmäßige Lsg. entstanden ist. Die dazu erforderliche Zeit hängt von der Art des Kautschuks ab u. schwankt zwischen einigen Stunden u. mehreren Tagen. Die Lsg. wird mit Bzl. auf 200 ccm verd. u. durch ein mit Glaswolle beschicktes, bei 65° getrocknetes u. gewogenes Filterrohr filtriert. Die ersten 100 ccm des Filtrates bringt man in einen gewogenen Erlenmeyer. Den Rest der Lsg. verd. man dann weiter mit Bzl. u. bringt die unl. Anteile quantitativ auf das Filter, das mit Bzl. u. zuletzt mit A. vollkommen ausgewaschen wird. Man trocknet es erst bei 65° u. schließlich bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über H_2SO_4 . Aus den im gewogenen Erlenmeyer befindlichen ersten 100 ccm der Lsg. destilliert man das Bzl. auf dem Wasserbade ab und entfernt die letzten Anteile durch Erhitzen im CO_2 -Strome auf 80°. Das am Boden und den Wänden haftende Kautschukhäutchen wird schließlich über Paraffin u. konz. H_2SO_4 im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der N-Gehalt wird nach KJELDAHL in 2 g des technisch reinen Kautschuks bestimmt. Zur Aschenbest. müssen 4—5 g, nicht wie gewöhnlich 1 g, genommen werden. Es empfiehlt sich, die Asche qualitativ auf das Vorhandensein von Fe, Al, Ca, Mg u. von Chloriden, Sulfaten u. Phosphaten zu prüfen. Bei Proben unbekannter Herkunft können dadurch Anhaltspunkte über den Ursprung der Probe gewonnen werden. (Liverpool, Univ., Inst. of Commercial Research in the Tropics, Bericht Nr. 10. 16 Seiten. Sep. v. Vf.)

ALEXANDER.

D. Spence, *Die Verteilung von Protein in Parakautschuk*. Von verschiedenen Autoren ist festgestellt worden, daß sich im Parakautschuk Anteile eines in den bekannten Kautschuklösungsmitteln unl. Stoffes befinden. SEELIGMANN (Le Caoutchouc et la Guttapercha, Paris 1896) hat diese Erscheinung auf das Vorhandensein verschiedener isomerer Kautschuk-KW-stoffe zurückgeführt und hat diesem

Umstände große Bedeutung für die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks beigemessen. Vgl. auch die Arbeiten von WEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 779; C. 1900. I. 859) u. von FENDLER (Gummi-Ztg. 19. 41; C. 1904. II. 1670). In der vorliegenden Abhandlung berichtet Vf. über eingehende diesen Gegenstand betreffende Unters., und weist auf die auffallenderweise von allen früheren Autoren übersehene Tatsache hin, daß dieser unl. Anteil des Parakautschuks nicht unbedeutliche Mengen von N enthält. Extrahiert man Parakautschuk mit Lösungsmitteln, am besten mit Chlf., unter zeitweiser Erneuerung des Lösungsmittels, so bleibt eine Substanz zurück, die so lange noch Lösungsmittel vorhanden ist, gallertartig ist, aber zu einer hartem, fast zerreibbaren, braunen M. eintrocknet. Diese M. quillt bei der Einw. von neuen Mengen Lösungsmittel nicht wieder auf u. besitzt keine der Eigenschaften des Kautschuks. Ihr N-Gehalt steigt mit der Einwirkungsdauer des Lösungsmittels. Bei einer Probe, die 3 Monate lang mit Chlf. behandelt worden war, betrug das Gewicht des unl. Rückstandes 1% der angewandten Kautschukmenge und der N-Gehalt des Rückstandes 5,4%. Die zurückbleibende Masse ist in verd. SS. und Alkalien unl., wird aber durch konz. HNO_3 oxydiert. Sie gibt die Xanthoproteinrk. aber nur unendlich die MILLONsche Rk. Es kann kein Zweifel sein, daß in dieser unl. Substanz ein wirklicher Eiweißkörper enthalten ist, u. zwar nach dem N-Gehalte mindestens 33%. Mkr. Unters. haben gezeigt, daß dieser Eiweißkörper die M. in Form äußerst feiner Fasern oder Häutchen durchzieht. Das Verhalten, das Parakautschuk gegen Lösungsmittel zeigt, läßt sich auf eine mechanische Wirkung dieses Eiweißkörpers zurückführen. Bei der Einw. von Lösungsmitteln auf das Rohprod. verhalten sich die Eiweißhäutchen wie eine halbdurchlässige Membran. Das Lösungsmittel geht durch die Eiweißhäutchen hindurch und wird vom Kautschuk-KW-stoff absorbiert. Der letztere dehnt sich dabei stark aus, kann sich aber mit der homogenen, kolloidalen Lsg. nicht vereinigen, weil er von dieser durch die Eiweißmembran getrennt ist. Infolgedessen nimmt das unl. Prod. außerordentlich an Umfang zu und es entsteht eine gallertartige Masse, die nur langsam verschwindet, und zwar in dem Maße, wie die Eiweißhäutchen zerrissen werden. Diese Erklärung des Lösungsvorganges findet eine Stütze in der Tatsache, daß die Lösungsgeschwindigkeit der gelatinösen M. durch heftiges Schütteln erhöht werden kann, und daß auf der Walze vorbehandelter Parakautschuk sich praktisch vollständig in Lösungsmitteln löst. Die Verteilung der Eiweißsubstanz im Kautschuk und die Struktur der Eiweißfasern sind im Original durch Mikrophotogramme erläutert. (Liverpool Univ. Inst. of Commercial Research in the Tropics. Bericht Nr. 13. 11 SS. Sep. v. Vf.) ALEXANDER.

R. Combes, Über eine allgemeine Methode des mikrochemischen Nachweises und über ihre Anwendung beim Studium der Verteilung der Saponine in den Pflanzen. Die Pflanzenschnitte werden 24 Stunden in gesättigtes Barytwasser gelegt, wodurch das Saponin in den Zellen als gelatinöse, nahezu farblose Barytverb. gefällt wird. Hierauf werden die Schnitte mehrmals mit Barytwasser u. sodann mit Kalkwasser, in dem die Verb. unl. ist, gewaschen und so das überschüssige Ba entfernt. Schließlich behandelt man die Präparate mit 10%ig. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg., wodurch die Barytverb. zers. u. das Ba in den Zellen als unl., citronengelbes Bariumchromat niedergeschlagen wird. Die tanninhaltenen Zellen unterscheiden sich von den saponinführenden durch einen braunroten Nd., der mit dem gelben Bariumchromat nicht verwechselt werden kann. Zur Kontrolle kann man die mit Barytwasser behandelten Schnitte anstatt mit Kalkwasser mit reinem W. auswaschen, in welchem die Saponinbarytverb. l. ist. In diesen mit W. von etwa 40° gewaschenen Schnitten werden dann die ehemals saponinhaltigen Zellen mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nicht mehr reagieren. — Vf. hat unter Benutzung des vorstehend beschriebenen Verf. die Lokalisierung

und Entw. der Saponine in *Gypsophila paniculata*, *Saponaria officinalis*, *Arum maculatum*, *Aesculus Hippocastanum*, *Anagallis arvensis* und *Digitalis purpurea* studiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1431—33. [30/12*. 1907.]) DÜSTERB.

E. de Kruff, *Einige Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wassers und über die Diastasen der Früchte von Cocos nucifera*. In der Fl. von Cocosnüssen fand Vf. Gase, die aus 98% CO₂, 0,2% O und 0,3% N bestanden, außerdem Saccharose, die erst während der Reifung der Nüsse durch Invertierung entstanden sein kann. Hierbei ist eine im W. der Frucht gel. Diastase beteiligt, welche aus den Eiweißzellen abgeschieden wird. Neben dieser *Sucrase* befindet sich noch im W. eine *Oxydase* und *Katalase*. Von diesen 3 Diastasen des Fruchtwassers sind bei sehr jungen Früchten nur die *Oxydase* und *Katalase* vorhanden. Das Haustorium enthält in seinen Zellen ferner noch *Lipase*, eine proteolytische *Diastase*, *Amylase*, *Katalase* u. *Peroxydase*. (Bull. du Départ. de l'Agric. aux Indes néerland. 4. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

A. W. K. de Jong, *Individuelle Unterschiede in dem Alkaloidgehalt der Cocapflanzen*. Aus den Unterss. des Vfs., die sich auf Menge, Gewicht und Alkaloidgehalt der Cocablätter erstrecken, geht hervor, daß zwischen den Cocapflanzen Unterschiede in der Alkaloidproduktion vorhanden sind, und daß die vegetative Kraft der Pflanzen nicht gleich ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 16—24. Januar 1908. [Juli 1907.] Buitenzorg, Java.) LEIMBACH.

L. Rosenthaler und P. Stadler, *Über das Rhizom von Panax repens Maxim.* Bei einer eingehenden Beschreibung des Rhizoms der in Japan einheimischen Araliacee *Panax repens* erwähnen Vf., daß von WENTRUP (Dissertation, Straßburg 1907) aus dieser Droge ein *Saponin* C₂₄H₃₄(OH)₆O₄ isoliert worden sei (20,8%). Es ist zll. in W. und 90% ig. A.; seine wss. Lsg. gibt mit Barytwasser, Bleiacetat und Bleiessig Fällungen. Mit konz. H₂SO₄ tritt erst purpurrote, dann violette Färbung ein. Dem bei der Hydrolyse zu 57,72% entstehenden *Sapogenin* kommt die Formel C₁₄H₂₂O₄ zu. Nach den Tierverss. von KOBERT kann obiges Saponin als relativ ungiftig betrachtet werden, obgleich es noch in einer Verdünnung von 1 : 20000 prompt hämolytisch wirkt. — Die *Araliaceen* scheinen zu den verhältnismäßig saponinreichen Familien zu gehören, während Saponin in der so nahe stehenden Familie der *Umbelliferen*, soweit bekannt, völlig fehlt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 450—56. Dezember [28/10.] 1907. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

L. Guignard, *Über das Pfpfropfen der Cyanwasserstoff liefernden Pflanzen*. Als Versuchsmaterial dienen einerseits *Phaseolus lunatus*, *Photinia*- und *Cotoneaster*-arten, andererseits gewöhnliche Bohnen, Quitten und Hagedorn. Es ergab sich folgendes. Wird eine ein Cyanwasserstoffglucosid enthaltende Pflanze auf eine andere, ein solches *Glucosid* nicht führende Pflanze gepfropft oder umgekehrt, so erfolgt keinerlei Wanderung des Glucosids, weder vom Pfpfropfreis in die Unterlage, noch von der Unterlage in das Pfpfropfreis. Bei denjenigen *Rosaceen*, welche die gemeinsame Eigenschaft besitzen, *Cyanwasserstoffglucoside* zu erzeugen, findet eine Wanderung dieser Substanzen zwischen Pfpfropfreis und Unterlage nur dann statt, wenn, wie z. B. bei *Cotoneaster microphylla* und *Cotoneaster frigida*, die beiden Individuen derselben Art angehören u. dasselbe *Glucosid* enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1376—80. [30/12*. 1907.]) DÜSTERBEHN.

Julius Stoklasa, *Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Funktion des Kalis in Pflanzenorganismus*. Vorläufige Mitteilung. Auf Grund eingehender Verss.

über die physiologische Funktion des Kalis im Organismus der *Zuckerrübe* und der *Gerste* konnte Vf. nachweisen, daß *Kali im Chlorophyll* enthalten ist. Der K_2O -Gehalt betrug 0,43%, bezw. 0,57%. Die Funktion des in komplexen organischen Verbb. im Chlorophyll vertretenen Kaliums ist noch ungewiß, doch ist anzunehmen, daß das Kalium bei dem Auf- u. Abbau der Kohlehydrate durch katalytische Wrkg. beteiligt ist. Durch frühere Unters. hatte Vf. bekanntlich nachgewiesen, daß der Abbau der Kohlehydrate bei Vorhandensein von Kaliumphosphat viel rascher verläuft, wobei Kalium sich durch Natrium nicht ersetzen ließ. Die größten Mengen von Kali sind immer in den Chlorophyllorganen vorhanden. Auch über die Aufgabe des Kalis bei der B. der Stärke in der Gerstenpflanze finden sich wertvolle Angaben, desgleichen bei der Zuckerrübe. Bei Gerste produziert 1 g assimilierten Kalis 23—25 g Stärke bei ungedüngten u. gedüngten Pflanzen. Im Organismus der Rübe produziert 1 g K_2O 25—27 g Saccharose. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 52—61. Jan. Prag. K. K. Böhmisches Techn. Hochsch. Chem.-physiol. Vers.-Stat.)
BRAHM.

Keith Lucas, *Die erregbaren Substanzen des Amphibienmuskels*. Nach einer früher (Journ. of Physiol. 34. 372; 35. 103 u. 310) beschriebenen Methode unterscheidet der Vf. drei verschiedene erregbare Substanzen in den Skelettmuskeln von Fröschen und Kröten, eine Substanz α , in den Muskelfasern selbst enthalten, durch Curare nicht angreifbar, eine Substanz β in den Nervenendigungen, von sehr kurzer Erregungsdauer und größerer Empfindlichkeit für Curare, und endlich eine Substanz γ in den Nervenfasern, deren Erregungsdauer zwischen α und β liegt, u. die auch für schwache Curaredosen empfindlich ist. (Journ. of Physiol. 36. 113—35. 29/11. 1907. Cambridge. Physiolog. Lab.)
ABDERHALDEN.

Arthur Bornstein u. Franz Müller, *Untersuchungen über den genuinen Blutfarbstoff normaler und mit chloresäuren Salzen vergifteter Katzen*. Aus eingehenden Vers. glauben Vff. folgern zu dürfen, daß der normale Blutfarbstoff der Katze weder in seinem optischen Verhalten, noch im Gasbindungsvermögen konstante Werte besitzt. Es ist noch unentschieden, worauf diese individuellen Schwankungen beruhen. Im Blute von mit Magnesiumchlorat vergifteten Katzen ließ sich feststellen, daß nur das eine bekannte Methämoglobin vorhanden ist, und der Rest aus Hämochrom besteht. Bei 70% Methämoglobin tritt Tod ein, während bei nur wenig geringerer Menge Wiederherstellung durch Rückverwandlung von *Methämoglobin* in Hämochrom innerhalb der Erythrocyten stattfindet, ohne daß die Erythrocyten zerfallen. Es erscheint unwahrscheinlich, daß Erhöhung der Sauerstoffspannung im Blute die Vergiftung anders als symptomatisch bekämpft, da der Wiederherstellungsweg (Methämoglobin \rightarrow Oxyhämoglobin) über das reduzierte Hämochrom führt. Vff. empfehlen im Gegenteil, zugleich O- u. CO_2 -reiche Gasmenge atmen zu lassen, da Zunahme der CO_2 -Spannung das Atemzentrum reizt u. die O-Abgabe an die Gewebe fördert. Bei Zerfall der Erythrocyten ist die Nierenschädigung eine unausbleibliche Folge. Die ausführlich beschriebene Methodik u. die Tabellen sind im Original einzusehen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1907. 470—98. 31/12. 1907. Berlin. K. Landw. Hochschule. Tierphysiol. Inst.)
BRAHM.

E. Granström, *Über den Nachweis der Glyoxylsäure im Menschenharn*. Bei Unters. einer größeren Anzahl von normalen und pathologischen Harnen erwies es sich als fraglich, ob überhaupt Glyoxylsäure im normalen oder pathologischen Harn auftritt. Hierbei wurde zur Best. der Glyoxylsäure nach vorausgegangener positiver Indolprobe im konz. Harn die Glyoxylsäure als Pb-Salz gefällt, dieses mit

H_2SO_4 zerlegt und nach Entfernung der H_2SO_4 die Glyoxylsäure als Aminoguanidinderivat bestimmt.

Vf. untersucht ferner den *chemischen Charakter der Indolprobe* und beweist, daß die Farbstoffbildung mit Indolderivaten eine allgemeine Aldehydrk. ist. So bildet sich bei 24-stdg. Stehen von 1,16 g Methylketol + 100 ccm 1%ig. Glyoxylsäurelg. + 100 ccm konz. HCl ein *Kondensationsprod. von 1 Mol. Methylketol und 1 Mol. Glyoxylsäure*, C_9H_9N . Rotvioletter, amorpher Nd. vom F. 165—175°. Aus Indol und Glyoxylsäure entsteht in gleicher Weise ein *Kondensationsprod. von 2 Mol. Indol und 1 Mol. Glyoxylsäure*, $C_{18}H_{14}N_2O_3$, amorpher, roter Nd., l. in A. und Ä., unl. in Bzl., Toluol, wl. in H_2O und in Säuren. 4 g Methylketol + alkoh. HCl + überschüssige 10%ige Formaldehydsg. geben nach 24-stdg. Stehen im Brutschrank ein *Kondensationsprod.*, $C_{11}H_{11}NO$, von 2 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Methylketol. Braunroter Nd., sl. in allen Lösungsmitteln, Basen und Säuren. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 132—42. Dezember 1907. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.)
ABDERHALDEN.

A. J. J. Vandevelde, *Über Löslichkeitsveränderungen bei Milch- u. Serumproteiden.*

1. Über Kolostralmilch ist bereits früher (S. 152, vgl. auch S. 547) referiert. — 2. Blutserum. Die Proteide des Blutserums wurden nach der HOFMEISTERschen Methode (fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat) untersucht und so in 3 Tle., Serumprotein A, B u. C, zerlegt. Die Best. erfolgte nach KJELDAHL; die erhaltenen Ndd. wurden durch Diffusion von Ammoniumsulfat befreit und auf gehärtetem Filter gesammelt. Zur Unters. kamen 2 frische Rindersera u. ein 4 Jahre altes Pferdeserum. — Die Gesamtmenge der fällbaren *Proteine* erhöht sich in allen Fällen (von 1,40, bezw. 1,92 u. 1,81 auf 3,00, 3,42 u. 1,89 pro 100 ccm Serum); es findet also eine Koagulation statt, wohl auf Kosten von echten sogenannten Globulinen und Albuminen. Die Kondensationserscheinung geht im wesentlichen in der Richtung des unlöslichsten Proteids, des Serumproteids A also, wie es auch bei Milch früher beobachtet wurde. (Biochem. Ztschr. 7. 396—400. 14/1. 1908. [13/11. 1907.] Gent.)
MEISENHEIMER.

H. de Waele, *Über die Beeinflussung der präcipitogener Eigenschaften der Milch durch Autolyse.* (Vgl. VANDEVELDE, DE WAELE u. SUGG, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 571; C. 1904. II. 1244.) In autolyzierter Milch ist das Casein mindestens teilweise derart umgebildet, daß die präcipitogene Wrkg. gegenüber der der frischen Milch gestiegen ist, was sich sowohl bei Fällungsveras. in vitro wie bei der Erzeugung von *Präcipitin* in vivo zeigt. Die Änderung wird durch Umwandlungen hervorgerufen, welche das Präcipitogen unter dem Einfluß eines von den Leukocyten abgegebenen proteolytischen Enzyms erleidet. Die präcipitogenen Eigenschaften, welche durch Autolyse der Milch herangebildet werden, können auch durch eine künstliche leukocytische Verdauung in vitro erhalten werden. Subcutane Injektionen erzeugen beim Kaninchen in kürzerer Zeit ein aktiveres *Lactopräcipitin* als intravenöse. (Biochem. Ztschr. 7. 401—6. 14/1. 1908. [13/11. 1907.] Gent. Institut d'Hygiène et de Bakteriologie de l'Université.)
MEISENHEIMER.

G. Wetzel, *Die Entwicklung des Ovarialeies und des Embryos, chemisch untersucht, mit Berücksichtigung der gleichzeitigen morphologischen Veränderungen. II. Die chemische Zusammensetzung der Eier des Seeigels, der Seespinne, des Tintenfisches und des Hundehais.* In reifen Eiern oder den reifen Ovarien von Seeigel *Strongylocentrotus lividus*, Seespinne *Maja squinado*, Tintenfisch *Sepia officinalis* u. Hundshai *Scyllium canicula* bestimmte Vf. im Anschluß an eine frühere Arbeit (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN].

Physiol. Abt. 1904. 389—409; C. 1904. II. 1552) W., Fett, Eisen, Asche, Stickstoff, Phosphor und Kalk. Alle Bestst. wurden nach den früher beschriebenen Methoden ausgeführt. Die Zus. der Eier der untersuchten Arten ist in einer Tabelle zusammengestellt. Anschließend finden sich noch ausführliche Ausführungen über Eizusammensetzung und morphologisches System, das Verhältnis der Zus. des Eies zur Zus. des ausgebildeten Tieres, und über die qualitative und quantitative Zus. tierischer Eier. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1907. 507—41. 31/12. 1907.)
BRAHM.

K. Spiro, *Über das Verhältnis von dysoxydablem Kohlenstoff zu dysoxydablem Stickstoff bei verschiedener Ernährung.* (Vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 277; C. 1907. II. 1255.) Vf. schließt aus dem Verhältnis des dysoxydablen (= nicht in Form von Harnstoff vorhandenen) C zum dysoxydablen N auf die Zus. des Harns. Er findet, daß bei Eiweißfütterung kohlenstoffreichere Körper im Harn erscheinen, während bei Kohlehydrat- und Fettahrung die intermediären Prodd. weitgehend verbrannt werden. Das hungernde Tier lebt wesentlich auf Kosten seines Kohlehydrat- und Fettbestandes. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 144—45. Dezember 1907. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.)
ABDERHALDEN.

Ugo Lombroso, *Über enzymatische Wirksamkeit des nicht mehr in den Darm secernierenden Pankreas.* Entsprechend den verschiedenen morphologischen Veränderungen bei Unterbindung u. Durchschneidung der Ausführungsgänge des Pankreas bei verschiedenen Tieren (Kaninchen, Hunde, Tauben) konstatiert der Vf. auch eine verschiedene enzymatische (lipo-, amylo- und proteolytische) Wirksamkeit der durch die Operation veränderten Organe. Die Funktion der operierten Drüsen muß deshalb bei den verschiedenen Tieren eine verschiedene sein. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 81—100. Dez. 1907. Rom. Physiol. Inst.)
ABDERHALDEN.

Wilhelm Wiechowski, *Die Bedeutung des Allantoins im Harnsäurestoffwechsel.* Vf. hatte in einer früheren Arbeit (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 295) nachgewiesen, daß Harnsäure durch überlebende Hundeleber u. Rinderniere quantitativ zu Allantoin oxydiert wird. Vorliegende Arbeit liefert die zu diesem Befunde ergänzenden Unterss. am lebenden Säugetierorganismus. Vf. arbeitete hierzu eine neue Allantoinbestimmungsmethode aus. Diese beruht auf der quantitativen Ausfällung des Allantoins mit verd. (0,5%iger) Mercuriacetatlg. bei Zusatz von Konz. (30%iger) Na-Acetatlg. Stoffe, die unter diesen Bedingungen ebenfalls Ndd. geben, (Phosphorsäure, freies NH_3 , Purinkörper) u. fällungshemmende Stoffe (freie Mineralsäuren, Ammoniumsalze) werden unter Verwendung aliquoter Filtrateile durch vorausgehende Fällungen mit Phosphorwolframsäure, basischem Pb-Acetat u. Ag-Acetat entfernt, so daß keine Metalle, mit Ausnahme des Mg u. Na, vorhanden sind, und alle SS. durch Essigsäure ersetzt werden, die vor der Fällung mit dem Reagens durch NaOH neutralisiert wird. Der Allantoinquecksilbernd. liefert nach Zers. mit H_2S reines kristallisiertes Allantoin. Mit Hilfe dieser Methode stellte Vf. durch verschiedene Tierverss. (an Hunden, Kaninchen, Katzen, Affen) fest, daß das Allantoin ein konstantes, terminales Prod. des Säugetierstoffwechsels darstellt, während die gleichzeitig ausgeschiedene, viel geringere Harnsäuremenge als ein durch vorzeitige Abscheidung der Oxydation entgangenes Zwischenprodukt anzusehen ist. Verfütterung und subcutane Injektion von harnsaurem Na bewirkt bei Hunden u. Kaninchen eine erhöhte Allantoinausscheidung, während nur ein kleiner Teil der zugeführten Harnsäure unverändert im Harn erscheint. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 109—31. Dez. [Sept.] 1907. Prag. Pharmakolog. Inst. d. deutschen Univ.)
ABDERHALDEN.

A. Bornstein, *Über die Wirkung des Chloroforms und des Chloralhydrats auf den Herzmuskel*. In einer Reihe von Verss. über das Verhältnis der inotropen u. rhythmotropen Wrkgg. des Chlf. u. Chloralhydrats konnte Vf. feststellen, daß der rhythmobathmotropen Wrkg. der beiden Gifte ein irreversibler, der bathmotropen ein reversibler chemischer Prozeß zugrunde liegen. Methodik u. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1907. 383—97. 31/12. 1907. Genf. Medizin. Klinik. Lab.) BRAHM.

Hermann Fühner, *Curarestudien. I. Die peripheren Wirkungen des Guanidins*. Lsgg. von Guanidinsalzen zeigen neben der Curarewrkg. (zentrale Lähmung, auf die periphere Lähmung folgt) eine spezifische Guanidinwrkg., die zuerst auftritt, u. die sich in fibrillären Muskelzuckungen peripherer Natur ausdrückt. Vf. sucht durch das Studium der Guanidinwrkg. Aufklärung zu erhalten über die antagonistische Curarewrkg. Für die Guanidinzuckungen existiert eine optimale Konzentration (1 : 2000 bis 1 : 4000), ober- u. unterhalb dieser nehmen sie ab. Die Zuckungen sind hauptsächlich vom Kation (Guanidiniumion) abhängig u. werden durch das vorhandene Anion nicht beeinflusst. Das Guanidiniumion beeinflusst die Reizbarkeit u. Leistungsfähigkeit des Muskels in ähnlicher Weise wie das Na-Ion. Dieser Parallelismus zeigt sich auch durch das Auftreten eines Antagonismus zwischen dem einwertigen Guanidiniumion u. dem zweiwertigen Ca-Ion oder Mg-Ion, indem die Muskelzuckungen durch Zugabe von CaCl₂ (bei lebenden Tieren intramuskuläre Injektion von CaCl₂) gehemmt, bezw. aufgehoben werden können. Der Einfluß der Ca-Salze gibt die Möglichkeit einer Erklärung der Guanidinzuckungen durch Dissoziationsvorgänge einer am Nervenende vorhandenen Ca-Verb. Vf. beweist auf verschiedene Weise (cf. Original), daß die Guanidinwrkg. an den motorischen Nervenenden stattfinden muß, u. folgert daraus, daß die typische Curarewrkg. des Guanidins ihren Angriffspunkt auch in den Nervenendigungen besitzt. Vf. nimmt mit H. MEYER (Ergebnisse d. Physiologie 1. II. 1902. 200) an, daß Curarewrkg. und Guanidinzuckungen Funktionen der Basizität der wirkenden Kationen sind. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 1—49. 18/12. 1907. Würzburg. Pharmakolog. Inst.) ABDERHALDEN.

Heinrich Winterberg, *Über die Wirkung des Physostigmins auf das Warmblüterherz*. Verfasser widerlegt die Anschauung von HARNACK und WITKOWSKI (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 5. 418), wonach das Physostigmin ein die Erregbarkeit des Herzmuskels steigerndes Gift ist, das den Vagus selbst gänzlich unbeeinflusst läßt. Im Gegensatz hierzu findet der Verfasser, daß das Physostigmin die Erregbarkeit des kardialen Hemmungssapp. (Vagus) in hohem Grade steigert. Die Steigerung ist innerhalb gewisser Grenzen der angewandten Giftmenge proportional u. nimmt nach sehr großen Dosen wieder ab. Die Pulsverlangsamung bei Physostigminvergiftung ist im wesentlichen eine sekundäre, durch die gesteigerte Erregbarkeit des Vagus bedingte Erscheinung. Als Folge der Verlangsamung ergibt sich eine Vergrößerung des Schlagvolumens und der Pulswellen. Neben der gesteigerten Erregbarkeit des Vagus wird auch eine direkte Reizwirkung ausgeübt. Das Physostigmin hebt innerhalb gewisser Grenzen die Atropin-, Curare- u. Nicotinwrkg. (Lähmung des Vagus) auf. Vf. hält es für möglich, das Physostigmin auf Grund seiner vaguserregenden Wrkgg. therapeutisch bei vaguslähmenden Anfällen zu verwenden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Thor. 4. 636—57. 21/12. 1907. Wien. Inst. f. allgem. u. exper. Pathologie.) ABDERHALDEN.

A. J. J. Vandeveld, *Über die hämolytische Wirkung von Digitalin und Strophanthin*. Nach seiner früher mitgeteilten hämolytischen Methode (Bull. Soc. Chim.

Belgique 19. 288; 21. 293; C. 1906. II. 74; 1907. II. 1178) mittels A. bestimmt Vf. quantitativ die stark hämolytischen Eigenschaften der beiden Gifte in 25%ig. A. Strophantin ist weniger wirksam als Digitalin. In wss. Lsg. sind die Digitalinarten minder wirksam, als in alkoh. Lsg. — *Digitoxin* wirkt stärker als Digitalin. (Sep. S. 1—5 aus Zentralblatt für das Gesamtgebiet der Medizin und ihrer Hilfswissenschaften 1907. Heft 21. [22/8. 1907.] Gent.)

LÖB.

C. Jul. Rothberger, *Über die Wirkung des Giftes der El-Tor-Vibrionen*. Verss. an lebenden Tieren u. Durchströmungsverss. am überlebenden Herzen charakterisieren das Toxin der El-Tor-Vibrionen als akutes Herzgift. Die akute Giftwrkg. (Drucksenkung mit Blähung des Herzens) ist unabhängig von einem gleichzeitig vorhandenen hämolytisch wirkenden Hämotoxin und kann durch entsprechende Mischung mit Antitoxin paralytisiert werden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 627—35. 21/12. 1907. Wien. Inst. f. allgemeine u. experimentelle Pathologie.)

ABDERHALDEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Schade, *Über die Vorgänge der Gärung vom Standpunkt der Katalyse*. Vf. gibt zunächst ein Bild von dem Zusammengehen der katalytischen Prozesse mit denen des fermentativ vermittelten Chemismus in der Zelle an dem Beispiel des tierischen Kohlehydratstoffwechsels. Auch für die Gärungserscheinungen bestehen rein chemische Parallelen, z. B. für die *Milchsäuregärung* in der Milchsäurespaltung des Zuckers durch Alkali, für die *alkoh. Gärung* in dem schon früher (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 1; 60. 510; C. 1906. II. 1774; 1907. II. 1804) ausführlich besprochenen Prozeß. Es scheint, daß der Gesamtheit der Gärungsvorgänge ein mehr oder minder einheitlicher Zuckerabbauprozeß zugrunde liegt, indem die Hexose zunächst stets in das „Milchsäurevorstadium“ übergeht, welches dann je nach der Natur der betreffenden Gärung in verschiedener Weise weiter umgewandelt wird, entweder in Milchsäure oder in Ameisensäure und Acetaldehyd (welcher unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs Essigsäure liefern kann), oder in A. und Kohlensäure. Zugunsten dieser Auffassung werden auch die Befunde von STOKLASA u. seinen Schülern herangezogen. (Biochem. Ztschr. 7. 299—326. 14/1. 1908. [4/11. 1907.] Kiel.)

MEISENHEIMER.

Emil Chr. Hansen, *Über die tödende Wirkung des Äthylalkohols auf Bakterien und Hefen*. Vf. hatte die Beobachtung gemacht, daß Alkoholumschläge bei sogenanntem nässenden Ekzem die B. u. Kräftigung der Epidermis günstig beeinflussen. Infolgedessen führte er Verss. über die Einw. von verschiedenen Alkoholkonzentrationen auf die Haut- und Ekzembakterien aus. Feuchte Vegetationen wurden schon nach 1 Min. durch absol. A. abgetötet, in den meisten Fällen auch durch Mischungen mit 60—50%ig. A. Dagegen hatten Mischungen mit 45% u. darunter keine solche schnelle Wrkg. Die Vegetationen in eingetrocknetem Zustande blieben nach 1 Minute während der Einw. von absol. A. noch am Leben, bei Benutzung von 60—50%ig. A. wurden sie aber in 1 Minute stets vernichtet. — Die angewandte Methodik mit an Platindrähten angetrockneten Bakterien benutzte Vf. weiter zu Verss. über das Verhalten des A. gegenüber *Bact. coli* u. *Pasteurianum*; es wurde dabei zugleich ein Vers. mit an Seidenfäden angetrockneten Bakterien ausgeführt. Beide Versuchsreihen ergaben verschiedene Resultate. Die an den seidenen Fäden in dickerer Schicht angetrockneten vegetativen Zellen vertrugen die beschriebene Behandlung mit A., dagegen nicht diejenigen, welche in dünner Schicht (an Platin-

drähten) angetrocknet waren. Wenn man sich also auf die Frage beschränkt, wie solche dicke Zellschichten sich Desinfektionsmitteln gegenüber verhalten, dann läßt sich nichts gegen die Versuchsanordnung mit Seidenfäden sagen. Anders stellt sich aber die Sache, wenn man das Verhalten der einzelnen Zellen ermitteln will; dann ist dieses Verf. unanwendbar. Im letzteren Falle ist eine Methode nötig, durch welche die Zellen sich in so dünnen Schichten ausbreiten lassen, daß jede einzelne Zelle von dem Gifte beeinflußt wird.

Die Verss. mit Hefen ergaben, daß sowohl die alten als jungen vegetativen Zellen nach 1 Min. sowohl in absol., als in 50%ig. A. abgetötet waren. Völlig reife Sporen vertragen den A. weit länger als 1 Minute. Mittels dieses Verf. ist es möglich, die Sporen von vegetativen Zellen zu befreien. — Durch die Eintrocknung wird die Widerstandsfähigkeit der Zellen gegenüber der Alkoholbehandlung erhöht; auch unter diesen Umständen waren die Sporen widerstandsfähiger als die vegetativen Zellen. 50%ig. A. hat eine schneller tödende Wrkng. als absol. A.

Die für Bakterien gefundenen Wrkng. des A. haben daher im allgemeinen auch für *Saccharomyces* Gültigkeit. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Gruppen von Mikroorganismen, soweit gegenwärtiges Gebiet in Betracht kommt, besteht darin, daß die vegetativen Zellen der *Saccharomyces*arten in getrocknetem Zustande und die Sporen sowohl in getrocknetem, als auch in feuchtem Zustande eine geringere Widerstandsfähigkeit dem A. gegenüber besitzen, als die bei den Bakterien gefundene. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 45. 466—80. Kopenhagen. CARLSBERG-Lab.)

PROSKAUER.

E. de Kruyff, *Fette hydrolysierende und oxydierende Bakterien*. Für diese Gruppe von Bakterien schlägt Vf. den Namen „*Lipobakter*“ vor. Zum Nachweis der Fettspaltung empfiehlt er eine Butyrin [$C_3H_7(C_4H_7O_2)_3$] oder auch Triolein enthaltende Nährgelatine, der 0,1% Nitrat zugesetzt ist. Die Verflüssigungszone zeigt für die Fettspaltung charakteristische Merkmale. Einige Glieder der Lipobaktergruppe vermögen Nitrate zu Nitrit zu reduzieren. Vf. beschreibt genauer das Verf. zur Isolierung dieser Bakterien. An der Fettspaltung ist eine von denselben ausgeschiedene Lipase beteiligt, deren Menge von der Ggw. leicht assimilierbarer C-Nahrung abhängt. Glucose oder Glycerin vermindert z. B. die Sekretion der Diastase, wogegen Pepton diese zu fördern scheint. Die Menge der abgeschiedenen Lipase ist ferner von der Zers. der Fette selbst abhängig, da mit der Menge der freigewordenen Fettsäuren die Abscheidung unterdrückt zu werden scheint. Einige Lipobakterarten oxydieren die Fettsäuren zu CO_2 u. W. — Es folgt eine Beschreibung von 9 aus Boden, W., Abwässern isolierten Lipobakterien, zu denen auch der *Bac. fluorescens liquefacens* gehört. (Bull. du Départ. de l'Agric. aux Indes néerland. 9. Sep. vom Vf.)

PROSKAUER.

Moussu und Goupil, *Physiologische Eigenschaften chlorierter Tuberkelbazillen*. Eine Suspension chlorierter Tuberkelbazillen (vgl. S. 545) in physiologischer NaCl-Lsg. erwies sich bei Injektion an Tieren als sehr giftig. Sie ist stark sauer und wird nach der Neutralisation äußerst leicht nach Injektionen unter die Haut resorbiert. Die durch lebende oder tote Tuberkelbazillen hervorgerufenen Erscheinungen treten nicht auf. Die Vergiftungserscheinungen sind von Temperaturerhöhungen begleitet, aber anderen als Tuberkulininjektionen veranlassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1359—61. [23/12.* 1907.]

LÖB.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. Kaden, *Wie entstehen Unterschiede im Fettgehalt der Milch?* Vf. bespricht kurz die verschiedenen Ursachen hierfür, wie Art und Häufigkeit des Melkens, Lactationsperiode u. a. (Milch-Ztg. 37. 28. 18/1. Billerbeck i. W.) RÜHLE.

K. Fischer, *Über Ziegenmilch und Ziegenbutter*. Unterss. der unter Aufsicht ermolkenen Milch von 61 Ziegen ergaben die folgenden Werte für:

	D. der Milch bei 15°	Fett	Trockensub- stanz ber.	D. d. Serums bei 15°
Mittelwert	1,0298	3,47%	11,876%	1,0297
Höchster Wert	1,0341	5,90 „	14,312 „	1,0326
Niedrigster Wert.	1,0263	2,03 „	9,347 „	1,0261

Wurde die Trockensubstanz nach der FLEISCHMANNschen Formel berechnet, so ergaben sich im allgemeinen höhere Werte als bei deren direkten Best. Die größten Unterschiede zeigten sich bei Milch, die erst geraume Zeit nach ihrer Gewinnung untersucht werden konnte; eine Regelmäßigkeit in der Abnahme der Trockensubstanz konnte indes nicht festgestellt werden, jedenfalls ist sie bei höherer Temperatur stärker als bei niedriger. Das Serum wurde durch Koagulieren von 100 ccm Milch mit 1 ccm 20%ig. Essigsäure bei 60° u. Filtrieren nach eintägigem Stehen hergestellt.

Zur Bereitung der Butter wurde die nach der Unters. übriggebliebene Milch — zu jedem der 15 Verss. kam am gleichen Tage eingelaufene Milch von 10 bis 12 Ziegen zur Verwendung —, bezw. der nach zweitägigem Stehen entstandene Rahm verbuttert. Die Unterss. ergaben für:

	Mittelwert	Höchster Wert	Niedrigster Wert
D. des Fettes bei 98—100°	0,8651	0,8665	0,8642
Refraktion des Fettes bei 40°	40,0	41,0	36,5
Refraktion der nichtflüchtig. SS. bei 40°	31,0	33,1	28,0
REICHERT-MEISSELsche Zahl	22,66	24,31	21,12
POLENSKESche Zahl	7,95	9,80	6,85
VZ.	237,19	241,33	233,90
Differenz REICHERT-MEISSELsche Zahl — (VZ. — 200)	—14,52	—18,41	—10,36
Jodzahl	25,15	28,70	21,07
Mol.-Gew. der nichtflüchtigen SS.	263,9	269,3	253,6
Erste Silberzahl (in 110 ccm Destillat) .	3,39	4,95	2,60
Zweite Silberzahl (in 300 ccm Destillat)	4,07	5,04	3,30

Die gefundenen Werte, insbesondere die hohe POLENSKESche Zahl u. die VZ. würden, worauf schon SPRINKMEYER u. FÜRSTENBERG (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 14. 388; C. 1907. II. 1543) hinweisen, bei allen Proben auf eine mit Cocosfett stark verfälschte Kuhbutter deuten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 15. 1—13. 1/1. Bentheim. Chem. Lab. der Auslandfleischbeschaustelle.)

RÜHLE.

B. K. Dons, *Über Schaf- und Ziegenbutter*. Wie Ziegenbutter gibt auch Schafbutter hohe POLENSKESche und Caprylsäurezahlen (vgl. FISCHER, vorstehendes Ref.). (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 15. 72—74. 15/1. Kopenhagen.) RÜHLE.

H. B. Hylkema, *Über die Ursachen der abwechselnden Wassermengen in der Butter.* (Bericht für den 3. Internat. Milchwirtschaftl. Kongreß.) Alle Umstände, die einwirken: 1. auf die Größe oder Festigkeit der Butterklümpchen, 2. auf die Menge der Buttermilch, die in der Butter vor deren eigentlicher Bearbeitung bleibt und 3. auf die Butterbearbeitung selbst (Auswaschen, Kneten und Salzen), sind auch für die Höhe des Wassergehalts der fertigen Butter von Bedeutung. Als solche kommen für das Buttern in Betracht, ungenügender Säuregrad, der die Butterbildung erschwert, somit die Butterzeit verlängert, die Endtemperatur des Butterns erhöht und die Festigkeit der Butterklümpchen verringert; hohe Buttertemperatur und die Art und Weise des Abbutterns; der Fettgehalt des Rahms, insofern zu hoher Fettgehalt die Butterbildung erschwert. Am Schluß des Butterns soll die Butter aus nicht zu großen, festen Körnern und Klümpchen bestehen, deren Wassergehalt weiterhin von der größeren oder geringeren Sorgfalt, mit der die Entförmung der Buttermilch geschieht, sowie von der Temperatur des Waschwassers abhängt. Beim Kneten kommt außer der Temperatur, bei der es vorgenommen wird, die Einrichtung des Kneters, sowie die Ausführung des Knetens in Betracht. Das verwandte Salz muß trocken und nicht zu grob sein, und es soll bei Verwendung von 2% und mehr Salz das Abkneten nicht vor Ablauf von 4—5 Stunden nach dem Salzen stattfinden. Bei vereinigten Butter- und Knetmaschinen sind die gleichen Umstände maßgebend. (Milch-Ztg. 37. 39—41. 25/1. Utrecht.)
RÜHLE.

Otto Sachs, *Über die in der Schokoladefabrikation als Ersatzmittel für Kakaobutter benutzten Pflanzenfette und Fettgemische.* Vf. unterscheidet: a) einheitliche Fette (Naturfette), durch besondere Eigenschaften als Substitute geeignet, b) durch Abpressen aus Fetten der Cocosölgruppe gewonnene Ersatzstoffe und c) Pflanzenfettgemische. Zur Gruppe a) gehören: 1. *Dikafett*, auch *Gabronfett* genannt. Das von DIETRICH (Helfenberger Ann. 1889. 104) untersuchte Dikafett ist offenbar Borneotalg oder Tengkawangfett gewesen. Dikafett hat nach LEWKOWITSCH (The Analyst 1905. 394) die Jodzahl 5,2, Kakaobutter dagegen nach FILSINGER (Chem.-Ztg. 1890. 716) eine zwischen 33,4 u. 37,5 schwankende Jodzahl, so daß Dikafett an seiner Jodzahl im Verein mit seinem hohen F. (38,9° in der Capillare) erkannt werden kann. 2. *Tengkawangfett* oder Borneotalg. Dieses oft einfach als Pflanzenfett gehandelte Fett (vergl. Vf., Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 277; C. 1907. II. 1930) eignet sich wegen seiner sonstigen der Kakaobutter sehr ähnlichen Eigenschaften zu seinem besten Ersatzstoffe. 3. *Illipefett*. Die von H. BECKER (Ztschr. f. öffentl. Ch. 3. 545; C. 98. I. 129) angegebenen Daten beziehen sich offenbar auf Borneotalg oder Tengkawangfett. Gegenüber Kakaool zeigt Illipefett eine höhere Jodzahl bei niedrigerem F. u. ist ein weniger geeignetes Ersatzmittel; es neigt mehr zur Ranzidität u. eine damit bereitete Schokolade zeigt, wie bei der Mitverarbeitung von animalischen Fetten, leicht Fleckenbildung. b) Die Weichheit des *Cocos-* und *Palmkernöls*, d. h. der niedere F., macht diese Fette zur Schokoladefabrikation wenig geeignet, doch hinterbleibt beim Auspressen der erstarrten Fettmassen in hydraulischen Kaltpressen nach Abläufen des weicheren Cocos- oder Kernöleins, in den Pressen das *Cocos* und *Kernölstearin* von folgenden Eigenschaften:

	F. des raff. Fettes	E.	Jodzahl	VZ.	REICHERT-MEISSLSche Zahl
Cocostearin oder Stearolaurin	29,3—29,5°	26,5°	4,01—4,51	252	3,4
Palmkernstearin	31,5—32°	28°	8	242	2,2

	D ¹⁰⁰ .	F. der Fettsäuren	E. der Fettsäuren	Mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren
Cocosstearin oder Stearolsurin	0,8700	28,1°	27,4	209
Palmkernstearin	0,8700	28,8—29,5°	28,5	211

Diese Hartcocosstearine und Kernölstearine finden in der Schokoladefabrikation eine gute Verwendung, um solche Prodd. handelt es sich auch bei der *Nucoabutter* der Firma PETTY & COMP. — für dieses vielfach untersuchte Fett fand Vf. Jodzähl 5,25, VZ. 255 und F. (in der Capillare) 29,3° — ferner bei den Handelsbezeichnungen *Kakaoline*, *Vegetaline*, *Kopraol*, *Lactine*, *Nubur*, *Schokoladbuttersersatz etc.* Nach Vf. empfiehlt es sich, dem Auspressungsverf. nur raffinierte Fette zu unterwerfen. c) Unter den billigeren Pflanzenfettgemischen hat sich das aus $\frac{2}{3}$ Kernölstearin und $\frac{1}{3}$ Cocosölstearin als Kakaobuttersersatz gut eingeführt. Erwähnt sei noch das *Nucoine* (vergl. POLLATSCHEK, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 10. 5; C. 1903. I. 347) sowie *Kakaobuttersersatz S* (vgl. POSSETTO, Giorn. Farm. Chim. 51. 337; C. 1901. II. 713). Wertvoller sind Mischungen von Cocosstearin mit Illipefett u. besonders mit gereinigtem Borneotalg, sehr empfehlenswert sind Mischungen von 4% Tengkwang u. 60% Cocosstearin. — Allen den erwähnten Ersatzstoffen fehlt das milde Aroma der Kakaobutter. Schwieriger als der Nachweis dieser Ersatzstoffe gelingt die Unters. der Kakaobutterfälsifikate. Bei ihnen dürfte die Mitverwendung der *Kakaogrusbutter* eine bedeutende Rolle spielen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 9—10. Jan. u. 30—33. Febr.)

ROTH-Cöthen.

RICH. KRÍZÁN, *Zur Kenntnis des Brombeerkernöles*. Im Anschluß an seine Unterss. über das *Himbeerkernöl* (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 263; C. 1907. II. 923) hat Vf. auch das *Brombeerkernöl* untersucht. Von den ganzen Kernen läßt sich durch PAe. etwa 0,3% einer schmierigen, dunkelgrüngelben M., die aus Fettsäuren und Phytosterin bestand, abwaschen. Die so gereinigten Kerne ergaben bei der Extraktion mit PAe. etwa 12,6% Öl, auf lufttrockene Kerne bezogen. Das durch Chlorophyll grünlichgelb gefärbte Brombeerkernöl von eigentümlichem Geruch zeigte im auffallenden Licht eine rote Fluorescenz. Auch die unl., sowie die flüssigen Fettsäuren und ihre Bleiseifen sind grün gefärbt. Die Konstanten des Brombeerkernöls und seiner Fettsäuren sind:

	Brombeerkernöl	Fettsäuren	
		unl.	flüssige
D ¹⁵ .	0,9256	0,9070	—
VZ.	189,5	199,9	199,6
Jodzähl	147,8	155,1	163,2
REICHERT-MEISSELsche Zahl	0,0	—	—
HEHNERSche Zahl	96,3	—	—
Säurezahl	2,03	—	—
Acetylzahl ¹⁾	—	13,9	—
Mittleres Molekulargewicht	—	280,9	281,3

¹⁾ Nach dem Destillationsverf. nach LEWKOWITSCH bestimmt.

Das Brombeerkernöl ist etwas weniger trocknend als das Himbeerkernöl, bei der Livacheprobe betrug die Gewichtszunahme nach 3 Tagen nur 6,87%. Das Unverseifbare des Brombeerkernöls betrug 0,83%, darunter 0,6% Phytosterin. Um das Verdampfen der Ätherauszüge im Scheidetrichter zu beschleunigen, saugt man



über die Oberfläche des Ä. w., trockene Luft und erwärmt dazu den Scheidetrichter von außen durch Auflegen von in sd. W. getauchten Wattestreifen. 500 ccm Ä. konnten in dieser Weise in ganz kurzer Zeit auf etwa 20 ccm eingengt werden. Das Brombeerkernöl enthält etwa 91% flüssige und 4,7% feste Fettsäuren. Als Hauptbestandteile enthält das Brombeerkernöl die Glyceride der Linol- u. Ölsäure. Die Linolsäure bildet etwa 80%, die Ölsäure 17%, Linolen- u. Isolinolensäure je etwa 1,5% der flüssigen Fettsäuren. Die gesamten flüssigen Fettsäuren betragen, auf das Öl berechnet, etwa 91%, die festen Fettsäuren, die der Hauptsache nach aus Palmitinsäure bestehen, etwa 4,7%. Flüchtige SS. sind nicht vorhanden. Nach der Verseifungszahl zu schließen, würde das Brombeerkernöl 10,2% Glycerin liefern. Wie das Himbeerkernöl liefert auch das Brombeerkernöl weder die HALPHENSche noch BAUDOUINSche Rk. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 7—9. Jan. u. 29—30. Februar. Prag. Allgem. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel. Deutsche Univ.) ROTH-Cöthen.

Henri Blin, *Der Käse von Gérardmer oder Géromé*. Er wird aus Kuhmilch, der zuweilen etwas Ziegenmilch zugesetzt wird hergestellt und soll fest bleiben u. im Innern fett sein. Zur Herst. von 1 kg Käse dienen $7\frac{1}{2}$ —8 l Milch. (Journ. de l'Agriculture. La Laiterie 17. Nr. 2; Milch-Ztg. 37. 29. 18/1. Ref. J. KAUFMANN.) RÜHLE.

J. Pastureau, *Über die B. von Methylacetol (Acetylmethylcarbinol) in den oxydierenden Gärungen der Weine*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 21. 593; C. 1905. II. 349.) Vf. hat verschiedene Proben Rotwein der Einw. des Mycoderma vini oder Mycoderma aceti unterworfen und gefunden, daß sie sämtlich nach der Gärung 0,3—0,5 g Methylacetol pro l enthielten. Die Best. kann, wie l. c. angegeben, durch alkal. Silbernitratlg. oder nach KLING durch alkal. Kupferlg. erfolgen. In beiden Fällen entsteht aus dem Methylacetol nicht Diacetyl, sondern, wie KLING bereits für die Kupferlg. nachgewiesen hat, 2 Mol. Essigsäure. — Wahrscheinlich bildet sich das Methylacetol durch die Einw. der oxydierenden Bakterien auf das Glykol $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$. Letzteres Glykol dürfte mit dem von HENNINGER im Wein aufgefundenen *Isobutylglykol*, $(\text{CH}_3)_2\text{COH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, identisch sein oder daselbe begleiten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 10—12. 1/1.) DÜSTERBEHN.

O. Mezger, *Über alkoholfreie Getränke*. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 15. 14—19. 1/1. Stuttgart. Chem. Lab. d. Stadt. — C. 1908. I. 281.) RÜHLE.

A. Beitter, *Enrilo, ein neues Kaffeersatzmittel*. Das von HEINR. FRANCK, Söhne in Ludwigsburg hergestellte Ersatzmittel besteht aus grob gemahlene gerösteten Körnern und scheint aus Cerealien- und Zichorienwurzelbestandteilen hergestellt worden zu sein. Es enthält 18,40% Zucker und 50,52% sonstige N-freie Extraktstoffe neben 9,1% W., 7,61% N-Substanz, 3,12% Ätherextrakt (Fett), 7,72% Rohfaser und 3,53% Mineralstoffe. In dem wss. Auszuge finden sich hauptsächlich die N-freien Extraktstoffe. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 15. 21—22. 1/1. Göppingen.) RÜHLE.

H. Wefers Bettink, *Verfälschter Safran*. Vf. konnte nachweisen, daß 3 Proben Safran, die ihm zur Unters. überschickt worden waren, mit einem Nitrofarbstoff gefärbt worden waren, wohl nachdem man sie des wertvollen Croceins durch Extraktion mit verd. A. beraubt hatte. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 73—76. 18/1. 1908. [Dezember 1907.] Utrecht. Pharm. Lab. der Reichsuniv.) LEIMBACH.

J. Dybowski, *Über den Tee der französischen Kolonien*. Vf. hat Tee aus Indo-

china (I.), Madagaskar (II.) und Ceylon (III.) analysiert. Die Ergebnisse waren folgende:

	I.			II.	
	Tonkin-Pekko	Pekko Extra	Pekko Superieur	Aus Ivoloina	Aus Samen von Mauritius
Kaffein	2,82	2,34	2,40	2,18	2,76
Tannin	0,209	0,255	0,255	0,279	0,326
Trockensubstanz	89,28	88,60	88,55	87,45	88,40

	II.	III.		
	Aus Samen von Engl.-Indien	Pekko	Pekko Nr. 2	Pekko-Souchong
Kaffein	3,12	2,24	2,04	2,30
Tannin	0,312	0,558	0,488	0,488
Trockensubstanz	88,33	90,28	89,50	89,73

Der Tee von Indochina und Madagaskar steht also den anderen Handelssorten in keiner Weise nach. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1433—35. [30/12.* 1907.])

DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Theodor Panzer, Doppeltbrechende Substanzen aus pathologischen Organen. Im weiteren Verfolg seiner Unterss. über eine aus der großen, weißen Niere isolierten, krystallisierten, doppeltbrechenden Substanz (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 519; C. 1906. II. 1276) wurden verschiedene pathologische, getrocknete und entfettete Organe mit Aceton ausgekocht; aus dem Acetonauszug sich ausscheidende Krystalle (A) werden in Chlf. gel., und bis zum konstanten F. in h. Aceton umkrystallisiert. Aus den vereinigten Acetonauszügen werden weitere Krystalle (B) gewonnen. Beide Krystallarten erwiesen sich frei von Phosphor und N. — Den aus den verschiedenen Organen gefundenen Krystallen (Einzelheiten cf. Original) war eigentümlich die einheitliche Krystallform, das Verhalten gegen Lösungsmittel, die langsam eintretende Cholesterin- u. bei der Spaltung mit Natriumäthylat als integrierende Spaltungsprodd. Cholesterin und Säuren von den Eigenschaften der Fettsäuren. Verschieden war hingegen der F. der Präparate, was doch dafür spricht, daß man es mit Gemengen zu tun hat. — An dem Aufbau des Estergemenges sind mehrere Säuren (hauptsächlich Stearin- und Palmitinsäure) beteiligt; in einigen Fällen ist auch eine ungesättigte Säure (wahrscheinlich Ölsäure) vorhanden. Das Cholesterin bildet nicht den einzigen Alkohol des Estergemenges. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 239—54. 31/12. [5/12.] 1907. Wien. Lab. f. med. Chemie der Univ.) RONA.

J. Forschbach, Kreatininausscheidung bei Krankheiten. Vf. sucht Aufklärung der Kreatininfrage durch das Studium des Kreatininstoffwechsels bei verschiedenen pathologischen Zuständen. Die Kreatininausscheidung wird auf das kg-Körpergewicht berechnet. Progressive juvenile Muskelatrophie zeigt bei purin- u. kreatin-freier Nahrung normale Kreatininwerte (17,3 mg pro kg Körpergewicht). Während bei äußerer Nucleinsäurezufuhr (Eingabe von Pankreas- und Thymus) keine Änderung der Kreatininausscheidung erfolgte, zeigte sich bei endogenen Alterationen des Nucleinstoffwechsels (Kernzerfall bei myelogener Leukämie) eine verminderte

Kreatininabscheidung (12,3 mg pro kg Körpergewicht). Die Ausscheidungsgröße des endogenen Kreatinins bleibt auch bei großen Schwankungen der endogenen Harnsäurewerte und der Phosphorsäure konstant und steht in keiner gesetzmäßigen Abhängigkeit zu der dieser Stoffe. Die Funktionen der Schilddrüse beeinflussen den Kreatininstoffwechsel derart, daß bei Hypothyreosis (Cretinismus) die Ausscheidung höher ist als die normale. Bei Hyperthyreosis (Morbus Basedowii) treten unter normale Werte auf (12,1 mg pro kg Körpergewicht), die durch Strumaresektion gesteigert werden können. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 58. 113—40. 18/12. 1907. Greifswald. Med. Klinik.)

ABDERHALDEN.

Julius Baer u. Léon Blum, *Über die Einwirkung chemischer Substanzen auf die Zuckerausscheidung und die Acidose*. 2. Mitteilung. (1. Mitteilung Beitrag zur chem. Physiol. u. Pathol. 10. 80; C. 1907. II. 1007). In der 1. Mitteilung war von den Vff. festgestellt worden, daß Eingabe von Glutarsäure bei Phloridzindiabetes die Entstehung von Zucker aus nicht kohlehydrathaltigem Material hintanhält. Vff. prüfen in ähnlicher Weise die höheren Homologen der Glutarsäure. Sie finden für Adipin-, Pimelin- und Korksäure ein analoges Verhalten (Verminderung der Glucosurie, der Acidose und der N-Ausscheidung), Azelain- u. Sebacinsäure beeinflussen nur die Acidose. Benzoesäure übt keine Wirkung auf die Zuckerausscheidung u. die Acidose aus. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 101—8. Dez. 1907. Straßburg. Med. Klinik.)

ABDERHALDEN.

L. Blum, *Über den Einfluß des o-Tyrosins auf die Homogentisinsäureausscheidung beim Alkaptonuriker*. Das o-Tyrosin bewirkt ebensowenig wie das m-Tyrosin (Verhandl. des Kongresses für innere Medizin 1907, 240) eine Vermehrung der Homogentisinsäureausscheidung des Alkaptonurikers. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 143. Dez. [25/11.] 1907. Straßburg. Med. Klinik.)

ABDERHALDEN.

A. ten Doesschate, *Über das Vorkommen von Milchsäure bei der Eklampsie*. (Vgl. ZWEIFEL, Münch. med. Wechschr. 1906. 297; LOCKEMANN, Münch. med. Wechschr. 1906. 299; C. 1906. I. 1503.) Die Unterss. des Vfs. zeigen, daß die Quantität Milchsäure, die bisweilen bei der Eklampsie gefunden wird, viel größer ist als unter normalen Umständen. (Normaler Harn enthält keine Milchsäure, normales Blut eine Spur; bei normalen Geburten enthielten die Placenten eine Spur, das Nabelstrangblut eine Spur oder nichts, der Harn nichts, das mütterliche Blut eine Spur, nur in einem Falle von sehr langdauerndem Partus eine größere Quantität.) Über Einzelheiten in den Befunden cf. Original. Wahrscheinlich ist die Quantität Milchsäure, die bei der Eklampsie vorkommt (höchster Gehalt an Zinkparalactat im mütterlichen Blut bei Eklampsie war 0,114%) nicht genügend zur Erklärung des Auftretens der Krämpfe; dagegen sind die Krämpfe imstande, den gefundenen Gehalt an Milchsäure zu verursachen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 153—68. 31/12. [1/12.] 1907. Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.)

RONA.

Ch. Vaillant, *Über die Möglichkeit, den Eintritt des Todes durch Radiographie festzustellen*. Vf. gibt einige Beobachtungen mit einer früher (S. 282) mitgeteilten Methode an und tritt der Prioritätsforderung von DE BOURGADE (S. 282) entgegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1310—11. [16/12.* 1907].)

LÖB.

Béclère, *Ermöglicht die Radiographie innerer Organe die Diagnose des eingetretenen Todes?* (cf. S. 282). Vf. hält, ohne die Möglichkeit in Abrede zu stellen, bei der Schwierigkeit und Kompliziertheit des Problems einer Differentialdiagnose

zwischen scheinbarem und wirklichem Tod die Frage für noch nicht abgeschlossen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1356—59. [23/12.* 1907.]) LÖB.

Agrikulturchemie.

O. Quibell, *Die Reinigung der Schafe von Parasiten*. Um die Schafe von Parasiten zu befreien und vor Befallenwerden damit zu schützen, ist die Verwendung von Salben (Hg- und Cu-Oleatsalbe), sowie von Bädern empfohlen worden. Zur Herst. der letzteren dienen verschiedene Chemikalien, wie As_2O_3 , Calcium- u. Kaliumsulfhydrat, carbolsäurehaltige Gemische etc. Vf. bespricht die Zus. und Wirkungsweise verschiedener solcher Mittel. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1266—68. 31/12. [30/10.*] 1907.) RÜHLE.

H. Svoboda, *Die Demonstrationsdüngungsversuche der Jahre 1905 und 1906 in Kärnten*. Vf. teilt die Resultate von 2jährigen Demonstrationsdüngungsverss. mit, welche vor allem die Nachwirkung der Kunstdünger im zweiten Jahre dartun sollten. Besonders wurde seitens der Versuchsansteller auf Verss. mit Wiesen und Kartoffeln Wert gelegt. In ausgedehnten Tabellen sind die Ergebnisse und Rentabilitätsresultate zusammengestellt. Die Halmfruchtverss. ergaben eine schöne Nachwirkung der Kunstdünger im zweiten Jahre nach ihrer Aufbringung aufs Feld. Die Kartoffeldüngungsverss. ergaben eine wesentliche Ertragssteigerung, auch die Wiesendüngungsverss. zeigten sehr befriedigende Resultate, so daß auch auf Wiesen in Kärnten die Nachwirkung von Kunstdünger als eine sehr gute bezeichnet werden kann. Es zeigte sich auch, daß unter ungünstigen Witterungsverhältnissen jene Wiesen, die in gutem Düngungszustand waren, weniger zu leiden hatten als solche, die dies nicht sind. Die wichtigsten Daten der insgesamt 4jährigen Demonstrationsdüngungsverss. sind noch ausführlich zusammengestellt, als deren hauptsächlichstes Resultat der Umstand bezeichnet werden muß, daß sich neben dem unentbehrlichen Stallmist, der nie völlig ersetzt werden kann, ein vernünftiger Gebrauch von Kunstdüngern empfehlen läßt. (Zeitschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 22—31. Januar. Klagenfurt. Lab. der Landesversuchs- u. Lebensmitteluntersuchungsanstalt des Herzogtums Kärnten.) BRAHM.

Ferdinand Pilz, *In welchem Verhältnis steht der durch eine Phosphorsäuredüngung erzielte Mehrertrag von Gerste zu dem Phosphorsäuregehalt des Bodens?* Vf. behandelt die Wechselbeziehungen zwischen dem N-Gehalt des Bodens und dem durch Superphosphatdüngung hervorgerufenen Mehrertrag an Gerstenkörnern einerseits und zwischen dem P_2O_5 -Gehalt des Bodens und der Mehrernte an Gerstenkörnern andererseits. Unter Berücksichtigung des N-Gehaltes der verwendeten Böden ergibt sich, daß mit der Zunahme des durchschnittlichen N-Gehaltes die Wrkg. der in der Düngung gegebenen P_2O_5 besser wird. Zwischen dem Kaligehalt des Bodens und der Wrkg. der einseitigen P_2O_5 -Düngung scheint eine ähnliche weniger deutliche Relation zu bestehen. Bei Berücksichtigung des Gesamtnährstoffgehaltes der Böden gelangt man zu dem Schluß, daß die Wrkg. einer einseitigen P_2O_5 -Düngung auf einem „reichen“ Boden (mit mehr als 0,20% N, 0,20% K_2O und 0,20% P_2O_5) eine bessere ist als auf einem „armen“ Boden (mit weniger als 0,20% N, 0,20% K_2O und 0,20% P_2O_5). Unter gewissen Bedingungen erscheint es vorteilhafter, die Gerste auf den besseren Schlägen mit Superphosphat gut zu düngen als jene in den schlechteren Lagen. Je höher nämlich der P_2O_5 -Gehalt des Bodens, desto höher ist auch die Wrkg. einer einseitigen P_2O_5 -Düngung. Diese Tatsache wird noch an der Hand früherer Verss. dargelegt. Nach Ansicht

Vfs. trägt das Zusammentreffen einer gewissen, noch nicht gut erklärbaren Empfindlichkeit der Gerste gegen die in der Düngung gegebenen P_2O_5 in dem Falle, daß wenig Boden- P_2O_5 vorhanden ist, einerseits, verbunden mit einer eventuellen ungünstigen Wasserversorgung, dazu bei, daß die P_2O_5 -Düngung bei Gerste manchmal statt der erhofften Ertragssteigerung sogar sichtlichen Schaden verursacht. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 36—51. Januar. Wien. K. K. Landwirtsch.-chem. Versuchsstation.)

BRAHM.

Analytische Chemie.

H. Süchting, *Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden.* Vorläufige Mitteilung. Vf. hat das von TACKE (Chem.-Ztg. 21. 174; C. 97. I. 721) zur Best. der freien Humussäuren in Moorböden benutzte $CaCO_3$ beibehalten, dieses Verf. aber durch Ausschaltung einer Fehlerquelle verbessert und für alle Bodenarten anwendbar gemacht. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die organische Substanz des Bodens bei Ggw. von $CaCO_3$ durch Zers. CO_2 entwickelt, daß diese Zers. bei stark saurer Rk. des Bodens aber nicht eintritt. Vf. bestimmt deshalb die CO_2 des überschüssigen Anteiles des zugefügten $CaCO_3$ durch Zusatz von HCl nach dem Vertreiben der durch die Humussäuren entwickelten CO_2 ; die Menge der durch die Humussäuren ausgetriebenen CO_2 ergibt sich dann ohne weiteres durch Rechnung. Wurde auch sie durch den Vers. bestimmt, so ist die Summe der beiden Werte größer als die Menge der dem zugefügten $CaCO_3$ entsprechenden CO_2 , und zwar um den Betrag der durch innere Zers. der organischen Substanzen des Bodens entstandenen CO_2 . Bei der Ausführung der Verss. verfährt Vf. im wesentlichen nach dem alten Verf. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 151—53. 24/1. 1908. [28/11. 1907.] Bremen. Lab. der Moorvers.-Stat.)

RÜHLE.

Alexander Classen, *Zur Elektroanalyse.* Der Bericht von FOERSTER (S. 553) gibt dem Vf. zu einigen Bemerkungen Anlaß. Die Schnellelektrolyse mit bewegtem Elektrolyten ist unabhängig von amerikanischen Forschern im Aachener Laboratorium ausgearbeitet worden. Die Benutzung von Komplexsalzen ist im Gegensatz zu der Ansicht FOERSTERS bei manchen Metallen unbedingt notwendig. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 33—34. 24/1. [5/1.] Aachen.)

SACKUR.

A. Fischer, *Zur Elektroanalyse.* Vf. knüpft an den Bericht von FOERSTER (S. 553) einige Bemerkungen an, die die Bedeutung der Schnellelektrolyse und die Anteilnahme des Vf. an ihrer Ausarbeitung betreffen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 34—36. 24/1. [9/1.] Aachen.)

SACKUR.

Friedrich Goppelsroeder, *Neue Capillar- und Capillaranalytische Untersuchungen.* Streifen von SCHLEICHER und SCHÜLLSchem Filtrierpapier für quantitative Zwecke (598 beste Qualität) werden freihängend oder besser zwischen Glaslineale eingepreßt, einige cm tief in die zu untersuchende Fl. gehängt (unter einer Glaslocke oder besser in einem Glaskasten). Die Steighöhe pro Minute und die Gesamtsteighöhe werden gemessen. Von dem reichen Inhalt der Arbeit kann nur einiges herausgegriffen werden. In der Eintauchzone setzen sich die in der Lsg. suspendierten Verunreinigungen ab. In verd. Luft erhält man größere Steighöhen als unter n. Luftdruck. Durch vorheriges Behandeln des Papieres oder durch Beizen des Zeugens kann das Adsorptionsvermögen stark erhöht werden. — In vielen Fällen konz. sich die gel. Substanz im Filtrierpapier gegenüber dem Gehalt der Lsg., so daß minimale Mengen der gel. Substanz nachgewiesen werden können.

Unterwirft man z. B. eine Lsg., die 1 Teil *Strychninchlorhydrat* auf 1600000 Teile W. enthält oder 1 Teil Nitrat in 1300000 Teile W., der Capillaranalyse, so kann man die Substanz mit Bichromat-Schwefelsäure zwar nicht in der Lsg., wohl aber im Papier nachweisen. *Morphinchlorhydrat* ist im Streifen mit verd. FeCl_2 -Lsg. nachweisbar, wenn die Lsg. 1 Teil auf 3000000 Teile W. enthält, ebenso *Codeinchlorhydrat* mit k. konz. H_2SO_4 und sehr verd. FeCl_2 -Lsg., ähnliches gilt für *Narceinchlorhydrat* u. für *Stovainchlorhydrat* in einer Verdünnung von 1 : 5000000.

Der Vf. vergleicht die absoluten Steighöhen und die Steighöhen pro Minute in homologen Reihen und findet meist mit steigendem Mol.-Gew. größere Steighöhen. Das Umgekehrte wird bei zwei Olefinen beobachtet u. bei den Aminbasen der niedrigsten, einwertigen Alkoholradikale. Mitunter zeigt sich auch in einer homologen Reihe ein Maximum der Steighöhe, z. B. bei der Normalvaleriansäure in der Reihe der Fettsäuren. Häufig werden für Isomere verschiedene Werte beobachtet, so daß der Steigwert sogar zur Erkennung dienen kann.

Schließlich werden Lsgg. von anorganischen Salzen untersucht. Eine Zerlegung der Salze findet nur bei Salzen des Ammoniums und seinen Derivaten statt. Von gleich n. Lsgg. neutraler Salze steigt Jodkaliumlsg. am höchsten. In einer Soole von Rheinfeldern bei Basel kann der Vf. auf den Streifen Substanzen nachweisen, die nur im Verhältnis von ca. 1 : 200000 in der Soole vorhanden sind (speziell von *Aluminium*, das mit alkoh. Morinlsg. eine grüne Fluoreszenz gibt).

Einproz. kolloidale Silberlsgg. trennen sich beim Aufsteigen in Filtrierpapier, Baumwoll- oder Wollstreifen nicht. Ätherische u. fette Öle besitzen ebenfalls eine starke Capillarwanderungsfähigkeit, was man zu therapeutischen Zwecken benutzt.

Für Milchuntersuchung kann die Capillarmethode vielleicht gute Dienste tun. Die Komponenten trennen sich beim Aufsteigen. Je verdünnter die Milch ist, desto größer sind die Steighöhen. Die Rkk. der verschiedenen Zonen werden beschrieben. Der Vf. kann mit seinem Reagens (s. o.) stets Spuren von *Aluminium* in der Milch nachweisen. Die anorganischen Bestandteile werden am unteren Streifenrande durch Butterfett verdeckt, lassen sich aber nach dem Behandeln des Streifens mit Ä. leicht analysieren. Die Einzelheiten der zahlreichen Capillaranalysen, die sich auf Vollmilch, abgerahmte u. verd. Milch beziehen, lassen sich nicht wiedergeben.

Das Eisen wandert in den Streifen am allerhöchsten. Bei genaueren, vergleichenden Unterss. kommt es sehr darauf an, daß man ein und dasselbe, chemisch reine, gleichförmige Papier benutzt. Die Capillaranalyse eignet sich für alle Zweige der Chemie. (Verh. d. Naturf.-Ges. zu Basel 19. Heft 2. 1—81. [13/4. 1907*.] Basel.)
W. A. ROTH-Greifswald.

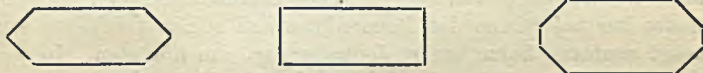
H. Rebenstorff, *Die Herstellung von Normalsalzsäure mit Chlorwasserstoffgas*. Vf. hat ein Verf. ausgearbeitet, nach dem man in $\frac{1}{2}$ Stde. $\frac{1}{4}$ Ltr. Normalsalzsäure erhalten kann. Die Ausführung des Verf. und der für diesen Zweck erforderliche App. (zu beziehen von GUSTAV MÜLLER in Ilmenau) werden eingehend beschrieben. (Chem.-Ztg. 32. 99—100. 29/1. Dresden.)
VOLLAND.

N. Schoorl, *Beitrag zur mikrochemischen Analyse*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (S. 408) Besprechung der Rkk. der Erdalkalien *Calcium*, *Barium* und *Strontium*. (Chemisch Weekblad 5. 31—44. 18/1. 1908. [Dezember 1907.] Amsterdam. Pharm.-chem. Lab. der Univ.)
LEITBACH.

Chouchak u. J. Pouget, *Colorimetrische Bestimmung des Stickstoffs des Bodens durch das Neßlersche Reagens*. Der N-Gehalt eines Bodens läßt sich auf colorimetrischem Wege durch NESSLERSches Reagens mit einer Sicherheit bis zu 1% be-

stimmen, wenn derselbe geringer als 0,4 mg pro 100 g Boden ist. Man behandelt den Boden in üblicher Weise entweder mit Natronkalk oder nach KJELDAHL, wobei aber nur 0,2—0,6 g Substanz zur Best. notwendig sind. Diese geringe Substanzmenge erleichtert einerseits die Abspaltung des N als NH_3 aus dem Boden, erfordert aber auch andererseits peinliches Fernhalten von Staub und Verwendung absolut nitrat-, bezw. ammoniakfreier Reagenzien. Das Verf. kann auch bei der Analyse der organischen Verbb. Anwendung finden, wenn dieselben mit einer indifferenten Substanz entsprechend verdünnt werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1173 bis 1180. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

B. Sjollega, *Über den Nachweis von Spuren Arsen, Antimon und Phosphor auf mikrochemischem Wege.* U. Mk. zeigt es sich, daß die Gelbfärbung, die bei dem GUTZEITSchen Nachweis des As als AsH_3 mittels AgNO_3 entsteht, von der B. kleiner Krystalle herrührt, die stets die gleichen charakteristischen Formen:



haben. Es empfiehlt sich, anstatt des GUTZEITSchen Filtrierpapiers ein Glas zu verwenden. Die Rk. ist noch bei $\frac{1}{300}$ mg As_2O_3 wahrnehmbar. Ist Sb neben As zugegen, so entstehen gelbe Krystalle anderer, oktaederähnlicher Form. Sie sind nur halb so lang und im Gegensatz zu den reinen As-Krystallen zwischen gekreuzten Nikols unsichtbar. Auch werden sie beim Aufbewahren rascher schwarz als die reinen As-Krystalle. Man kann diesen Einfluß des Sb auf die As-Krystalle auch zum direkten Nachweis von Sb benutzen, wenn man dem Untersuchungsmaterial Spuren As_2O_3 zusetzt. P liefert, bei derselben Rk., für sich allein untersucht, rosettenartig angeordnete, feine Nadelchen, die nach einiger Zeit in Täfelchen der gleichen Form, Größe und Farbe wie die As-Krystalle übergehen, sich von diesen aber auch dann noch durch weit größere Beständigkeit unterscheiden. Praktisch ist diese Ähnlichkeit ja auch insofern bedeutungslos und kann zu keinem Irrtum Anlaß geben, als in einer zur As-Analyse gut vorbereiteten M. der P als Phosphat anwesend ist, das bei der Behandlung mit Zn und H_2SO_4 kein PH_3 gibt. Zur Sicherheit kann man aber auch für den As-Nachweis das entwickelte Gas in Br-Wasser leiten, aus ihm das überschüssige Br mit NaOH entfernen und die Fl. dann wie gewöhnlich mit Zn und H_2SO_4 behandeln.

Geht man von einem Gemenge von Hypophosphit und Brechweinstein aus, so erhält man mit AgNO_3 eine unreine Gelbfärbung, aber keine Krystalle. Ein Gemenge von Hypophosphit und As_2O_3 gab As-Krystalle und daneben kleinere gelbe Würfel. Leitete man das entstehende Gas in eine Lsg. von AgNO_3 1 : 1, so entstand bei P Gelbfärbung, aber kein Nd., bei As Gelbfärbung und nach einiger Zeit ein schwarzer Nd., bei Sb ein gelbbrauner Nd., der nicht krystallin wurde, in ungefärbter Lsg., bei einem Gemenge von As und Sb entstand eine gelbe Fl. und kein Nd. (Chemisch Weekblad 5. 11—15. 4/1. 1908. [2/12. 1907.] Utrecht.) LEIMBACH.

J. Brand, *Über den Nachweis von Arsen im Schwefel.* Der Vf. untersuchte eine zum Hopfenschwefeln bestimmte Probe Stangenschwefel, die nicht reingelb war, sondern einen schwachen Stich ins Orange zeigte, auf Arsen. Er bevorzugt die GUTZEITSche Methode vor der leicht zu Täuschungen Anlaß gebenden Methode HAGER-KRAMER (LUNGE, Untersuchungsmethoden 1904, S. 268), und wendet die erstere in folgender Weise an: Er digeriert 5 g feingepulverten S mit 25 ccm verd. NH_3 (1 : 3) eine Viertelstunde, filtriert, wäscht mit wenig W. nach, verdampft zur Trockne, übergießt den Rückstand mit einigen Tropfen HNO_3 , trocknet in einer

Porzellanschale ein, löst in 8—10 ccm reiner verd. H_2SO_4 , gießt in ein größeres Reagenzglas, in welchem sich einige Stückchen reines Zn befinden, bringt in den oberen Teil des Röhrchens einen losen Pfropfen von Baumwolle u. legt auf die Öffnung des Röhrchens ein Stück Filtrierpapier, das mit einem Tropfen einer sehr konz. $AgNO_3$ -Lsg. (1 : 1) befeuchtet ist. Die befeuchtete Stelle färbt sich, je nach der Menge des vorhandenen As, mehr oder minder rasch citronengelb u. wird auf Zusatz von W. schwarz. Bei reinem für obige Zwecke tauglichen Schwefel darf nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Einw. keine bemerkbare Gelbfärbung eintreten. Außer in diesem sehr stark As-haltigen S, der zum Hopfenschwefeln völlig unbrauchbar ist, fand der Vf. nur in einer Probe Schwefelblumen einen geringen Gehalt an As; zwei Proben Stangenschwefel, Schwefelbänder u. eine Probe Schwefelblumen waren As-frei. Mit dieser rasch auszuführenden Methode sollte jeder zur *Konservierung dienende elementare Schwefel* auf seine Reinheit geprüft werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 33—34. 24/1. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) BLOCH.

Felix Jacobsohn, *Zur analytischen Bestimmung des Goldschwefels*. Ein großer Teil des für die Fabrikation von Kautschukwaren benutzten *Goldschwefels* wird aus Calciumsulfantimoniat und Schwefelsäure dargestellt. So gewonnener Goldschwefel ist nicht sehr rein. Bei der Analyse desselben ergeben sich oft beträchtliche Differenzen von 100, die auf die Ggw. O-haltiger, rot oder orange gefärbter Schwefelverbb. des Antimons zurückgeführt werden müssen. Die für die Analyse von Goldschwefel meist benutzten Methoden (LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden) haben den Nachteil, daß die nach vorheriger Oxydation des Goldschwefels mit HNO_3 erhaltene Soda-Salpeterschmelze sich nur sehr schwer in einem kleinen Volumen HCl - oder weinsäurehaltigen W. löst. Vf. empfiehlt deshalb die folgende Arbeitsweise. W. wird, wie üblich, durch längeres Erhitzen der Probe auf 60° , freier S durch Extraktion der getrockneten Probe mit CS_2 im Soxhlet bestimmt. Zur *Ermittlung des Gesamtschwefels* wird das Ausgangsmaterial in einem Schälchen zunächst mit konz. HNO_3 oxydiert, die S. auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand nochmals mit rauch. HNO_3 unter einem Uhrglas erhitzt u. wiederum zur Trockne verdampft. Der nun verbleibende Rückstand wird mit h. W. ausgezogen. Falls das Filtrat, trotz Verwendung eines Barytfilters getrübt ist, kann man durch Zusatz von etwas HCl oder Weinsäure die Trübung leicht beseitigen. Aus dem Filtrat wird H_2SO_4 in üblicher Weise durch $BaCl_2$ gefällt.

Die *Best. des Antimons* als Sulfid auf gewogenem Filter ist selbst nach gründlicher Extraktion mit CS_2 nicht sehr zuverlässig, die Best. als schwarzes Trisulfid im Goochtiiegel durch Erhitzen im CO_2 -Strom erfordert viel Zeit und Vorsicht. Dagegen kann die Best. als glühbeständiges Antimontetroxyd als genau empfohlen werden. Zu diesem Zwecke oxydiert man ca. 0,2 g des mit CS_2 extrahierten Prod. im Porzellantiiegel unter einem durchbohrten Uhrglase vorsichtig mit rauch. HNO_3 und behandelt weiter in bekannter Weise. Das so enthaltene Antimontetroxyd enthält noch alle vorhandenen Mineralbestandteile, im vorliegenden Falle Kieselsäure und Calciumsulfat. Da Sb-Verbb. beim Erhitzen mit NH_4Cl völlig flüchtig sind, Calciumsulfat dagegen, wie durch besondere Verss. festgestellt wurde, von NH_4Cl nicht verändert wird, so ergibt sich daraus eine sehr schnelle u. zuverlässige Methode, Sb aus der Differenz und gleichzeitig die Mineralbestandteile direkt zu bestimmen. Da in manchen Produkten ein geringer Teil des Ca nicht als Sulfat, sondern als Antimoniat oder Sulfantimoniat enthalten ist, und diese Salze beim Erhitzen mit NH_4Cl nicht glühbeständiges $CaCl_2$ liefern, so ergibt sich daraus zuweilen eine allerdings nur geringe Abweichung von der direkten Ca-Best.

Zur *direkten Best. der mineralischen Verunreinigungen* dampft man das Ausgangsmaterial oder die von freiem S befreite Substanz in einer Schale auf dem

Wasserbade mit HCl ein, oxydiert den Rückstand mit einigen Tropfen HNO₃, nimmt den oxydierten Rückstand mit HCl und etwas Weinsäure auf, filtriert von der unl. SiO₂ ab, fällt im Filtrate Sb mit H₂S, filtriert wiederum und scheidet Ca oder andere Mineralbestandteile nach bekannten Methoden ab. Zur weiteren Kontrolle für die S-Best. empfiehlt es sich, den an Sb gebundenen S direkt zu bestimmen. Dies kann in der Weise geschehen, daß man den extrahierten Goldschwefel in einem geeigneten Destillationsgefäß mit konz. HCl zers., den entwickelten H₂S in ammoniakalischer Ag-Lsg. auffängt u. das ausgeschiedene Ag₂S als metallisches Ag zur Wägung bringt.

Bei der Analyse einiger Goldschwefelorten wurden die folgenden Werte ermittelt: Feuchtigkeit 0,60—1,03%, freier S 8,00—9,36%, Gesamtschwefel 31,95 bis 33,76%, SiO₂ + CaSO₄ 10,24—11,78%, an Ca gebundener S 2,43—2,77%, Sb 50,55 bis 53,74%, an Sb gebundener S 20,16—22,88%. (Gummi-Ztg. Dresden 22. 388 bis 389. 10/1. Berlin. Chem. Lab. für Handel u. Industrie Dr. ROB. HENRIQUES Nachf.)
ALEXANDER.

Nikolaus Popowsky, *Eine Methode zur Bestimmung von kleinsten Mengen Kohlenstoff, insbesondere des Kohlenstoffs der organischen Substanzen im Wasser.* Für diese Best. wird das W. eingeengt und der Kohlenstoff durch Kaliumdichromat und H₂SO₄ zu CO₂ verbrannt; diese wird dann nach dem WOLPERTSchen Prinzip der CO₂-Best. in der Luft festgestellt. Eine Phenolphthalein enthaltende Na₂CO₃-Lsg. entfärbt sich, sobald durch Einleiten von CO₂ das Na₂CO₃ in Dicarbonat umgewandelt ist. Die Rotfärbung nimmt allmählich ab und ist bei gegebenen Mengen von Na₂CO₃ und Phenolphthalein streng gesetzmäßig, jedoch nicht proportional dem Ab-, bezw. Zunehmen der Chemikalien. Die Intensität der Färbung ist bedingt durch das Gleichgewicht, welches stattfindet einerseits zwischen Säureionen des Indicators, andererseits der Menge der auf das Phenolphthalein einwirkenden NaOH-Ionen. Aus praktischen Gründen wurde eine Na₂CO₃-Lsg. hergestellt, von der 10 ccm 1 mg CO₂ binden können; diese Lsg. wurde mit einer gewissen Menge Phenolphthalein versetzt und die Abnahme der Intensität der Färbung colorimetrisch mittels des GROSSESchen Polarisationscolorimeters bestimmt. Notwendig ist, daß man vorher das Gesetz der Färbungsintensitätsänderung feststellt. Dieses Gesetz stellt man am einfachsten in einer Kurve dar. Statt des colorimetrischen Verf. kann man auch die Titration mittels CO₂-haltigen W. zur Feststellung der beim Verbrennen des C im W. entwickelten CO₂ anwenden. Die Einzelheiten des Verf. müssen in der Arbeit nachgelesen werden. (Arch. f. Hyg. 65. 1—16. Berlin. Hyg. Inst. der Univ.)
PROSKAUER.

J. Stránský, *Über eine Modifikation der Titrationsmethode zur schnellsten Bestimmung von freier Kohlensäure in Mineral- und hauptsächlich in Sauerwässern.* Um ein Entweichen von freier CO₂ zu vermeiden, hat Vf. die Wasserproben mit freier CO₂ unter einer Fl., die leichter als W. ist, genommen, und zwar gibt er Äther vor Bzl., Ölen etc. den Vorzug. Die Wasserprobeentnahme muß so geschehen, daß in den Meßzylinder eine Ätherschicht von 2—3 mm Höhe gegossen wird, und darauf wird die Wasserprobe durch ein haarförmig gezogenes Röhrchen, das unter dem Niveau des Ä. endet, geführt und die genommene Wassermenge sogleich abgezählt. Dann kann man nach Phenolphthaleinzusatz mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH titrieren, und zwar muß wieder die Mündung des Bürettenröhrchens, das unter der Ätherschicht endet, haarförmig ausgezogen sein. Vf. hat mit dieser einfachen und sehr schnell ausführbaren Titrationsmethode fast übereinstimmende Resultate mit den gewichtsanalytischen Methoden von LUNGE, CLASSEN, FRESSENIUS, PETTENKOFER-TRILLICH u. a. erhalten. (Chem.-Ztg. 32. 100—1. 29/1.)
VOLLAND.

Zelda Kahan, *Quantitative Trennung des Bariums von Strontium*. Von den Trennungsmethoden des Ba von Sr ist die von SKRABAL und NEUSTADL (Ztschr. f. anal. Ch. 44. 742; C. 1906. I. 399) angegebene, welche sich auf die Unlöslichkeit des $BaCrO_4$ bei Ggw. von Ammoniumacetat gründet, immerhin noch die beste, obwohl sie nicht immer gleich gute Resultate liefert. Unter der Annahme, daß die Löslichkeit des Bariumchromats abhängig ist von der Zahl der vorhandenen freien H⁺-Ionen, und daß das Ammoniumacetat nur den Zweck hat, die S. zu vermindern, ändert Vf. das SKRABAL-NEUSTADLsche Verf. folgendermaßen ab: Zu einer Mischung von Ba- und Sr-Salzen in etwa 150—200 cem W. setzt er in der Kälte tropfenweise unter Umrühren neutrale Ammoniumdichromatlg., bis die Fällung beinahe vollständig ist; dann fügt er Ammoniumacetat hinzu, bis wieder Farblosigkeit eingetreten, und setzt hierauf noch einige Tropfen Chromat hinzu, bis die Fl. eine blaßgelbe Farbe angenommen hat. Nach einigem Stehen (auch über Nacht) wird der Nd. auf einen Goochtiiegel abfiltriert, anfangs vier- bis fünfmal mit verd. Ammoniumacetatlg. dekantiert und schließlich so lange damit ausgewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitrat nur noch eine geringe Färbung gibt. Der Tiegel wird bei 180° oder auch höher (bis 260°) bis zum konstanten Gewicht getrocknet und nach 1-stdg. Stehen in der Wage gewogen. — Diese Abänderung der Methode gab sehr gute Resultate, die Filtrate vom $BaCrO_4$ waren, spektralanalytisch geprüft, vollständig Ba-frei, nur in den Waschwässern waren Spuren Ba nachzuweisen. (The Analyst 33. 12—14. Januar. London. Univ. College. Gower Street.) DITTRICH.

Robert Mauzelius, *Über die Bestimmung des Eisenoxyduls in der Gesteinsanalyse*. Die Best. des Eisenoxyduls in der Gesteinsanalyse entbehrt noch immer der nötigen Sicherheit, so weist Vf. darauf hin, daß die Oxydationsstufe des Titans oft (TiO_2 oder Ti_2O_3) nicht bekannt ist. Weiter stellte er fest, daß beim Granit von Upsala das Eisenoxydul während des Pulverisierens abnimmt, so daß unbedingt ein Mineral während dieses Prozesses oxydiert sein muß. Nach Lage der Sache kann hierfür bloß der Biotit u. die Hornblende in Frage kommen, was durch Separatanalysen bestätigt wurde. Zu dem gleichen Resultate führten Verss. mit anderen eisenoxydulhaltigen Mineralien u. Gesteinen, so daß Vf. die Verwendung so groben Pulvers, als irgend zugänglich ist, u. die Aufschließung mit Fluß- u. Schwefelsäure für die Best. des Eisenoxyduls empfiehlt. (Sveriges geologiska Undersökning, Afhandlingar och uppsatser, Ser. C. Nr. 206. 11 Seiten. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

H. Cantoni u. M. Rosenstein, *Über die volumetrische Bestimmung des Nickels*. Das volumetrische Verf. zur Best. des Ni mittels Ferro- und Ferricyankalium ist nur in Ggw. von Ni allein oder bei Anwesenheit von Erdalkali- u. Alkalisalzen anwendbar. Der Endpunkt der Rk. wird durch Tüpfeln unter Verwendung von $FeCl_3$, bezw. $FeSO_4$ als Indicatoren ermittelt, indem man einen Tropfen der Fl. auf ein mehrfach zusammengefaltetes Stück Filtrierpapier fallen läßt, dieses sodann auseinander faltet und die benetzten Stellen auf der Rückseite prüft. Unterss. über den Einfluß wechselnder Mengen von Essigsäure, Na- und Ammoniumacetat, Na-, K- u. Ammoniumsulfat auf den Verlauf der Best. ergaben folgendes. Zweckmäßig ist es, die Fällung des Ni in sehr schwach essigsaurer Lsg. vorzunehmen und die Titration der Ferro- oder Ferricyanidlg. unter denselben Bedingungen auszuführen. Das Ferricyankalium ist dem Ferrocyanalkalium vorzuziehen; der Einfluß der Salz- und Essigsäurelsgg. auf das erstere ist weit geringer, als auf das letztere. Die Einstellung der Ferri- oder Ferrocyanalkaliumlsg. hat durch eine Nickelsalzlsg. von bekanntem Ni-Gehalt zu erfolgen. Zu diesem Zwecke elektrolysiert man eine kalte

ammoniakalische Nickelsulfatlsg. in Ggw. von etwas Ammoniumsulfat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1163—69. 20/12. 1907. Genf. Lab. f. anal. Chem. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Ernst Pieszcok, *Prüfung der Mennige*. Im Gegensatz zu SACHER (S. 673) hält Vf. das Abdampfen der HNO_3 nicht für nötig, da PbSO_4 als Verfälschung der Mennige infolge seines höheren Handelswertes nicht in Betracht kommt und auch als Verunreinigung höchst selten sein dürfte. Als Reduktionsmittel zieht Vf. das von ihm (Pharmaz. Ztg. 52. 922; C. 1907. II. 2081) empfohlene H_2O_2 vor, da die Einw. des Formaldehyds zu heftig verläuft. (Pharmaz. Ztg. 53. 87—88. 29/1. Halle a. S.)
RÜHLE.

J. A. Muller, *Über die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers in seinen Mineralien*. Das Verf. von RUPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3702; C. 1907. I. 69) gibt die besten Resultate, wenn man folgende Verhältnisse — 5 ccm $\frac{2}{1}$ n.-Hg-Lsg., 5 ccm 20%ig. KJ-Lsg., 20 ccm 20%ig. NaOH, 20 ccm 35%ig. Formol — anwendet. Nach 20 stündigem Stehen dekantiert man die klare Fl., wäscht den Nd. viermal mit je 30 ccm 92—93%ig. A. aus, nach dem ersten und zweiten Auswaschen zur Entfernung von Formaldehydspuren etwas Luft in die Flasche einblasend, und übergießt ihn mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlsg., d. i. der doppelten Menge der angewandten Hg-Lsg. Man läßt die Fl. so lange unter häufigem Schütteln an einem dunklen Platze stehen, bis sich der Nd. nahezu völlig gel. hat, dekantiert die Jodlsg. und behandelt den noch verbliebenen Rückstand nochmals mit etwas Jod- und KJ-Lsg. In gleicher Weise bringt man die geringe Menge Hg, welche sich event. aus den Waschfl. nach längerem Stehen abgeschieden hat, in Lsg. u. titriert schließlich die vereinigten Jodlsgg. mittels $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfatlsg. Es empfiehlt sich, beim Auflösen des Hg in der Jodlsg. die Luft in den Flaschen durch CO_2 zu ersetzen.

Eine etwa 1 g Hg enthaltende Meugo des pulverisierten Minerals behandelt man bei sehr gelinder Wärme mit Königsw., dunstet nach beendigter Einw. bei 50° , besser noch bei gewöhnlicher Temperatur über KOH zur Trockne, nimmt den Rückstand in h. W. auf, gibt etwa 50 ccm 20%ig. KJ-Lsg. und so lange Sodalsg. hinzu, bis sich kein Nd. mehr bildet, versetzt die M. mit etwas Natronlauge und filtriert. Den Nd. wäscht man mit etwas h. W., erschöpft ihn mit etwas KJ-Lsg. und Natronlauge, die man 7—8 mal auf das Filter zurückgießt und beendet das Auswaschen mit h. W., derart, daß insgesamt etwa 100 ccm Fl. erhalten werden. In einem aliquoten Teil der Fl. bestimmt man sodann das Hg in der oben angegebenen Weise.

Die Ggw. von Au oder Pt in dem Mineral wirkt auf die Best. störend. In diesem Falle erhitzt man die Substanz im Chlorstrom, fängt die Dämpfe in W. auf, treibt aus der wss. Lsg. das überschüssige Chlor durch einen Luftstrom aus und bestimmt in ihr das Hg wie oben angegeben. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 1. 1169—73. 20/12 1907.)
DÜSTERBEHN.

William Bettel, *Eine neue Farbreaktion für Molybdän*. Vf. beobachtete, daß eine wss. Lsg. von Ammoniummolybdat, die durch NH_3 schwach alkal. war, auf Zusatz von H_2O_2 eine deutlich rotbraune Farbe, wahrscheinlich infolge B. eines Perlmolybdats, annahm. Reines Ammoniummolybdat liefert mit H_2O_2 nur eine gelbe Färbung, wie bei sauren Molybdänlsgg. Macht man die Lsg. dann durch NH_3 schwach alkal., so tritt die obige Rk. wieder ein. Die Färbung ist sehr wenig beständig und tritt nur in verd. NH_3 -Lsgg. auf. Man muß zu untersuchende Lsgg. genügend konzentrieren, gegen Lackmus neutralisieren, dann H_2O_2 hinzugeben und einen Tropfen verd. NH_3 . Eine 0,005 : 100 g enthaltende Molybdänlsg. wurde ein-

gedampft bis auf wenige Tropfen, abgekühlt, mit sehr wenig NH_3 und 2 Tropfen 5%ig. H_2O_2 ersetzt. Es ließen sich noch 0,000005 g mit aller Deutlichkeit auf diese Weise nachweisen. Für quantitative Bestat. ist die Rk. nicht geeignet. (Chem. News 97. 40. 24/1. Johannesburg. Chem. u. Metall. Lab.) MEUSSER.

H. Reynolds, *Die volumetrische Bestimmung von Zinn mit Hilfe von Kaliumdichromat*. Vf. untersucht die zuerst von STRENG angegebene Methode (POGGENDORFFs Ann. 1854. 57) und empfiehlt folgendes Verf.: In einen Erlenmeyerkolben von 200 mm gibt man 20 ccm konz. HCl u. verschließt mit einem doppelt durchbohrten Kork, der ein bis 1,8 cm auf den Boden reichendes Zuleitungsrohr und ein kürzeres Ableitungsrohr mit 2 mm weitem Auslaß hat. Die letztere Röhre soll noch eine dicht über dem Kork sitzende Öffnung haben, damit das Gas während des Einfüllens des $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ entweichen kann. Dann füllt man mit CO_2 , das durch Titansulfatlg. und dann durch wenig H_2SO_4 gegangen ist. Man erhitzt darauf die HCl zum Kochen und läßt im Gasstrom erkalten. Inzwischen wägt man 0,6 bis 1,0 g Zinn oder dessen Legierung in einem Pt-Netzkörbchen ab und bringt es in die S. Ist die Gasentw. vorüber, wird erhitzt und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ durch die kurze Röhre eingeführt mit einer Genauigkeit von 1 ccm. Dann fügt man ein Sulfurierungsprod. des Azobenzols in genügender Menge (3 ccm) als Indicator hinzu, entfernt das Körbchen, indem man es abspült, und titriert mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, bis Rotfärbung eintritt.

Erhitzt man *Azobenzol* mit konz. H_2SO_4 bis zu beginnender heftiger Rk. und gießt dann in viel W., so erhält man die tiefrote Lsg. des *Indicators*, die durch SnCl_2 farblos, durch Alkali ziegelrot fluorescierend wird. (Chem. News 97. 13. 10/1. Paddington. Techn. Inst.) MEUSSER.

Wilh. Thörner, *Schnell auszuführende direkte Bestimmung des Wassergehaltes in Nahrungs- und Genußmitteln und vielen anderen Stoffen*. Das Verf. gründet sich wie die von ASCHMAN und AREND (Chem.-Ztg. 30. 953; C. 1906. II. 1461), sowie von MARCUSON (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 23. 58; C. 1906. I. 289) und von GRAEFE beschriebenen Verf. auf das Abdestillieren und Abmessen des W., nur verwendet Vf. nicht Xylol, sondern Petroleum, Marke Kaiseröl. Vf. beschreibt den von ihm benutzten App. und gibt in einer Tabelle die Ergebnisse vergleichender Verss. zwischen dem Destillier- und dem gewichtsanalytischen Verf. Bei der Unters. von *Futtermitteln*, sowie von Mehl-, Gewürz- und Kakaoproben ergaben sich nach dem Destillationsverf. leicht etwas höhere Wasserwerte (bei den angeführten Beispielen bis 3,9%); vielleicht beruht dies wie bei zuckerhaltigen Prodd. auf einer Zers. unter Abspaltung von W., vielleicht aber halten diese Stoffe die letzten Wasserreste so fest, daß diese bei 100° noch nicht entweichen können. Bei den anderen angeführten Beispielen werden nach beiden Verff. gut übereinstimmende Werte erhalten. Vf. empfiehlt das Destillationsverf., wenn man schnell einen Anhalt über den Wassergehalt einer Ware erlangen will, da ein Vers. in etwa 1 Stunde ausführbar ist, und erwähnt, daß er bei seinem Zentrifugierverf. (Chem.-Ztg. 16. Nr. 62 [1892]), zur vorläufigen Best. des W. hauptsächlich in Butter und Margarine, zur besseren Abscheidung des W. das schm. Fett mit 10 ccm Petroleum vermischt. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 148—51, 24/1. 1908. [9/11. 1907.] Osnabrück. Städt. Unters.-Amt.) RÜHLE.

W. Kelhofer, *Untersuchung und Beurteilung der zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten benutzten Kresolpräparate*. Das von ENGLER (Pharm. Zentralhalle 31. 449. 649; C. 90. II. 526) und vom Vf. modifizierte Verf. von RAUPENSTRAUCH (Arch. der Pharm. 229. 197; C. 91. II. 135) zur Ermittlung des *Kresolgehaltes* (vgl.

S. 405) erfolgt zweckmäßig in folgender Weise: 100 ccm Kresolpräparat werden aus einem Fraktionierkolben von ca. 300 ccm im Metallbade abdestilliert, bis die Siedetemperatur eben 210° erreicht hat. Das Destillat wird in einem graduierten Zylinder aufgefangen u. das Gesamtvolumen abgelesen. Nach dem Schütteln mit etwas NaCl wird die ölige Kresolschicht ebenfalls abgelesen. Die Differenz vom Gesamtvolumen ergibt den Wassergehalt. Die angegebenen Versuchsbedingungen müssen genau eingehalten werden. Von der Seife werden ca. 5% Phenole zurückgehalten. — Zur Prüfung auf *Kohlenwasserstoffe* werden 10 ccm der destillierten Kresolschicht mit 100 ccm 8%ig. NaOH und 10 ccm PAe. geschüttelt und die Volumenzunahme des letzteren gemessen. Dazu bedient man sich zweckmäßig eines nach den Angaben des Vf. konstruierten Fläschchens mit eingeschliffenem Glasstopfen und zylindrischem Hals. Der untere weitere Teil desselben faßt ca. 108 ccm. Der Hals ist in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilt, diese Einteilung umfaßt ca. 12 ccm. Nach dem Schütteln läßt man 24 Stunden stehen und liest dann die untere und obere Grenze der PAe-Schicht ab. Die um 10 ccm verminderte Differenz der Ablesungen, mit 10 multipliziert, gibt den %-Gehalt von KW.-stoffen an.

Die Prüfung auf *freies Alkali* wird wie folgt ausgeführt: 10 ccm Kresolpräparat werden mit 50 ccm gesättigter NaCl-Lsg. durchgeschüttelt und filtriert. Wird dies Filtrat durch Phenolphthalein oder Kongorot deutlich gerötet, so titriert man 20 ccm davon (entsprechend 2 ccm Substanz) mit $\frac{1}{10}$ -n. S. bis zur schwachen Rosafärbung. Die Anzahl ccm verbrauchter S. mit 0,14 multipliziert gibt annähernd (stets zu niedrig) die Menge an freiem KOH für 100 ccm Kresolpräparat an. — Der Gehalt an *Seife (Kaliölseife)* ergibt sich durch Berechnung aus der um das freie Alkali verminderten *Gesamtalkalität*. Diese kann bestimmt werden 1. durch direkte Titration: 5 ccm Kresolpräparat werden mit 30 ccm $\frac{1}{5}$ -n. H_2SO_4 und W. auf 50 ccm aufgefüllt und geschüttelt. In 20 ccm des klaren Filtrats titriert man den Überschuß an S. (Kongorot oder Methylorange als Indicator) zurück und berechnet die zur Neutralisation des Kresolpräparates verbrauchte S. auf 100 ccm in ccm n. S. 2. Durch Veraschen: 5 ccm werden vorsichtig verkohlt, mit h. W. ausgezogen, die Kohle vollends verbrannt und die wss. filtrierten Auszüge mit Methylorange und $\frac{1}{6}$ -n. H_2SO_4 titriert. — Durch Subtraktion des Seifengehaltes vom Gewicht des um 5 g verminderten Destillationsrückstandes erhält man den Gehalt des Präparates an *Nebenbestandteilen*. Fällt die Differenz negativ aus, dann ist entweder das Kali mit Fettsäuren von niedrigem Mol.-Gew. verbunden, oder es ist die Seife nicht als Kali-, sondern teilweise oder ganz als Natronseife zugegen.

Vf. stellt folgende Anforderungen an ein Kresolpräparat für oben genannten Zweck: 1. Es muß vollkommen klar und l. in W., A., Ä., Petroleum, Bzn., Bzl., $CHCl_3$ und Glycerin sein, 2. mindestens 50% Kresole vom Kp. $187-210^{\circ}$ enthalten, 3. an W. höchstens 20, an KW.-stoffen höchstens 5 Vol.-%, 4. an Seife 25%. — Die für *medizinische* und *veterinäre Zwecke* bestimmten Präparate müssen 1. ebenfalls 50% Kresole enthalten, 2. außerdem auch in CS_2 l. sein u. 3. neutral reagieren. (Schweiz. Wehschr. f. Ch. u. Pharm. 46. 18—21. 11/1. 1908. [28/9. 1907]. Vortr. vor der Jahresvers. d. Schweiz. Ver. analyt. Chemiker in Schwyz.) HEIDUSCHKA.

C. J. Dickenson Gair, *Die Bestimmung des Naphthalins in Kohlengas und in erschöpftem Eisenoxyd*. Vf. hat das früher (Journ. Soc. Chem. Ind. 24. 1279; C. 1906. I. 598) beschriebene Verf. derart abgeändert, daß es die maßanalytische Best. des Naphthalins gestattet. Zu dem Zwecke wird das Gas, wie früher (l. c.) angegeben, durch Essigsäure (D. 1,044) geleitet und der in dieser nach dem Zusatze von konz. Pikrinsäurelsg. entstandene Nd. von Naphthalinpikrat nach dem Auswaschen mit verd. Pikrinsäurelsg. (nicht schwächer als $\frac{1}{40}$ -n.) und Absaugen in 180 ccm W., dem 10—25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zugefügt wurden, 5—10 Minuten gekocht;

hierauf wird $\frac{1}{30}$ -n. Pikrinsäure zugesetzt und mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zurücktitriert. Als Indicator dient Lackmoid. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH entspricht 0,0128 g Naphthalin. Das Verf. ist schnell ausführbar und liefert genaue Werte. — Nach einem anderen Verf. löst Vf. den aus Naphthalin und Naphthalinpicrat bestehenden Nd. in 50 bis 100 ccm absol. A., fällt mit konz. Pikrinsäurelg. (300 ccm) und filtriert den Nd. ab, der nun mit NaOH zers. und wie angegeben titriert wird. Zur Best. von Naphthalin in erschöpftem Eisenoxyd werden 10 g mit 100 ccm 80%ig. A. ausgezogen, filtriert und mit verd. A. nachgewaschen; durch Zusatz von 300 ccm konz. Pikrinsäurelg. wird das Naphthalin gefällt u. seine Menge wie oben angegeben bestimmt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1263—64. 31/12. [2/12.*] 1907.) RÜHLE.

F. Utz, *Über die Marpmannsche Reaktion zur Unterscheidung von Schleuderhonig und von Honig, der durch Erhitzen gewonnen wurde.* Schleuderhonig wird durch Ausschleudern der Honigwaben bei gewöhnlicher, unter Umständen auch bei höherer, aber nicht über 50° steigenden Temperatur gewonnen. Hat solcher Honig vor dem Verpacken, infolge längeren Stehens, kandiert und wird er, um ihn wieder zu verflüssigen, unvorsichtig erwärmt, so verliert er an Güte und es wird ihm dann teilweise die Bezeichnung als „Schleuderhonig“ vorenthalten, sobald darunter nicht nur eine Angabe über die Art der Gewinnung, sondern auch eine Qualitätsbezeichnung verstanden wird. Zur Ausführung der Marpmannschen Reaktion (Pharmaz. Ztg. 48. 1010; C. 1904. I. 319) empfiehlt Vf. die Verwendung von p-Phenylendiamin wie folgt: 10 ccm der Honiglg. (1 + 2) werden mit 10 Tropfen einer 2%ig. Lsg. desselben geschüttelt und dann 10 Tropfen 3%ig. H₂O₂ zugesetzt und wieder geschüttelt.

Vf. teilt die Ergebnisse der Unterss. von 249 in- und ausländischen Honigen, die zum Teil auch zu einer früheren Arbeit des Vfs. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 993; C. 1907. II. 359; vgl. auch S. 480) gedient haben, mittels der MARPMANNschen Rk. mit. Hieraus geht hervor, daß viele als „Schleuderhonig“ gelieferte einheimische Honige diese Bezeichnung nicht mehr verdienen; da sie aber nach ihrer Herkunft zumeist mit Sicherheit als unverfälscht und durch Ausschleudern gewonnen anzusehen sind, so werden es nach der Gewinnung infolge Kandierens auf über 50° erhitze Honige sein. Von ausländischen Honigen entsprechen viele ihrer Bezeichnung als „Schleuderhonig“, viele führen sie aber auch mit Unrecht. Ferner geben aber auch viele Kunsthonige die Rk., bei deren Herst. also das Mischen von Zuckerhonig mit Naturhonig nur unter einer 50° nicht übersteigenden Temperatur stattgefunden haben muß. Hiernach müssen aber auch Gemische von erhitztem mit nicht erhitztem Honige die Rk. geben. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 21—28. 30/1. 1908. [10/11. 1907.] Würzburg. Chem. Abt. der hyg.-chem. Unters.-Stat.) RÜHLE.

A. Jonscher, *Zum Nachweis von Kirschsafft in Himbeersafft.* Der Nachweis eines Zusatzes von Kirschsafft durch Fällung des verdächtigen Himbeersaftes mit Bleiessig ist nicht einwandfrei, da ohne besondere Gärung der Himbeeren gepreßte und bald danach mit Zucker verkochte reine Säfte mit Bleiessig kein farbloses, sondern auch, wie mit Kirschsafft versetzte, ein blaurotes Filtrat geben. Nur längere Zeit gelagerte, konservierte Himbeersäfte und Himbeersirupe geben mit Bleiessig ein farbloses Filtrat. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 29—30. 30/1. 1908. [14/12. 1907.] Zittau.) RÜHLE.

A. D. Emmett und H. S. Grindley, *Die Chemie des Fleisches.* VI. Weitere Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Folinschen Kreatin- und Kreatininmethode auf Fleisch und Fleischpräparate. Nachdem in der früheren Mitteilung

(GRINDLEY und WOODS, Journ. of Biol. Chem. 2. 309; C. 1907. I. 911) die Anwendbarkeit der Folin'schen Kreatinmethode auf Fleisch und Fleischpräparate gezeigt worden war, hat HEHNER (Pharm. Journ. [4] 24. 683 [1907]) die Behauptung aufgestellt, daß die bei Harn zur Anwendung gelangenden 15 ccm 1,2%ig. Pikrinsäurelsg. bei käuflichen Fleischextrakten nicht genügten. HEHNER empfiehlt die Verwendung von insgesamt 25 ccm 1,01%ig. Pikrinsäurelsg. und gleichzeitig eine Beschränkung der Alkalimenge auf ein sehr geringes Maß, weil nach seiner Behauptung ein großer Alkaliüberschuß die Färbung verringert. Weitere Unters. der Vff. über den Gegenstand führten zu den folgenden Ergebnissen:

Eine Vergrößerung der Pikrinsäuremenge nach HEHNER'S Vorschlag verursacht keinen Unterschied bei den Bestst. des sogenannten ursprünglichen Kreatinins, bringt aber einen merkbaren Unterschied hervor, wenn das umgewandelte Kreatin gleichfalls zugegen ist. Die Pikrinsäuremenge (1,2%ige Lsg.) soll für die Bestst. des ursprünglichen Kreatinins 15 ccm bleiben und für Bestst. des entwässerten Kreatinins auf 30 ccm erhöht werden. Bei der Best. des ursprünglichen Kreatinins macht es fast keinen Unterschied, ob eine kleine oder eine große Menge Alkali verwendet wird. Bei Anwendung von 5 ccm werden etwas niedrigere Resultate erhalten als bei 10 oder 15 ccm. Bei umgewandeltem Kreatin geben 10 ccm, die früher angewandte Alkalimenge, bessere Resultate als 5 ccm, und ebenso gute als der große Überschuß von 15 ccm. Diese Tatsachen widersprechen der Angabe HEHNER'S, daß eine große Alkalimenge die Farbtiefe verringere, und daß deshalb mit einer kleinen Alkalimenge bessere Resultate erhalten würden. Die für den Prozentgehalt von Fleisch und Fleischextrakten an Kreatinin und Kreatin von den Vff. ermittelten Werte sind praktisch dieselben, die früher für die vereinigten Extraktivstoffe gefunden wurden. Sie betragen 0,45% für ersteres und 1,4—6,5% für letzteres. HEHNER hat den Gesamtgehalt an Kreatinin und Kreatin in Fleischextrakten zu 10—12% angegeben. Die FOLIN'sche Methode, wenn sie in geeigneter Weise modifiziert wird, ist bei Fleischextrakten und Fleischpräparaten ebensogut anwendbar wie bei Harn. Sie hat in der Hand verschiedener Analytiker gute und übereinstimmende Resultate geliefert. (Journ. of Biol. Chem. 3. 491—516. Nov. 1907. Univ. of Illinois. Lab. of Physiological Chem., Dep. of Animal Husbandry. Sep. von Vff.)

ALEXANDER.

P. Soltsien, I. Bemerkung zur Bellier'schen Reaktion. Führt man die BELLIER'sche Rk. in der Weise aus, daß die Mischung gleicher Teile einer k. gesättigten Lsg. von Resorcin in Bzl. u. des betreffenden Öles oder geschmolzenen Fettes mit der gleichen Menge HNO_3 , D. 1,4, durchgeschüttelt wird, so tritt bekanntlich bei frischem Öl eine Violettfärbung auf. Angeblich geben nur Samenöle, nicht aber Fruchtfleischöle, wie z. B. Olivenöle, diese Rk. Vf. fand aber, daß rohes Cocosfett u. Palmkernöl, also Samenöle, diese Rk. nicht gaben, daß sie aber andererseits mit Palmöl, also einem Fruchtfleischöl, eintrat. — II. Bemerkung betreffend Haselnußöl. In BENEDIKT-ULZER (Analyse der Fette etc., 4. Aufl., 1903, S. 681) findet sich die Jodzahl des Haselnußöles auf Grund der Arbeiten vom Vf. (Pharmaz. Ztg. 1893. 480) zu 83,2 angegeben. Spätere Unters. ergaben, jedenfalls, weil bei den früheren der angewandte Jodüberschuß nicht groß genug war, die höhere Zahl 86,5. — III. Erhitztes Baumwollsamööl. Nach LEWKOWITSCH soll in Anwendung auf erhitztes Baumwollsamööl die HAUCHECORNE'sche Salpetersäurerk. noch erhalten werden, wenn der die HALPHENSche Rk. gebende Stoff des Öles durch Erhitzen bereits zerstört ist. Vf. hat früher (Ztschr. f. öffentl. Ch. 7. 140; C. 1901. I. 1344) zeigen können, daß die HALPHENSche und HAUCHECORNE'sche Rk. durch denselben Stoff bedingt zu sein scheinen, und konnte die Angaben von LEWKOWITSCH durchaus nicht bestätigen. Erhitztes Cottonöl gibt allerdings hinterher sogar eine sehr starke

Braunfärbung mit HNO_3 (D. 1,375 oder 1,4). Derartige Färbungen treten jedoch auch mit anderen Ölen ein, wenn diese auf 250° erhitzt waren, z. B. mit *Olivendöl* u. *Haselnußöl*, vielleicht auch mit anderen. Diese Rk. hat also mit der HAUCHE-CORNESchen nichts gemein, vermutlich jedoch mit der schon früher vom Vf. beobachteten Erscheinung, daß alte und ranzige Öle und Fette gleichfalls Braunfärbungen mit HNO_3 annehmen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 28—29. Febr.)
ROTH-Cöthen.

H. Matthes u. F. Streitberger, *Über den Wert der „Silberzahl“ für die Beurteilung der Reinheit des Butterfettes*. Vf. haben das Verf. von WIJSMANN und REIJST (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11. 267; C. 1906. I. 1294) zum Nachweise von Cocosfett in Butter nachgeprüft und hierbei in Übereinstimmung mit LÜHBIG (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 12. 588; C. 1907. I. 136), JEAN (Ann. Chim. analyt. appl. 11. 121; C. 1906. I. 1716), SVOBODA (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 15; C. 1907. I. 846) und v. MORGENSTERN u. WOLBRING (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 184; C. 1907. I. 995) gefunden, daß der „Silberzahl“ der Butter nur ein sehr beschränkter Wert zukommt. (Pharm. Zentralhalle 49. 81—82. 30/1. Jena. Inst. für Pharmazie u. Nahrungsmittelchemie der Univ.)
RÜHLE.

A. G. Breen, *Die Refraktion des Butterfettes und seiner nichtflüchtigen Fettsäuren*. Auch niederländische Butter gibt für die Refraktion der nichtflüchtigen Säuren Werte, die keinesfalls innerhalb engerer Grenzen als die des Butterfettes selbst liegen. Vf. hat absichtlich Butterfette (24 Proben) mit hohen Refraktionen ausgewählt; die hierfür gefundenen Werte schwanken, bei 40° bestimmt, zwischen 44,1 und 46,8 und für die nichtflüchtigen Säuren zwischen 32,6 u. 36,3. Die Refraktionsdifferenz war auch bei diesen Verss. ungefähr konstant. (Vgl. SPRINKMEYER und FÜRSTENBERG, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 213; C. 1907. II. 1259). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 79—80. 15/1. Deventer. Butterkontrollstat. Gelderland-Overijssel.)
RÜHLE.

B. K. Dons, *Die Refraktion der nichtflüchtigen Butterfettsäuren*. Vf. erwidert LUDWIG (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 208; C. 1907. II. 1259), daß die Annahme, die Refraktion der dänischen Butter schwanke nicht besonders, nicht zutrifft, und daß die von ihm untersuchten Butterproben (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 257; C. 1907. I. 1212) allerdings nicht Durchschnittsproben dänischer Exportbutter entsprachen, aber rein und unverfälscht gewesen waren. Da selbstverständlich die Refraktometerwerte der Butterfettsäuren innerhalb 30,0 und 32,0 liegen, wenn die für die Butterfette gefundenen Werte selbst nur zwischen 41,0 u. 43,5 schwanken, so konnte die Nachprüfung der Brauchbarkeit des Verf. von LUDWIG und HAUPT (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 12. 521; C. 1906. II. 1878) nur an Butterproben geschehen, deren Refraktometerwerte außerhalb dieser Grenzen lagen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 81—82. 15/1. Kopenhagen.)
RÜHLE.

B. K. Dons, *Die Caprylsäurebestimmung im Butterfette*. Vf. hat sein Verf. der Best. der „1. Caprylsäurezahl“ (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 333; C. 1907. II. 1452) vereinfacht. Da Caprylsäure zwl. in W., dagegen all. in einer Mischung von Myristine-, Palmitine- u. Ölsäure ist, so gelingt es, nach der Verseifung der Fette und der Zers. der Seifen, durch wiederholtes Ausschütteln der Säuren mit W. von 80° Buttersäure und Capronsäure neben nur einer geringen, bestimmten Menge Caprylsäure auszuschütteln. Wird das Säuregemisch nun wie üblich destilliert, so ist im Destillat nur Caprylsäure oder höchstens noch eine so

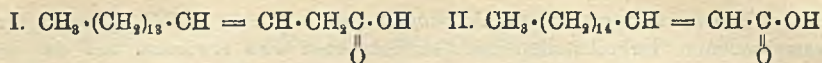
geringe Menge Capronsäure, daß diese durch AgNO_3 nicht gefällt wird, jene also nach MOHR mit AgNO_3 titriert werden kann. Es werden 5 g Butterfett verseift u. die Seife mit 100 ccm W. u. 50 ccm verd. H_2SO_4 versetzt. Die erstarrten, von der was. Fl. getrennten Fettsäuren werden dann zweimal mit k. W. abgespült u. zweimal mit 150 ccm W. von 80° ausgeschüttelt. Hierauf werden nach Zusatz von 20 g Glycerin, 150 ccm W., 5 g Na_2SO_4 und Bimstein 110 ccm abdestilliert. 100 ccm des neutralisierten Destillates werden mit 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n AgNO_3 versetzt u. im Filtrate vom Nd. das überschüssige AgNO_3 zurücktitriert. Der Unterschied zwischen der Gesamtmenge der verbrauchten ccm AgNO_3 und NaCl , multipliziert mit 1,1, + 0,4 (Korrektur für Löslichkeit) ergibt die Caprylsäurezahl. Diese ist, wie die Verss. des Vfs. ergaben, sowohl bei reiner als bei mit Cocosfett versetzter Butter höher als die nach dem früheren Verf. gewonnene Zahl u. die Erhöhung der Caprylsäurezahl, die bei Gg. von Cocosfett erfolgt, ist nicht geringer als sie bei Benutzung des ersten Verf. festgestellt werden konnte. Vf. bemerkt, daß vorstehende Mitteilungen als vorläufige zu betrachten seien. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 15. 75—79. 15/1. Kopenhagen.)

RÜHLE.

G. Halfpaap, *Über das Verhältnis der Refraktion zur Jodzahl beim Schweinefett und seinen wasserunlöslichen nichtflüchtigen Fettsäuren.* Der Parallelismus zwischen Jodzahl und Refraktion ist ein strenger, sobald die zu einer gewissen Refraktion gehörige Jodzahl ein Mittelwert der Jodzahlen von wenigstens 50 verschiedenen Fettproben gleicher Refraktion ist. Werden zur graphischen Darst. des Verhältnisses die Refraktionen als Abszissen und die zugehörigen Jahresmittelwerte der Jodzahlen als Ordinaten benutzt, so zeigt die Kurve gleichmäßig fallende Tendenz im Jahre 1905/06 innerhalb der Refraktionen + 1,0 bis -0,8 u. im Jahre 1906/07 von 0,6 bis -1,2; außerhalb dieser Grenzen ist der Verlauf der Kurven nicht mehr so gleichmäßig, weil nur eine verhältnismäßig geringe Menge Fettproben mit jenseits dieser Grenzen gelegenen Refraktionswerten vorliegt.

Unter den einzelnen Jodzahlen derselben Refraktion können erhebliche Schwankungen auftreten (bis über 20 Einheiten), meist sind sie aber gering; im Jahre 1905/06 z. B. überschreiten sie im Mittel nicht 5 Einheiten. Da die zu einer gewissen Refraktion gehörigen Mittelwerte der Jodzahlen den höchsten Werten hierfür viel näher liegen als den niedrigsten, so können die großen Unterschiede in den einzelnen Jodzahlen nur durch abnorm niedrige Jodzahlen, oder zu hohe Refraktometerwerte hervorgerufen werden. Die Ursachen hierfür können sein, daß 1. infolge sterischer Behinderung vom Fettmolekül nicht die den ungesättigten C-Bindungen entsprechenden Mengen Jod aufgenommen werden, oder, daß 2. die Refraktion ungewöhnlich in die Höhe getrieben worden ist. Vf. hat nun von verschiedenen Fettproben und von den daraus hergestellten in W. unl. Fettsäuren Refraktion und Jodzahl bestimmt in der Voraussetzung, daß im Fettmolekül etwa vorhandene sterische Behinderungen im Säuremolekül wegfallen. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Differenzen unter den einzelnen, einer gewissen Refraktion angehörigen Jodzahlen bei Fett und den entsprechenden SS. nicht wesentlich voneinander abweichen, sterische Hinderungen für die Jodaufnahme des Fettmoleküls also nicht vorliegen können.

Für die Schwankungen der einzelnen Jodzahlen muß demnach eine Erhöhung der Refraktion die Ursache sein. Eine solche kann infolge des geringen Säuregrades der untersuchten Fette nicht durch einen Gehalt an freien Oxyssäuren bedingt sein, sondern entweder durch Polymerisation, bezw. Laktonbildung oder höchstwahrscheinlich durch eine Umlagerung des normalen Ölsäurerestes I. in den der Isoölsäure II; die Bedingungen für eine solche sind beim Ausschmelzen und Reinigen des Schweinefettes als gegeben anzunehmen. Die Isoölsäure enthält



aber zwei direkt aneinander stoßende ungesättigte Gruppen, welche nach BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 878 u. 1153; C. 1907. I. 1099 u. 1178) eine anormale, erhöhte Refraktion bedingen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 15. 65—72. 15/1. Stettin. Lab. d. K. Auslandfleischbeschau.) RÜHLE.

H. Sprinkmeyer, *Zur Prüfung der Margarine auf Sesamöl*. Das hierfür gesetzlich vorgeschriebene Verf. kann bei Verwendung ranzigen Baumwollsamensöls völlig versagen, da solches den die BAUDOINSche und die SOLTSIENSche Rk. verursachenden Körper (vergl. SOLTSIEN S. 417) ganz oder teilweise unwirksam zu machen vermag. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 15. 20—21. 1/1. Goch. Staatl. chem. Unters.-Anst. f. d. Auslandfleischbeschau.) RÜHLE.

H. Sprinkmeyer, *Zur Halphenschen Reaktion auf Baumwollsamensöl*. Die HALPHENSche Rk. nimmt an Stärke erheblich ab je älter die Öle werden, und tritt bei stark ranzigen Ölen überhaupt nicht mehr ein. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 15. 19—20. 1/1. Goch. Staatl. chem. Unters.-Amt für die Auslandfleischbeschau.) RÜHLE.

G. Paris, *Milchsäure im Wein*. Milchsäure ist bekanntlich ein n. Bestandteil der Weine. Die zu ihrer Best. angegebenen Methoden von KUNZ (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 4. 673; C. 1901. II. 601), sowie von MÖSLINGER (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 4. 1120; C. 1902. I. 231) ergaben bei vergleichenden Unters. vom Vf. beide keine verlässlichen Resultate. Um die Fehlerquellen aufzufinden, analysierte Vf. in gleicher Weise reines Zinklactat, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, von MERCK, sowie Bariumlactat, $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$; die eigentlichen Ursachen der Differenzen beruhen aber auf der Flüchtigkeit der Milchsäure im H_2O -Dampfstrom. Dementsprechend enthalten auch stets die Destillate der Weine, die Branntweine, Milchsäure, doch läßt sich ihre Menge auch nicht nach der offiziellen Methode zur Best. der flüchtigen SS. im Wein genau ermitteln. Dagegen bewährte sich die schon von PARTHEIL (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 5. 1049; C. 1903. I. 98) angegebene Methode, die Milchsäure durch konz. H_2SO_4 in CH_3CHO , H_2O u. CO zu spalten und letzteres zu bestimmen. Vf. beschreibt den von ihm benutzten einfachen App., bestehend aus einem KIPPchen App. zur Erzeugung von CO_2 , einer Waschflasche, dem damit verbundenen Destillationskölbchen mit Trichterrohr und einem mit NaOH gefüllten Azotometer. Aus dem gefundenen Volumen des CO berechnet man die Menge Milchsäure. Auch bei Ggw. von Essigsäure lieferte die Methode gute Resultate, ebenso eignet sie sich gut zur Ermittlung der Milchsäure in Weinen aller Art und in Mosten. — In einem Anhang weist Vf. darauf hin, daß die Menge der Milchsäure, die sich beim Altern der Weine bildet, hauptsächlich aus der Äpfelsäure entsteht, die sich infolge Bakterieneinw. in CO_2 und Milchsäure spaltet. Ein SO_2 -Zusatz zum Most vor der Gärung in Form von Sulfiten u. dgl. verhindert eine derartige Zers. u. erhält die für die Konservierung der Weine so wichtige Äpfelsäure. Sogen. gekochte Weine sind verhältnismäßig arm an Milchsäure. Die an Äpfelsäure reichen Weine erleiden weniger die Äpfelmilchsäuregärung und nehmen daher auch weniger mit der Zeit an Acidität ab. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 689—718. 1907. Avellino. Agrikulturchem. Lab. d. R. Scuola Enologica.) ROTM-Cöthen.

J. Gordon Parker, *Vergleich zwischen dem Filterglockenverfahren und dem*

Schüttelverfahren bei verschiedenen Gerbstoffen (vergl. ROSE S. 492). Durch Verss. mit verschiedenen Gerbrohstoffen und Gerbextrakten wird erwiesen, daß das neue Schüttelverf. stets mehr „Nichtgerbstoffe“ finden läßt als das alte Filterglockenverfahren; der geringste Unterschied beträgt 0,2% bei einer Probe Sumach, der höchste 5,6% bei einer Probe festen Myrobalanen-Extrakt. Meist halten sich die Unterschiede unter 3,5%. (Collegium 1908. 26—28. 18/1. [6/12. 1907.] London S.E. HEROLDS Inst., Bermondsey.) RÜHLE.

W. Fahrion, *Über die Bestimmung des Wassers im Degras*. Vf. bemerkt, daß außer den 3 von ALDEN (S. 304) genannten Verf. noch eine Reihe anderer in Gebrauch ist, u. daß das Verf. der Wasserbest. im Pt-Tiegel über kleiner Flamme nicht von PROCTER, sondern vom Vf. selbst stammt (Ztschr. f. angew. Ch. 4. 174. [1891.]) Bei leicht zu erlangender Übung gibt dieses Verf. schnell, auch an verschiedenen Stellen, gut übereinstimmende Werte. Da bei längerem Erhitzen auf 105 bis 120° Zerss. eintreten, die zu hohe Werte finden lassen, so können nach dem Sandverf. richtigere Werte als nach dem Tiegelverf. nicht erhalten werden. (Collegium 1908. 21—22. 18/1. [20/12. 1907.]) RÜHLE.

Th. Budde, *Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid*. Vf. weist von FENDLER und KUHN (S. 490) gegen seine Methode erhobene Einwände zurück. Die *Reinkautschukbest. im Rohkautschuk* kann viel einfacher als nach FENDLER und KUHN in folgender Weise ausgeführt werden: 0,1—0,2 g der gewaschenen, wieder getrockneten und gewalzten Durchschnittsprobe werden mit 50 ccm CCl_4 24 Stdn. lang zum Quellen beiseite gestellt. Alsdann läßt man, ohne vorher zu filtrieren, 6 Stdn. lang 50 ccm der Bromierungsflüssigkeit einwirken, gibt 50 ccm A. hinzu, filtriert nach der Klärung durch ein gewogenes, vorher bei 50—60° getrocknetes Filter, und zwar so, daß möglichst wenig Tetrabromkautschuk aufs Filter gelangt, spült anfangs mit einem Gemisch aus 2 Tln. CCl_4 und 1 Tl. A., dann nur mit A. nach und bestimmt durch Trocknen bei 50—60° und Wägen den geringen Filterrückstand (Gewicht $\times 0,298 = \text{Reinkautschuk}$). Im Kolbeninhalt wird der Bromgehalt maßanalytisch bestimmt und aus diesem durch Multiplikation mit 0,425 der Reinkautschuk berechnet. Beide so erhaltenen Zahlen zusammen geben den Reinkautschuk im untersuchten Rohkautschuk. (Näheres über die Ausführung der maßanalytischen Brombest. siehe S. 175) (Gummi-Ztg., Dresden 22. 333—34. 27/12. 1907.) ALEXANDER.

J. Boes, *Über die Zusätze bei hygienischen Gummiwaren* (vergl. auch S. 417). Um *Kautschuk* knetbar zu machen, wird das gereinigte Material mit gepulvertem, trockenem, *unterschwefligsaurem Zinkoxyd* zusammengeknetet und die geformten Gegenstände 3—5 Minuten lang auf 120—150° erhitzt. Je nachdem die Mischung mehr elastisch oder hart werden soll, mischt man 1 Tl. Kautschuk mit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{2}$ Tl. seines Gewichtes obigen Zinksalzes; zur Erzielung größerer Härtegrade kann man noch $\frac{1}{10}$ — $\frac{7}{10}$ des Gewichtes trockene Schlammkreide oder Ba-Salze zusetzen.

Zur quantitativen Best. wird 1 g der Gummiware in ein geschmolzenes Gemisch von Soda und Salpeter eingetragen, die wieder erkaltete M. mit W. aufgenommen, filtriert, eisigsauer gemacht und H_2S eingeleitet. Das abgeschiedene Schwefelzink wird sorgfältig ausgewaschen, in verd. HCl gelöst, als Zinksubcarbonat gefällt und in ZnO übergeführt. Im ZnS -Filtrat wird nach Entfernen des H_2S das Barium als Sulfat durch schwaches Glühen bestimmt. (Apoth.-Ztg. 23. 90. 1/2.) VOLLAND.

Technische Chemie.

W. Bruns, *Neue Filtriervorrichtung (Schraubenfilter)*. (Chem.-Ztg. 32. 137. 8/2. Elberfeld. — C. 1908. I. 306.) BLOCH.

O. Wentzki, *Über die Anwendung von Natursteinfiltern in der chemischen Praxis*. Verwendet wird ein sehr poröser Sandstein von großer Capillarkraft. Vf. bespricht die Herrichtung der Steine zu gedachtem Zwecke, sowie die Ausführung der Filtration, die sowohl im Großen als auch für den Laboratoriumsbedarf, nicht nur auf W., sondern auch auf SS. und Laugen anwendbar ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 146—48. 24/1.) RÜHLE.

E. Hausbrand, *Dampfverbrauch und Bodenzahl der kontinuierlichen Alkoholdestillierapparate*. Ein mathematischer Ausdruck für das Verhältnis zwischen dem A. im Dampf und in der ursprünglichen Fl. ist bisher noch nicht gefunden. Die brauchbarste Tabelle dafür ist die von SORELL, die der Vf. in etwas erweiterter Form abdruckt. Der Vf. berechnet die zur Verdampfung des in 1 kg Maische enthaltenen A. nötigen theoretisch geringsten Wärmeverbrauch, wobei er die Maische als nur aus A. u. W. bestehend annimmt, und der Berechnung den üblichen kontinuierlichen Kolonnenapp. zugrunde legt, den er abbildet. Man kann auf Kosten des Dampfverbrauchs die Zahl der Böden sowohl in der Maisch- als auch in der Spirituskolonne vermindern. Die Rechnung, in die naturgemäß sehr viel Posten eingehen, kann nicht im einzelnen wiedergegeben werden. Einige Beispiele werden durchgerechnet und die dazu nötigen Hilfsgrößen tabellarisch zusammengestellt. Ein praktisches Diagramm erlaubt, die gewünschten Werte direkt abzugreifen. Die Ordinaten sind: Calorien für 1 kg A. im Spiritus, %-Gehalt der Maische und des mit der betreffenden Caloriezahl daraus gewinnbaren Spiritus, Alkoholgehalt des Dampfes und der Fl. auf dem obersten Boden der Kolonne, auf den die vorgewärmte Maische fließt. Die berücksichtigten Grenzen sind: Alkoholprocente im Spiritus 90—95%, in der Maische 7—12%, in der auf jenen Boden fließenden Fl. 7—16%.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Zahl der Böden behandelt, die nötig ist, um unter gegebenen Umständen Verstärkung und Entgeistung zu erlangen. Da man die verstärkende Wrkg. des Kondensators der theoretischen nie gleich machen kann, muß man zwischen dem Einlaufboden und dem Kondensator stets einige Böden (meist 2—4) anbringen, mit deren Hilfe man die aus dem Einlaufboden aufsteigenden Dämpfe auf 70—80% verstärkt. Wieder werden in einem Diagramm Kurvenscharen zusammengestellt, die die Zusammenhänge zwischen folgenden Größen zeigen: Zahl der Böden der Verstärkungskolonne, Alkoholgehalt des Dampfes auf jedem Boden und im Spiritus, wenn für 10 kg A. 5000—10000 Calorien aufgewendet werden. Ebenso wird durch Rechnung der Fortschritt des Alkoholgehaltes von Boden zu Boden der Entgeistungskolonne entwickelt. Die Resultate werden wieder in einem Diagramm zusammengestellt mit den Variablen: Zahl der Böden, Alkoholgehalt der Fl. und des Dampfes auf jedem Boden, wenn für 100 kg Rücklaufwasser 9000—45000 Calorien aufgewendet werden.

Der Vf. gibt zum Schluß tabellarisch das Zahlenmaterial von 5 Verss. (genauer beschrieben in Ztschr. f. Spiritusindustrie 25—30), aus dem hervorgeht, daß für den Wärmeverbrauch und die erreichte Trennung die Berechnungsart des Vfs. und die mitgeteilten Diagramme mit dem Befund übereinstimmende Werte geben. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 585—91. 15/11. 1907. 617—22. 1/12. 1907. 641—47. 15/12. 1907.)

W. A. ROTH-Greifswald.

H. Schmidl, *Die Zweiteilung der Gloverfunktionen*. Im Betrieb des Vf. hat sich der Hartbleiventilator in der Stellung zwischen den beiden Glovern sehr gut bewährt. Die gegen das NIEDENFÜHRsche Intensivsystem vorgebrachten Einwände sind nicht alle gerechtfertigt. Die Fähigkeit des Denitrierglovers, vollständig zu denitrieren, ist im Betrieb des Vf. zur Genüge erbracht. Auch die Konzentrationsfähigkeit des Glovers 1, resp. die Anteilnahme des Glovers 2 an der Säurebildung sind günstiger, als sie NEUMANN (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 474; C. 1906. I. 1578) angibt. Durch die Teilung der Gloverfunktionen müssen diese keine Einbuße erleiden. Vf. wendet sich dann gegen den PETERSENschen (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1103; C. 1907. II. 1025) Doppelring von Glover- u. GAY-LUSSACschen Türmen nebst Kammerregulator. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 249—52. 7/2. 1908. [29/11.* 1907.] Memel-Hamburg.)

BLOCH.

Adolf Frank, *Über technische Gewinnung von reinem Wasserstoff aus Wasser-gas*. Vf. berichtet kurz über das in Gemeinschaft mit N. Caro und A. R. Frank ausgearbeitete Verf. (cf. DRP. Nr. 174 324 u. 177 703; C. 1906. II. 1090 u. 1743) und empfiehlt dasselbe für die Militärluftschiffahrt [1 Wassergasofen genügt zur täglichen Herst. von 2000 cbm reinen H₂ (Füllung für 3 Militärballons)], sowie besonders für die sog. autogene Schweißung, resp. Selbstlötung der Metalle, namentlich des Eisens. (Vortrag auf der 79. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden; nach Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 48—49. 18/1. Charlottenburg.)

GROSCHUFF.

Rohland, *Eine Bemerkung über Eisenbeton*. Vf. gibt eine theoretische Erörterung der beim Rosten in Betracht kommenden Vorgänge und der Schutzwirk. des Zements, der Wrkg. des Meerwassers als Anmachewasser, des Einflusses anderer Metalle (Zn, Pb, Cu, Sn) vom physikalisch-chemischen Standpunkt. (Stahl u. Eisen 28. 156—58. 29/1. Stuttgart.)

GROSCHUFF.

B. Granigg, *Ein neues Aufbereitungsverfahren: „Der Macquistenprozeß“*. Vf. berichtet über ein neues von A. P. S. MACQUISTEN ausgearbeitetes Verf. zur technischen Trennung metallischer Mineralien von Gangart, welches sich auf der Oberflächenspannung von W. und der verschiedenen Fähigkeit der Stoffe, diese Oberflächenspannung zu überwinden, gründet. Das Verf. wird in den Adelaide Reduction Works zu Golconda (Nevada, U. S.) benutzt, um kupferkieshaltige Mineralien aufzubereiten, nachdem andere Verff. (Setzmaschine, Herde, elektromagnetische Aufbereitung) versagten. Das fein zerkleinerte Material, aus dem die spezifisch leichten Teile durch „Spitzkasten“ abgeführt, wird durch einen Schraubengang mehrfach auf, bzw. über die Oberfläche des in diesem fließenden W. gehoben. Die Sulfide bleiben auf der Oberfläche des W. liegen, die Gangart sinkt unter. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 56. 15—17. 11/1.)

GROSCHUFF.

Josef v. Ehrenwerth, *Über elektrische Eisendarstellung*. Vf. beschreibt in einem zusammenfassenden Vortrag den elektrischen Lichtbogenofen von STASSANO in Turin, den Elektrodenofen von HÉROULT für Roheisen in Canada, für Flußeisen in Remscheid, den Induktionsofen von KJELLIN in Gysinge, die RÖCHLINGsche Modifikation desselben in Völklingen (cf. WEDDING, S. 69; SCHMID, S. 69) und bespricht die in der Technik mit diesen erzielten Erfolge in der Eisendarst. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 56. 1—4. 4/1. u. 21—24. 11/1. 1908. [15/8. 1907.] Leoben.)

GROSCHUFF.

J. A. Simpson, *Der Formaldehyd in der Zuckerindustrie*. In den Zuckerrohr-säften beeinträchtigt *Formaldehyd*, schon im Verhältnis 1 : 50000 zugesetzt, die

Entw. von Mikroorganismen und unterdrückt sie bei 1:25000, während von Sublimat etwa die dreifache Menge erforderlich ist. In Kulturen des *Bacillus* von EBERTH und des *Staphylococcus piogenes doradus* werden durch Formaldehyd 1:7500 in $\frac{1}{4}$ Stde. alle Keime getötet, durch einen Zusatz von 1:30000 zu Bouillonlsgg. die Organismenentwicklung deutlich gehemmt. Wegen dieser starken antiseptischen Wrkkg. ist die Anwendung von Formaldehyd in der Zuckerfabrikation von Vorteil zur Unterdrückung von Mikroorganismen, welche Säure bilden und dadurch Inversion der Saccharose veranlassen. Außerdem wirkt aber ein Zusatz von Formaldehyd zu Zuckersäften auch insofern günstig, als er im Verein mit dem zugegebenen Kalk einen Teil der Eiweiß- und Pektinstoffe niederschlägt und so die Nichtzuckerstoffe der Säfte verringert. *Leuconostoc mesenteroides* wird durch Formaldehyd leicht getötet. Die in den Zuckerlsgg. gewöhnlich vorhandenen *Bakterien* haften auch dem abgetrennten Zucker noch an, entwickeln sich an der etwas feuchten Oberfläche und veranlassen dadurch einen Saccharoseverlust beim Lagern in den Magazinen. Systematisch mit Formol behandelte Zuckersäfte dagegen geben einen Zucker, dessen Polarisation bei der Aufbewahrung infolge langsam abdunstenden Wassers sogar zunimmt. — Auch zur Desinfektion des Kühlwassers läßt sich Formaldehyd mit Vorteil verwenden; der unangenehme Geruch der Zuckerfabrikabfälle verschwindet beim Gebrauch dieses Antisepticums. Während der Campagne 1906/1907 sind in der Zuckerfabrik „Central Cavadonga“ mit Formaldehyd sehr günstige Erfahrungen gemacht worden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 531—43. Nov. 1907.)

MEISENHEIMER.

I. Leroy, *Anwendung von Preßluft zum Rühren und zur Krystallisation der Dicksäfte und Mutterlaugen in der Zuckerfabrikation aus Zuckerrohr*. Die auf der Verwendung von Preßluft beruhenden Verf. zum Rühren von Zuckerlsgg. zwecks Beförderung der Krystallisation der Saccharose haben bis jetzt wenig Eingang in die Praxis gefunden, weil sie in ihrer seitherigen Anordnung wenig rationell arbeiteten, und weil die Befürchtung bestand, daß infolge Einw. der Luft auf den Zucker in der unreinen Lag. Hydrolyse der Saccharose stattfände. Letzteres Bedenken ist nach Verss. des Vf. ungerechtfertigt; es geht im Gegenteil unter dem Einflusse der Luft eine beträchtliche Reinigung vor sich, indem sich auf der Oberfläche der Fl. ein zäher Schaum in reichlicher Menge absetzt. Die nach dem Abschöpfen dieses Schaums hinterbleibende Zuckerlsg. besitzt einen höheren Reinheitsgrad und geringeren Gehalt an reduzierendem Zucker als vor der Behandlung mit Preßluft.

Besonders eignet sich für das Rühren von Zuckerlsgg. mit komprimierter Luft ein von F. DUMOULIN in Brasilien konstruierter *kontinuierlicher Krystallisator mit vervielfachtem Effekt* (Diario Official vom 13. Aug. 1907. Pat. Nr. 5045). Der App. besteht aus einer Batterie von mehreren offenen, hintereinander geschalteten Zylindern, sämtlich mit einer Einrichtung zum Luftdurchpressen versehen. In den ersten fließt der Dicksaft direkt aus den Abdampfgefäßen ein u. wird hier zunächst auf 90—100° erhitzt. Dann wird etwa eine Stunde lang bis zum Beginn der Krystallisation Luft im mäßigen Strome hindurchgepreßt. In diesem Zeitpunkt läßt man die M. in das zweite Gefäß übertreten, wo ebenfalls Luft hindurchgedrückt und gleichzeitig der sich an der Oberfläche absetzende Schaum abgeschöpft wird. Ist der zweite Zylinder voll, so läßt man in den dritten hinüberfließen; mittlerweile ist der erste schon wieder mit neuem Dicksaft beschickt worden, so daß man kontinuierlichen Betrieb erhält. Ein viertes Gefäß endlich dient dazu, die M. auf die zum Abschleudern geeignete Temperatur abkühlen zu lassen. — Der App. liefert ein in Farbe und Korngröße stets gleichmäßiges Prod. und gibt sehr zufriedenstellende Resultate. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 526—31. Nov. 1907.)

MEISENHEIMER.

J. F. Hinkley, *Glyceringewinnung aus Seifenunterlaugen*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 596; C. 1907. II. 1028.) Nach W. E. GARRIGUES (Seifensieder-Ztg. 31. 1006 u. C. 1906. II. 731) werden nach einer Vorreinigung mit Al-Sulfat, Filtrieren und einer Konzentrierung der Lauge auf 28—29° Bé., entsprechend 25—40% Glycerin, durch Zusatz von BaCl₂ noch vorhandene Seifen gefällt u. durch Zusatz der gerade nötigen Menge H₂SO₄ die Alkaliverbb. der flüchtigen Fettsäuren zersetzt. Nun wird wieder filtriert und auf 34° Bé., entsprechend 80—90% Glycerin konzentriert. Hierbei gehen die noch vorhandenen flüchtigen Fettsäuren in das Kondenswasser über.

Die Rückstände in den Destillierblasen enthalten 40—50% Glycerin, 10—20% Na-Acetat, 5—10% Na-Salze nichtflüchtiger organischer SS., ferner W., NaCl und Sulfat. Sie werden zur Zers. der Alkaliverbb. mit H₂SO₄ gekocht; die beim Abkühlen sich abscheidende teerartige M. wird abgeschöpft, die verbleibende Fl. filtriert und konzentriert, und für sich oder mit anderem Rohglycerin weiter verarbeitet. — Das in geringwertigen Fetten vorkommende *Trimethylenglykol* kann durch Auswaschen der Fette vor der Verseifung entfernt werden. (Seifensieder-Ztg. 35. 59—60. 22/1.)

RÜHLE.

Frédéric Reverdin, *Farbstoffe*. Übersicht über die neuen Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei. (Moniteur scient. [4] 22. I. 76—87. Februar.)

BLOCH.

Friedrich Nottbrack, *Herstellung haltbarer wässriger Lösungen von Teerfarbstoffen*. Das Verf. beruht auf einem Zusatz von ca. 5—20% Türkischrotöl. So werden z. B. 20 g 70%ig Türkischrotöl mit 80 g W gewischt und bis zur vollkommen klaren, neutralen Fl. KOH zugegeben. In dieser Mischung lösen sich auf kaltem Wege selbst solche Farbstoffe, die sonst nur b. l. sind. Ferner gelingt es, auch klare, neutrale und haltbare Lsgg. von solchen Farbstoffen herzustellen, die sich gegenseitig ausscheiden, wie z. B. *Metanilgelb* und *Rhodamin*. Man löst jeden Farbstoff für sich in obiger Mischung und vereinigt beide Lsgg. Auf diese Weise erhält man eine völlig klare, neutrale Farblsg. von der gewünschten Nuance. Wie viel Prozent Türkischrotöl der Lsg. zuzusetzen ist, richtet sich nach dem Farbstoffe und der gewünschten Konzentration. (Chem.-Ztg. 32. 100. 29/1. Bellinghausen.)

VOLLAND.

A. Zimmermann, *Koagulationsversuche mit einigen Pflanzensäften*. Da bei der in Deutsch-Ostafrika üblichen Methode der Anzapfung von *Mauibot Glaziovii* die Beschaffung des Koagulationsmittels (Saft von Orangen, den Früchten des Affenbrotbaumes, Essig- oder Carbonsäure) beträchtliche Kosten verursacht, hat Vf. die Koagulationsfähigkeit anderer Pflanzensäfte geprüft, und zwar den Saft der *Sisalagaven*, den Saft aus den Blättern des *Mauritusbanfes*, den Saft aus unreifen Früchten von *Carica Papaya* und den Saft aus Stengeln und Blättern von *Costus afer*. Die Verss. verliefen bei allen untersuchten Pflanzensäften negativ. (Der Pflanze 3. 274—75. 21/10. 1907. Biologisch-landwirtschaftl. Inst. Amani, Deutsch-Ostafrika.)

ALEXANDER.

Clayton Beadle u. Henry P. Stevens, *Vulkanisationsversuche mit Plantagenkautschuk*. 3. Mitteilung. (Vgl. Chem. News 96. 37. 187; C. 1907. II. 1685.) Vf. beabsichtigen durch Verss. mit Hard cure Para u. Plantagen-(Block)-kautschuk Beziehungen ausfindig zu machen zwischen den D.D. vulkanisierter (aber unbeschwerter) Kautschukproben und den bei Darst. vorhandenen Vulkanisationsbedingungen. Die Proben waren meist mit 6, zum Teil aber auch mit 5 und 8% Schwefel vulkanisiert. Aus der großen Anzahl der ausgeführten D.D.-Bestst. lassen

sich keine allgemeinen Regeln ableiten. Meist fällt die D. nicht unter 0,94 u. steigt selten bis auf 0,96, außer bei Proben, die übervulkanisiert u. mehrere Monate aufbewahrt worden sind. Im letzteren Falle sind die D.D. bei mit 6% S vulkanisierten Proben höher als 0,96 und steigen sogar bis auf 0,98.

Bei *Vulkanisationsverss. mit Ceylon-Biskuitkautschuk* wurden für die Reißfestigkeit Werte ermittelt, die im Durchschnitt sich nicht von den früher bei Hard cure Para gefundenen unterscheiden, aber die bei Block-Plantagenkautschuk erzielten Werte nicht erreichen. (Chem. News 96. 235—36. 15/11. 1907.) ALEXANDER.

Philip Schidrowitz und Frederick Kaye, *Bemerkung über den Einfluß des Formaldehyds auf die Eigenschaften des Latex von Funtumia elastica*. Vf. geben einige physikalische Konstanten von Kautschuk, der aus bei Ggw. von Formaldehyd koaguliertem Funtumia Latex (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1152) gewonnen wurde. Der Wassergehalt des zu Platten gleicher Dicke verarbeiteten Koagulums war 23,4%, der Gehalt an Harz der wasserfreien Substanz: 8,76%. Es scheint somit beim Koagulieren in Ggw. von Formaldehyd der Harzgehalt erhöht zu werden, da derselbe beim Koagulieren mittels anderer geeigneter Stoffe höchstens 6,5—7,5% beträgt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1264—65. 31/12. [2/12*.] 1907.) RÜBLE.

Schwefelkohlenstoffgehalt im Leuchtgas bei Vertikalofenbetrieb. Das in Vertikalöfen dargestellte Leuchtgas aus derselben Kohlensorte zeigt eine andere Zus. im Hinblick auf seinen Cyan-, Ammoniak- u. Naphthalingehalt als das in Horizontal- oder Cozeöfen hergestellte; insbesondere ist der CS₂-Gehalt wesentlich geringer. Der Grund für diese willkommene Erscheinung ist wohl in der wesentlich geringeren Überbitzung des Gases beim Vertikalofenbetrieb, also wenig günstigeren Bedingungen für die Bildung des CS₂, zu suchen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 83—84. 1/2. Lab. der Imperial Contin. Gas Assoc. u. der Deutschen Kontinental-Gas-Ges.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 191548 vom 5/10. 1906. [13/12. 1907].

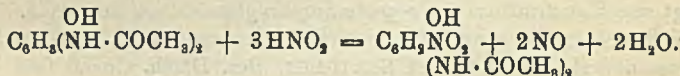
Kuratorium der Georg und Franziska Speyerschen Studienstiftung, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Säureabkömmlingen der p-Aminophenylarsinsäure*. Dem unter dem Namen *Atoxyl* Verwendung findenden Arsen-derivat liegt die Konstitution einer *p-Aminophenylarsinsäure* zugrunde. Es wurde gefunden, daß sich in die Aminogruppe nach bekannten Methoden leicht Säurereste einführen lassen (vgl. EHRlich und BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3292; C. 1907. II. 898). Solche Acidyl-derivate können z. B. erhalten werden: 1. durch Erhitzen von scharf getrocknetem Atoxyl mit wasserfreien SS., eventuell unter Zusatz von Kondensationsmitteln (z. B. der wasserfreien Alkalisalze der betreffenden SS.); 2. durch Erhitzen des scharf getrockneten Atoxyls mit Säureanhydriden; 3. durch Behandeln mit Säurehaloiden für sich oder in Ggw. von Salzsäure bindenden Mitteln, z. B. Pyridin, Natronlauge etc.; 4. durch Erhitzen mit Säureestern. — Es können sowohl aliphatische, wie aromatische Säurederivate sowohl einwertiger, wie mehrwertiger SS. verwendet werden. Auch die Chloride der Kohlensäure, besonders Chlorkohlensäureäther und Chlorkohlensäureoxyd, COCl₂, können verwendet werden, wobei dann die als Säureabkömmlinge aufzufassenden Urethane, bezw. Harnstoffe entstehen. Auch anorganische Säurechloride und organische Sulfochloride u. dgl. sind zu verwenden.

Die so erhaltenen Verbb. unterscheiden sich vom Atoxyl durch ihre erheblich geringere Basizität. Dementsprechend werden sie im Gegensatz zum Atoxyl aus ihren Lsgg. in konz. SS. durch W. gefällt und aus den Lsgg. ihrer Alkalisalze auch durch einen Überschuß von S. abgeschieden, während die freie Arsanilsäure schon durch einen geringen Überschuß von Salzsäure wieder in Lsg. gebracht wird. Die Säurederivate des Atoxyls zeigen in reinem Zustande die Farbenrkk., welche beim Atoxyl durch die Anwesenheit einer freien Aminogruppe bedingt sind, nicht mehr. So zeigt die frisch bereitete Lsg. auf Zusatz einer Salzsäurelsg. von p-Dimethylaminobenzaldehyd nicht mehr die B. des aus Atoxyl entstehenden intensiv gelb gefärbten Kondensationsprod. Ebenso bleibt bei Zusatz von 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure nach Zusatz von etwas Soda jeder Farbumschlag aus, während Atoxyl mit dieser Verb. eine intensive Blutorangefärbung zeigt, die auf der B. eines in Alkali l., in S. wl. Naphthochinonderivats beruhen dürfte. Durch Kochen mit konz. Salzsäure, 30%ig. Schwefelsäure oder konz. Alkalien werden sämtliche Säurederivate gespalten. Durch den Eintritt der Säurereste wird die Verb. in ihrer Giftigkeit erheblich beeinflußt. Bestimmte Säureradikale, z. B. Phenoxyessigsäure, erhöhen die Toxizität, während andere, z. B. der Phthalsäurerest, sie beträchtlich herabmindern. Bei Verss. an kleinen Tieren hat sich gezeigt, daß die Verbb. gegenüber Trypanosomeninfektionen heilkräftiger wirken als das Ausgangsmaterial selbst. Es sollen daher diese Verbb. für therapeutische Zwecke Verwendung finden.

Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Formylarsanilsäure* (aus Atoxyl und Ameisensäure), feine Nadelchen, ll. in Methylalkohol und h. W., unl. in Ä.; durch kalte, wss. Salzsäure spaltbar. — *Acetylarsanilsäure* (aus Atoxyl und Eg. oder Essigsäureanhydrid), Blättchen, ll. in Sodalsg., swl. in verd. Salzsäure. — *Phthalylarsanilsäure* (aus Atoxyl, Natronlauge und Phthalylchlorid), $C_{14}H_{13}O_6Na_3$. — *Butyrylarsanilsäure* (aus p-Aminophenylarsinsäure, Pyridin u. n-Butyrylchlorid oder aus Atoxyl u. Buttersäureanhydrid) in Ä. unl. — *Chloracetylarsanilsäure* aus p-Aminophenylarsinsäure u. Chloracetylchlorid. — *Benzoylarsanilsäure* aus Atoxyl, Natronlauge und Benzoylchlorid. — *Malonylarsanilsäure* aus p-Aminophenylarsanilsäure und Malonsäureäthylester; in Ä. unl. — *Harnstoff* der p-Aminophenylarsinsäure aus Atoxyl und Phosgen.

Kl. 12o. Nr. 191549 vom 9/11. 1906. [29/11. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von 6-Aminodiacetyl-2,4-diamino-1-phenol*. Wird *Diacetyl-2,4-diaminophenol* mit überschüssiger salpetriger Säure behandelt, so entsteht ein Nitroderivat nach folgender Gleichung:



Diacetyl-2,4-diaminophenol erhält man aus Triacetyldiaminophenol, oder indem eine wss. Lsg. von *2,4-Diaminophenol* mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid versetzt wird, wobei sich die Diacetylverb. nach kurzer Zeit als wl., farbloser Nd. ausscheidet, *Nitrodiaacetyldiaminophenol*, $C_6H_4(OH)(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2^{3 \cdot 4}(NO_2)_2$, bildet gelbe Nadelchen, F. 215°; in A. ll., in Ä. und Bzl. wl. Bei der Reduktion, z. B. mit Zinkstaub und Schwefelsäure, entsteht *6-Aminodiacetyl-2,4-Diaminophenol*, farblose Nadelchen, F. 205°; in W. zll., in A. sl.; färbt sich an der Luft rasch dunkel. Das Chlorhydrat ist sl., das Sulfat swl. in W. Die Diazoverb. ist zwl. in W. und liefert wertvolle Azoderivate mit dem charakteristischen Verhalten der Orthoaminophenolderivate.

Kl. 12o. Nr. 192035 vom 16/9. 1906. [28/11. 1907].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Carbonsäurehalogenalkyl-*

estern durch Umsetzung der Salze von Carbonsäuren mit Dihalogeniden. Das Verf. zur Darst. von Halogenestern der allgemeinen Formel Halogen·(CH₂)_x·O·CO·R beruht auf der Wechsellwrg. von Salzen von Carbonsäuren der allgemeinen Formel (HO)CO·R mit Dihalogenderivaten der allgemeinen Formel Halogen·(CH₂)_x·Halogen. In diesen Formeln bedeutet x eine beliebige Zahl und R einen substituierten oder nichtsubstituierten Kohlenwasserstoffrest. Wesentlich für das Gelingen des Verf. ist, daß man ohne Lösungsmittel unter Ausschluß von W. bei Temperaturen über 100° die Rk. dergestalt vor sich gehen läßt, daß die Dihalogenverb. im Überschuß sind. Arbeitet man mit einem Lösungsmittel, so geht die Rk. viel schlechter als ohne Lösungsmittel. Enthält das Lösungsmittel W., oder wendet man die Komponenten in nicht trockenem Zustande an, so tritt eine mehr oder minder weitgehende Verseifung ein. — *Brom-γ-propylbenzoyl ester*, Br·CH₂·CH₂·CH₂·O·CO·C₆H₅, aus *Trimethylenbromid* u. Natriumbenzoat bei 170–180°, ist ein farbloses Öl, Kp₆. 147 bis 149°; in A., Ä., Bzl. und Chlf. ll., in W. unl. — *Brom-ε-amylobenzoyl ester*, Br·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·O·CO·C₆H₅, aus *Pentamethylenbromid* und Natriumbenzoat bei 180°, ist ein schwach gelb gefärbtes Öl, Kp₅. 185–187°. — *Brom-ε-amylobenzoyl-p-nitrobenzoyl ester*, Br·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·O·CO·C₆H₄·NO₂ (p), aus *Dibrompentan* und p-nitrobenzoesaurem Natrium bei 150°, kristallisiert aus PAe. in schwach grüngelblich gefärbten Nadeln, F. 45–46°; unl. in W., ll. in A., Ä. u. PAe. — *Brom-ε-amylsalicylsäure ester*, Br·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·O·CO·C₆H₄(OH) (o), aus *Dibrompentan* und Natriumsalicylat bei 150–160°, ist ein Öl, Kp₃. 193°, unl. in W., l. in A., Ä. — *Brom-ε-amylanissäure ester*, Br·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·O·CO·C₆H₄(OCH₃) (p), aus *Dibrompentan* und anissaurem Natrium, Kp₈. 215–217°; in W. unl., in A. ll.

Kl. 12o. Nr. 192036 vom 29/3. 1907. [28/11. 1907].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines festen, geschmackfreien Produktes aus Santelöl oder Santalol*. Es wurde gefunden, daß das Santelöl, bezw. Santalol durch Behandlung mit konz. oder schwach rauchender Schwefelsäure leicht und in fast quantitativer Ausbeute in ein festes geschmackloses und schwach aromatisch riechendes Prod. übergeführt werden kann. Läßt man unter Kühlen mit Eis und Rühren Santelöl oder Santalol in Schwefelsäure einfließen, so entsteht unter Freiwerden von etwas schwefigen S. eine tiefrote Lsg. Wird diese auf Eis gegossen, so scheidet sich eine weiche, flockige, schwach rötlich gefärbte M. aus, die durch Filtration, leichter durch Aufnehmen mit Ä. oder einem ähnlichen Lösungsmittel von dem sauren W. getrennt wird und beim Verjagen des Lösungsmittels zunächst als gelblicher Firnis zurückbleibt. Beim Trocknen, am besten im Vakuum, erstarrt dieser bald und läßt sich alsdann zu einem gelblichen Pulver zerreiben. Das Prod. soll in der Therapie Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 192075 vom 9/5. 1905. [11/11. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure (Thioindoxylcarbonsäure) oder von Gemischen dieser Säure mit 3-Oxy-(1)-thionaphthen (Thioindoxyl)*. Durch Einw. von Chloressigsäure auf Thioindoxyl, C₆H₄ < $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{SH} \end{matrix}$, entsteht die Phenylthioglykol-o-carbonsäure,

C₆H₄ < $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$. Sie ist in k. W. wl., in h. W. etwas leichter l. und kristallisiert aus der Lsg. in gelblichweißen Kryställchen, F. 213°. In A. und Aceton ist die neue Verb. ll., in Bzl. u. Lg. schwieriger l. Durch Abspaltung von 1 Mol. W., z. B. in der Alkalischemelze, geht die Phenylthioglykol-o-carbonsäure in ein wasserärmeres Prod., die 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure oder Thioindoxyl-

carbonsäure (vgl. FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1060; C. 1906. I. 1493),

über: $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C-OH \\ \diagup \\ S \end{array} \right\rangle C \cdot CO_2H$ oder $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ \diagup \\ S \end{array} \right\rangle CH \cdot CO_2H$. Diese S. spaltet leicht

Kohlensäure ab u. geht in die Verb.: $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C \cdot OH \\ \diagup \\ S \end{array} \right\rangle CH$, bezw. $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ \diagup \\ S \end{array} \right\rangle CH_2$ über, welche, entsprechend obiger Nomenklatur, als 3-Oxy-(1)-thionaphthen oder Thioindoxyl bezeichnet wird.

Die 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure ist in k. W. l., in Alkalien ll. unter B. der Alkalisalze; die Salze sind aussalzbar, SS. fällen aus ihnen die Carbonsäure wieder aus. Sowohl die freie S., als auch ihre Salze färben sich an der Luft ganz allmählich u. nehmen eine rosa bis rote Farbe an. Kocht man eine wss. Suspension der S. auf, so wird Kohlensäure abgespalten, was namentlich bei Mitwirkung von SS. sehr leicht vor sich geht. Aber auch beim Erhitzen für sich spaltet die 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure Kohlensäure ab u. bildet das 3-Oxy-(1)-thionaphthen. Aus diesem Grunde entsteht das 3-Oxy-(1)-thionaphthen in gewissen Mengen als Nebenprod. auch schon bei der Darst. der Carbonsäure. Kocht man die 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure mit W. auf u. leitet durch die kochende M. einen Dampfstrom, so entweicht unter Kohlensäureabspaltung das flüchtige 3-Oxy-(1)-thionaphthen in farblosen Öltröpfchen, welches beim Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt, einen naphtholähnlichen Geruch besitzt u. sich an der Luft allmählich rot färbt.

Die Phenylthioglykol-o-carbonsäure kann durch ihre Ester ersetzt werden, die entweder durch Esterifizieren des Glycins oder durch Einw. von Chloressigsäure, bezw. Chloressigsäureester auf die Ester der Thiosalicylsäure gewonnen werden können; anstatt W. kann A. als Verdünnungsmittel angewendet werden, oder die Kondensation auch durch Einw. von Natriumalkoholat oder alkoh. Natron auf die Ester der Phenylthioglykolcarbonsäure vollzogen werden.

In gleicher Weise verläuft die Rk. bei Verwendung von Sulfo Säuren der Thioglykol-o-carbonsäure, wie sie beispielsweise aus den Sulfoanthranilsäuren durch Einw. von Thioglykolsäure auf die entsprechenden Diazoverbb. erhalten werden können. Der hieraus entstehende Farbstoff ist wasserlöslich.

Kl. 12p. Nr. 191855 vom 11/7. 1906. [15/11. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Anthroxansäure. Bei der Reduktion von o-nitromandelsauren Salzen mit der für die Nitrosstufe berechneten Menge fein verteilter Metalle, z. B. Zinkstaub, Eisenpulver oder Aluminiumpulver, bei Ggw. von W. u. Chlorammonium erhält man einen Körper von bis jetzt unbekannter Konstitution, der aus der Lösung beim längeren Stehen mit SS. eine in Krystallen sich abscheidende, in W. mäßig l. S. liefert, die bei 130–135° unscharf schm. u. bei höherer Temperatur, etwa 140°, sich unter Abspaltung von Kohlensäure u. teilweiser B. von Isatin zersetzt. Die neue S. hat scheinbar die Zus. einer Nitrosomandelsäure, ist jedoch mit dieser nicht identisch. Bei Behandlung der wss. Lsg. dieser S. mit überschüssigem Alkali wird die anfangs schwach gefärbte Lsg. tief dunkelviolet und bei längerem Stehen — rasch in der Wärme — wieder hellgelb. Die so erhaltene Lsg. enthält dann die Anthroxansäure, welche sich auf Zusatz von SS. in weißen Nadelchen abscheidet. Sie stimmt in ihren sämtlichen Eigenschaften mit der bekannten, aus o-Nitrosomandelsäurenitril dargestellten Anthroxansäure überein; durch Reduktion kann sie in Isatin übergeführt werden. Die Nitrosomandelsäure kann nicht wie ihr Nitril durch Einw. von konz. Salzsäure oder Natronlauge in Anthroxansäure übergeführt

werden; sie gibt aber mit konz. Salzsäure eine Verb., die bei noch nachfolgender Einw. von Alkalien Anthroxansäure liefert.

Kl. 78 c. Nr. 193213 vom 24/5. 1906. [28/12. 1907].

Christian Emil Bichel, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung eines plastischen, zur Füllung von Geschossen, Minen, Torpedos u. dgl. geeigneten Sprengstoffes*. Um einen bröckelig plastischen, sich bequem einbringen u. ohne Hohlräume feststampfen lassenden Sprengstoff aus dem gegen Stoß u. Schlag unempfindlichen *Trinitrotoluol* zu erhalten, werden demselben nun feste, fl. oder in Lag. gebrachte *Harze* allein für sich oder unter Zusatz von fl. *Dinitrotoluol* beigemengt. Auch kann man den Zumischkörpern oder dem Gemisch aus diesen und *Trinitrotoluol Kolloidumwolle* beimischen.

Kl. 80 b. Nr. 192632 vom 27/3. 1906. [2/12. 1907].

Hermann Raffel, **Thomas Thomassen Sabroe** u. **Marius Christian Harding**, Kopenhagen, *Verfahren, Ätzkalk für das Löschen vorzubereiten*. Um das Löschen von *Ätzkalk* zu beschleunigen, wird der pulverförmige *Ätzkalk* nunmehr zu Briketts, Tafeln o. dgl. gepreßt; auch kann man demselben noch alkalische Stoffe, z. B. *Alkalicarbonat*, zusetzen.

Kl. 85 a. Nr. 191287 vom 1/4. 1906. [9/11. 1907].

Desenisz & Jacobi, Akt.-Ges., Hamburg-Borgfelde, *Verfahren zur Enteisung von Wasser, bei welchem durch Ansaugen von Luft dem Wasser während seines Durchganges durch das Filter Luft im Überschuß beigemengt wird*. Dieses Verf. wird in der Weise ausgeführt, daß das eisenhaltige, in bestimmter Menge dem Filter zugeführte W. durch eine Pumpe aus dem Filter gesaugt wird, welche die zugeführte Wassermenge nicht beeinflußt, und deren Hubvolumen größer ist als die dem Filter während jedes Hubes zugeführte Wassermenge; dabei wird durch eine in bekannter Weise vor dem Filter liegende Öffnung Luft im Betrage des Unterschiedes beider Mengen durch das Filter gesaugt.

Kl. 85 b. Nr. 192467 vom 5/8. 1906. [13/12. 1907].

L. & C. Steinmüller, Gummersbach, Rhld., *Vorrichtung zur selbsttätigen Feststellung und Regulierung des Chemikalienzusatzes*. Die selbsttätige Regulierung des Chemikalienzusatzes entsprechend der sich ändernden chemischen Zus. des W., erfolgt in der Weise, daß durch die Widerstandsänderungen eines in einen elektrischen Stromkreis eingeschalteten und von durch Proben des Speisewassers hindurchgegangenen Licht verschieden bestrahlten *Selenwiderstandes* ein in diesem Stromkreis liegendes Solenoid verschieden erregt und dadurch der Antriebsmechanismus für die Zuleitungsorgane der Chemikalien in geeigneter Weise gesteuert wird (vgl. Pat. 192439, S. 694.)

Kl. 85 b. Nr. 192468 vom 19/9. 1906. [13/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192467 vom 5/8. 1906; vgl. vorstehend.)

L. & C. Steinmüller, Gummersbach, Rheinl., *Vorrichtung zur selbsttätigen Feststellung und Regulierung des Chemikalienzusatzes*. Die Vorrichtung des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß die Schwankungen im *Selenstromkreis* nicht mehr den Verstellmechanismus direkt beeinflussen, sondern erst einen zweiten elektrischen Stromkreis, durch den erst der Schaltmechanismus betätigt wird.

Kl. 85 o. Nr. 191078 vom 25/1. 1905. [15/11. 1907].

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., Ver-

fahren zur Entgiftung von Cyan- neben Rhodanverbindungen enthaltenden Abwässern oder Lösungen von entsprechender Verdünnung. Um die Abwässer von Ammoniakfabriken, Gasfabriken und Kokereien zu entgiften und gleichzeitig Cyanwasserstoff und Cyanide zu gewinnen, werden diese Wässer oder ähnliche Fl. in saurer Lsg. unter Zusatz von oxydierenden Substanzen mit Luft behandelt.

Kl. 891. Nr. 193112 vom 17/1. 1906. [24/12. 1907].

Gösta Ekström, Limhamn, Schweden, *Verfahren zur Herstellung von Traubenzucker oder Äthylalkohol aus zellulosehaltigen Stoffen*. Um die Ausbeute an Traubenzucker bei dem bekannten Verzuckern der Cellulose zu erhöhen, wird diese nun erst durch Behandeln mit konz. Mineralsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck in *Acidcellulose* übergeführt, welche nach ihrer Abscheidung durch Verdünnen mit W. u. Trennung von der S. nun erst durch Kochen mit verd. Mineralsäure unter einem etwas höheren Druck als dem der Atmosphäre in Traubenzucker umgewandelt wird. Die *Acidcellulose* ist unl. in W. u. bildet wasserlösliche Natriumsalze; durch Kochen bei gewöhnlichem Luftdruck geht nur ein sehr geringer Teil in Traubenzucker über. Dagegen geht beim Kochen der ausgeschiedenen *Acidcellulose* mit verd. SS. bei höherem Druck die ganze *Acidcellulose* in Traubenzucker über.

Bibliographie.

- Barral, E, *Précis d'Analyse Chimique Biologique générale*. Paris 1908. 8. 420 pg. av. 155 figures. Mark 5.
- Chancrin, E., *Chimie générale appliquée à l'agriculture*. Paris 1907. 12. XV et 261 pg. av. figures. Mark 2.
- Finck, E., *Précis d'Analyse chimique*. 2. édition. Partie II: Analyse quantitative. Paris 1907. 8. 384 pg. av. 32 figures. cart. Mark 4.
L'ouvrage complet, 2 parties, 1906—1907. av. fig. Mark 7.
- Fribourg, C., *L'Analyse chimique en Sucreries et Raffineries de Cannes et de Betteraves*. Paris 1907. gr. in-8. 398 pg. av. 51 figures. Mark 12,50.
- Grotewold, C., *Die Zuckerindustrie. Ihr Rohmaterial, ihre Technik und volkswirtschaftliche Bedeutung*. Stuttgart 1907. 8. 176 SS. mit 43 Figg. Mark 2.
- Henry, E., *Préservation des Bois contre la pourriture par le sol, les Champignons et les insectes. Recherches sur la valeur comparative de divers antiseptiques*. Paris 1907. gr.-in 8. 96 pg. av. 10 planches. Mark 3,50.
- Heermann, P., *Färbereichemische Untersuchungen. Anleitung zur Untersuchung und Bewertung der wichtigsten Färberei-, Bleicherei-, Druckerei- und Appreturmateriale*. 2., erweiterte u. umgearbeitete Auflage. Berlin 1907. 8. XII u. 344 SS. mit 3 Tafeln und 5 Figg. Leinenband. Mark 9.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp u. J. Troeger. Für 1900. Heft 9. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 1857—2022 und 33—81. Mark 12.
Jahrg. 1900, jetzt vollständig, 3101 SS. Mark 92.
- Imhoff, K., *Die biologische Abwasserreinigung in Deutschland*. Dresden 1907. 8. 157 SS. mit 36 Figg. Mark 4.