

Apparate.

Alfred Stock, *Poröse Materialien als Ersatz von Hähnen beim Arbeiten mit Gasen*. Die Methode von PRYTZ (C. 1905. II. 1569; 1906. I. 113), poröse Stoffe, welche Luft, aber kein Hg durchlassen, beim Arbeiten mit Gasen zu verwenden, ist prinzipiell außerordentlich brauchbar, leidet aber noch unter technischen Mängeln. Der Vf. suchte ein geeigneteres Material als Ofenschamotte für die porösen Pfropfen aufzufinden. Es gelang ihm, durch Brennen einer Mischung von Ton mit Wasserglas und Gummi poröse Plättchen von großer Gleichmäßigkeit in der Porengröße und von verhältnismäßig großer Porosität herzustellen, die gegen verd. SS. und sd. Wasser beständig sind und sich mit Glas haltbar verschmelzen lassen. Die Diffusion verdünnter Gase erfolgt ganz besonders rasch. Die durch Einschmelzen poröser Platten am Ende oder in der Mitte von Glasröhren hergestellten Ventile (Fig. 12, I und II) können auf über 100° erhitzt werden, ohne zu springen, sind widerstandsfähig gegen chemische Reagenzien, leicht zu reinigen und zu trocknen, wenn sie verschmiert sind. Solche schlifflösen Ventile stellen BLECKMANN und BURGER, Berlin N. 24, Auguststraße 3a, in verschiedener Art her.

Ihre Brauchbarkeit erhellet aus folgendem: Schiebt man unter das mit einem luftverd. App. verbundene Ventil I ein Schälchen mit Hg, so daß die poröse Platte darein taucht, so ist der Außenluft der Zutritt gesperrt, ein innen vorhandener Überdruck vermag sich auszugleichen. Will man von außen Luft in den App. strömen lassen, so senkt man das Schälchen mit dem Hg, bis das Plättchen frei liegt, oder man zieht ein in das Hg tauchendes Glasrohr etc. hoch. Mit Ventil II kann man in ein evakuiertes Gefäß ein beliebiges Gas einlassen durch Einleiten in das Hg unter der porösen Platte. Durch gleichzeitigen Gebrauch von I und II (II mit der weiteren Öffnung nach oben), wobei sich die beiden porösen Platten berühren, kann man die porösen Kontakte nach PRYTZ herstellen. — App. III eignet sich, besonders beim Arbeiten mit der Hg-Luftpumpe, als Hähnersatz, wenn zwei Teile eines App. fest miteinander verbunden werden sollen. Er wird bei geöffnetem Hahn C mit so viel Hg beschickt, daß die poröse Platte A verschlossen ist. Schließt man C und evakuiert beim Pfeil, so sperrt Ventil A die linke, mit der Luft, einem Gasometer etc. verbundenen Seite ab. Will man den luftleeren App. mit Gas füllen, so öffnet man C, das Hg steigt dann infolge des links herrschenden Überdrucks bis Ventil B, gibt dadurch A frei und gestattet dem Gase den Durchgang. C wird dabei geschlossen. Hat sich der Gasdruck auf beiden Seiten von A ausgeglichen, so stellt sich beim Öffnen von C das Hg in beiden

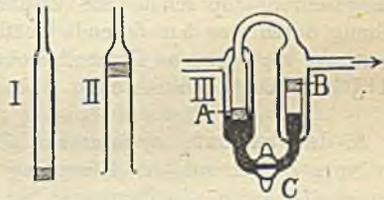


Fig. 12.

Schenkeln wieder gleich hoch ein, A abschließend, und das Spiel läßt sich beliebig oft wiederholen. Die Anordnung ist nur dann verwendbar, wenn der rechts angeschlossene evakuierte Raum bis zu dem links herrschenden Drucke mit Gas gefüllt werden soll. Bei den meisten Verss. ist diese Voraussetzung erfüllt.

Solche Ventile lassen sich bei der Konstruktion von Luftpumpen, Rückschlagventilen für Wasserstrahlpumpen etc. verwenden. Ein einfaches, poröses, für Hg bei 1 Atmosphäre Überdruck dichtes, für Luft durchlässiges Ventil erhält man rasch, wenn man ein Scheibchen hartes Filtrierpapier auf das obere Ende eines Glasrohres klebt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4956—59; Chem.-Ztg. 32. 30—31. 28/12. [25/11.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
BLOCH.

H. J. S. Sand, *Laboratoriumsapparat zum Verdampfen von Flüssigkeiten durch Strahlung von oben*. Als ein Stoff, der den vereinten Wrkkg. der Hitze und der Dämpfe der verdampfenden Fl. widersteht, erweist sich geschmolzene SiO_2 , die in Form einer Platte über der Schale mit der Fl. befestigt und durch einen neben der Schale geneigt angebrachten Brenner von unten her erhitzt wird. Die Schnelligkeit des Verdampfens beträgt für W. etwa das 1 $\frac{1}{2}$ -fache derjenigen eines Wasserbades mittlerer Größe. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1225—26. 16/12. [30/10*.] 1907.)
RÜHLE.

A. Witting, *Ein elektrochemisches Chronoskop*. Prioritätserklärung gegenüber SPIES (Physikal. Ztschr. 8. 767; C. 1907. II. 1958). PARRAGH hat ein ähnliches Knallgaschronoskop schon 1888 (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 2. 77) beschrieben. Eichung durch eine 5 m fallende Metallkugel, die den Strom schließt u. unterbricht; Benutzung zur Best. von Geschößgeschwindigkeiten. (Physikal. Ztschr. 8. 912. 1/12. [5/11.] 1907. Dresden-Strehlen.)
W. A. ROTH-Greifswald.

A. de Gramont, *Apparat zur Erzeugung von Funkenspektren bei Lösungen*. Der App. beruht auf der Erzeugung eines elektrischen Funkens zwischen zwei Flüssigkeitstropfen. In der gewählten Anordnung (cf. Original) bleibt das Spektrum frei von Linien des Elektrodennmetalles u. des Si, obgleich die Capillaren, in denen die Elektrodendrähte liegen, aus Quarz bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1170—73. [9/12. 1907*].)
LÖB.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe u. G. Urbain, *1. Bericht des Internationalen Atomgewichtsausschusses für 1908. Stickstoff*. RICHARD u. FORBES haben das Verhältnis $\text{Ag} : \text{NO}_2$ im AgNO_3 bestimmt 100 : 57,479, d. i. $\text{Ag} = 107,930$, $\text{N} = 14,037$; aus der Annahme $\text{N} = 14,008$ folgt umgekehrt $\text{Ag} = 107,880$. Das bisher dem Ag zugeschriebene höhere At.-Gew. widerspricht dem niedrigeren des N, das sich aus mehreren neueren Arbeiten ergeben hat. — *Schwefel*. RICHARD u. JONES haben aus dem Verhältnis $\text{Ag}_2\text{SO}_4 : \text{Ag}_2\text{Cl}_2$ ($\text{Ag} = 107,930$), $\text{S} = 32,113$ höher als den bisherigen Wert gefunden, während er bei Annahme von $\text{Ag} = 107,880$ den bisherigen nahe kommt. — *Kalium*. Aus den Verhältnissen $\text{Ag} : \text{KCl}$ u. $\text{AgCl} : \text{KCl}$ finden RICHARDS u. STÄHLER $\text{K} = 39,114$ ($\text{Ag} = 107,930$, $\text{Cl} = 35,475$) aus dem entstehende Verhältnis der Bromide finden RICHARDS und MÜLLER ($\text{Br} = 79,953$) $\text{K} = 39,1143$ u. 39,1135. Das Gesamtergebnis ist 39,114. — *Mangan*. Das At.-Gew. ist nach Bestst. von BAXTER u. HINES an Chlorid und Bromid ($\text{Ag} = 107,930$) = 54,957. — Für Kobalt bestätigten BAXTER u. COFFIN 58,997, bezw. 59,00. — Für Indium fand MATHERS durch Analyse des Chlorids u. Bromids den abgerundeten Wert 114,9. — Aus 12 Umwandlungen von $2\text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ in 2TeO_2 fand NORRIS

Tellur = 127,48, (N = 14,01) u. = 127,64 (N = 14,04). — *Neodym* hat nach Bestst. von HOLMBERG durch Umwandlung von Oxyd in Sulfat das At.-Gew. (S = 32,06) Nd = 144,08. — *Dysprosium*. URBAIN u. DEMENITROUX haben durch Umwandlung des Sulfats mit 8H₂O im Oxyd des At.-Gew. im Mittel = 162,53 gefunden. — *Radium* hat nach neuen Bestst. von Frau CURIE (Ag = 107,8, Cl = 35,4) Ra = 226,18, (Ag = 107,93, Cl = 35,45) Ra = 226,45.

Aus den hier gegebenen Werten und früheren ergibt sich die Notwendigkeit einer gründlichen Umrechnung. Die Werte für K, Na sind zu hoch, die für S u. Cl zu niedrig. Von diesen Konstanten, die ihrerseits wieder vom Ag abhängen, leiten sich viele andere Werte ab. Da über diese fundamentale Konstante Arbeiten im Gange sind, so wird die vollständige Umrechnung bis zu deren Veröffentlichung aufgeschoben. *Dysprosium* ist mit dem At.-Gew. 162,5 in die Tafel aufgenommen worden.

Die Nachschrift betrifft eine Veröffentlichung URBAINS in den Comptes rendus über die Spaltung des Ytterbiums in *Ytterbium* und *Lutetium* und die briefliche Nachricht desselben Autors, daß das At.-Gew. des *Thuliums* sicher falsch ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1—4; Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 353—57; Ztschr. f. physik. Ch. 61. 491—94; Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 140—43. 18/1. 1908. [11/12. 1907.] MEUSSER.

Wilh. Vaubel, *Über die Entwicklung der Lehre von der Valenz*. Berichtigung gegenüber SCHEIBER (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1767; C. 1907. II. 2014.) (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 2028—29. 22/11. [21/10.] 1907. Darmstadt.) BLOCH.

P. De Heen, *Über die Bedeutung der Verunreinigungen in der Natur*. Vf. spricht sich ausführlich darüber aus, wie viele Vorgänge, physikalische und chemische, die heute unser vollstes Interesse beanspruchen, unmöglich wären, wenn wir nur mit völlig reinen Substanzen arbeiteten, d. h. mit Substanzen, die sowohl chemisch als auch physikalisch homogen wären. Auch jede Gasschicht, die eine Fl. begrenzt, ist, genau genommen, eine Verunreinigung, und für eine in diesem Sinne absolut reine Fl. müßte man die *kritische Temperatur* als die Temperatur definieren, bei der die Tension der Fl. von negativ zu positiv übergeht oder umgekehrt, und man würde finden, daß die Substanz beim kritischen Punkt keinen abnormen Übergang zeigt. In Anbetracht dessen aber, daß praktisch Spuren von Verunreinigungen nicht zu vermeiden sind, wird man die *normale kritische Temperatur* als die Temperatur definieren dürfen, bei der der allotrope fl. Zustand sich in jedem Verhältnis mit dem allotropen Dampfzustand mischen kann. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 859—73. Dez. [12/10.*] 1907.) LEIMBACH.

F. Foerster, *Nickeloxydelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator*. *Entgegnung an Herrn J. Zedner*. (Vgl. S. 194.) Die Ausführungen ZEDNERS haben nicht die Ansicht des Vfs. widerlegen können, daß an der positiven Elektrode des JUNGNER-EDISON-Akkumulators ein Nickelsuperoxyd, NiO₂, entsteht. Vielmehr steht diese Auffassung mit allen Verss., sowohl denen des Vfs., wie denen von ZEDNER, im besten Einklang. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 17—19. 10/1. 1908. [27/12. 1907.] Dresden.) SACKUR.

A. Joffé, *Eine Bemerkung zu der Arbeit von E. Ladenburg: Über die Anfangsgeschwindigkeit und Menge der photoelektrischen Elektronen etc.* (Physikal. Ztschr. 8. 590; C. 1907. II. 1378). LADENBURG hat gefunden, daß die Anfangsgeschwindigkeit der photoelektrischen Elektronen von der Intensität des auftreffenden Lichtes unabhängig ist, und daß das Potential, bis zu dem sich die bestrahlte Platte auflädt, linear mit der Schwingungszahl des auffallenden Lichtes wächst. Diese

Ergebnisse stehen im Einklang mit der Theorie von EINSTEIN (Ann. der Physik [4] 17. 132; 20. 199), jedoch ist die Neigung der entsprechenden Geraden nicht, wie es diese Theorie fordert, von der Natur des bestrahlten Metalls unabhängig. (Ann. der Physik [4] 24. 939—40. 31/12. [17/11.] 1907. St. Petersburg. Physik. Lab. des Polytechnikums.) SACKUR.

H. Erfle, *Optische Eigenschaften und Elektronentheorie*. Es wurden mit Hilfe eines ABBESchen Spektrometers die *Brechungssexponenten und die Dispersion von Benzol, α -Bromnaphthalin und Methyljodid* bestimmt und die Ergebnisse im Sinne der *Elektronentheorie* diskutiert. Die erhaltenen Zahlen lassen sich nach einer 4-konstantigen Formel, z. B. der KETTELERSchen: $n^2 = -k\lambda^2 + m + \frac{m'\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$, gut darstellen. Besitzt die Molekel mehrere Eigenschwingungen, so kann man nach DRUDE (Ann. der Physik [4] 14. 677. 936; C. 1904. II. 933) aus der *Dispersion* einen Grenzwert p für die Anzahl der schwingungsfähigen Elektronen berechnen, und dieser setzt sich ähnlich wie die Molekularrefraktion additiv aus den für die einzelnen Atome gültigen Werte zusammen. Es ergab sich nun, daß für die untersuchten Stoffe p zwischen 10 und 30° von der Temperatur unabhängig ist, dagegen mit wachsender Wellenlänge zunimmt. Der Einfluß einer Kohlenstoffdoppelbindung auf den Wert von p läßt sich durch eine negative Konstante ausdrücken. Sind 2 Doppelbindungen vorhanden, so ist der Zahlenwert der Konstanten nicht doppelt so groß wie bei einer Doppelbindung. Eine dreifache Bindung hat einen geringeren Einfluß als eine Doppelbindung. Auch die Stellung eines Atoms (ob im Benzolkern oder in der Seitenkette) verändert den Wert p ; ferner sind die Atomwerte für C, H und O davon abhängig, ob die Molekel N enthält oder nicht. Die Best. von p ist von gleich großer Bedeutung zur Beurteilung eines Stoffes wie die der Molekularrefraktion. (Ann. der Physik [4] 24. 672—708. 17/12. [26/10.] 1907. München. Physik. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

H. Erfle, *Nachtrag zur Berechnung der Loschmidtschen Zahl aus den Konstanten der Dispersionsformel*. Die früher (Ann. der Physik [4] 23. 594; C. 1907. II. 662) gegebene Rechnung gibt nicht die LOSCHMIDTsche Zahl selbst, sondern nur einen oberen Grenzwert für diese. Damit stimmt überein, daß die auf diese Weise erhaltenen Zahlenwerte etwas größer sind als die aus der PLANCKSchen Spektralgleichung oder der Elektrolyse berechneten Zahlen. (Ann. der Physik [4] 24. 709—10. 17/12. [26/10.] 1907. München. Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) SACKUR.

Herm. Thiele, *Einige Reaktionen im ultravioletten Lichte*. In Verfolgung einer früheren Arbeit (Arch. f. Hyg. 57. 47; C. 1906. II. 446) untersuchte Vf. die Wrkkg. von ultraviolettem Licht, wobei als Lichtquelle eine Quarzquecksilberbogenlampe diente, die Reaktionsgefäße aus Quarzglas geblasen waren. Die Vers. führten zu folgenden sicheren Resultaten: B. kleiner Mengen *Wasserstoffsperoxyd* bei der Belichtung von W.; rasche Zers. von H_2O_2 und von *Ameisensäure* durch Belichtung; Beschleunigung der B. von *Wasser* durch Belichtung von *Knallgas*, von *Kohlendioxyd* durch Belichtung eines feuchten Gemisches von CO und O_2 in geschlossenem Quarzkölbchen; der B. von *Chlor* (des Deaconprozesses) bei der Belichtung von trockener HCl und Luft bei derselben Versuchsanordnung; die B. von *Nitrit* durch Belichtung von KNO_2 und wahrscheinlich die Oxydation des *Methylalkohols* durch Belichtung von Luft und CH_3OH . — Beim Durchleiten von CO und H_2O -Dampf durch den belichteten Quarzkolben konnte nur geringe oder keine B. von *Ameisensäure* konstatiert werden; ebenso führte die Belichtung von $CO + H_2O$, von feuchtem $CO_2 + H_2$ und die von trockener HCl in geschlossenem

Quarzkölbchen zu keinen, oder ganz geringen Ergebnissen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4914—16. 28/12. [3/12.] 1907. Dresden. Anorg.-chem. Lab. d. K. Sächs. Techn. Hochschule.) BUSCH.

Hugo Krüß, *Die Polarkurve der Hefnerlampe*. Messung der Lichtstärke der Flamme der Hefnerlampe unter verschiedenen Richtungen der Vertikalebene und Berechnung der mittleren sphärischen Lichtstärke. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 1157—60. 28/12. 1907. Hamburg.) RÜHLE.

Jean Becquerel, *Über die Anwendung sehr tiefer Temperaturen in der Spektralanalyse und bei der Untersuchung magneto-optischer Erscheinungen in Lösungen*. Vf. untersucht die Absorptionsspektren erstarrter Legg. seltener Erden bei der Temperatur fl. Luft. Die Absorptionslinien bei gewöhnlicher Temperatur teilen sich dabei in zahlreiche Komponenten und werden sehr deutlich und intensiv. Die *Spektren der Nitrate* von *Dysprosium*, *Neodym*, *Erbium* u. *Samarium* in verschiedenen Alkoholen wurden festgestellt und der Einfluß der Konzentration, der Temperatur, des magnetischen Feldes ermittelt. Bezüglich der einzelnen Werte cf. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1150—53. [9/12. 1907.*]) LÖB.

B. Abegg u. J. Neustadt, *Ein Versuch, die Geschwindigkeit der Neutralisation bei tiefen Temperaturen zu messen*. 2 gleiche Volumina äquivalenter, etwa 0,03-n. Legg. von *Salzsäure* und *Lithiumhydroxyd* in absol. A. wurden in die Schenkel eines W-Rohres gefüllt und ihre Leitfähigkeiten, sowie die Leitfähigkeiten von doppelt so verd. Legg. bei -80° gemessen. Dann wurde eine Vermischung der Legg. hergestellt und die Leitfähigkeit des Gemisches möglichst rasch bestimmt. Die Messung ergab, daß schon nach einer halben Minute vollständige Neutralisation eingetreten war. Bei -100° wurde jedoch innerhalb der ersten Minute eine wenn auch kleine Abnahme der Leitfähigkeit nach dem Vermischen beobachtet, woraus zu schließen wäre, daß die Neutralisationsgeschwindigkeit unterhalb dieser Temperatur in das Bereich der Meßbarkeit gelangt. Doch erwiesen sich unterhalb -110° alle versuchten Mischungen von Alkohol, Methylalkohol und Aceton als zähflüssig, so daß sie für ähnliche Messungen nicht verwendbar zu sein scheinen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 2—3. 3/1. 1908. [16/12. 1907.] Breslau.) SACKUR.

A. Becker, *Über die innere Reibung und Dichte der Bunsenflamme*. Die Ermittlung der inneren Reibung und D. der Bunsenflamme stützt sich auf Beobachtungen über den Auftrieb, den kleine Kugeln aus Flintglas im Inneren der Flamme erleiden, und der mit einer geeignet konstruierten Torsionswaage gemessen wird. Derartige Verss. wurden sowohl in den verschiedenen Teilen der Bunsenflamme, wie in den reinen, strömenden Gasen Wasserstoff, Sauerstoff, Luft und Kohlensäure ausgeführt. Es ergab sich, daß sich der *Gaswiderstand* für Geschwindigkeiten zwischen 40 und 150 cm/sec darstellen läßt durch eine Gleichung:

$$W = k \cdot \eta \cdot r \cdot v + b \cdot \delta \cdot r^2 \cdot v^2.$$

r und v sind Kugelradius und Geschwindigkeit, η und δ innere Reibung und D. des Gases, und k und b sind von der Natur des Gases unabhängige Konstanten, deren Zahlenwert zu $k = 158,6$ und $b = 0,993$ gefunden wurde. Die Übertragung dieser Gleichung auf die Bunsenflamme läßt eine ähnliche Abhängigkeit der inneren Reibung von dem Ort in der Flamme erkennen, wie sie von BUNSEN für die thermische und chemische Wrkg., von LENARD für die Lichtemission gefunden wurde. Ferner ergab sich, daß in den dem Flammenmantel nahe kommenden Teilen des Flammeninneren die zwischen den Molekeln wirkenden Kräfte wesentlich

größer sein müssen, als wie sie in den gewöhnlichen Gasen bestehen. In diesen Kräften kann man vielleicht die zwischen den zur Vereinigung kommenden Molekeln wirksamen Affinitätskräfte sehen.

Das Einbringen von Alkalisalzdämpfen in die Flamme ruft keine merkliche Veränderung des Auftriebes hervor. (Ann. der Physik [4] 24. 823—62. 31/12. [4/12.] 1907.) SACKUR.

A. Becker, Über den Luftwiderstand. Das in der im vorstehenden referierten Abhandlung gefundene Widerstandsgesetz stellt sich als eine Superposition der Gesetze von STOKES und NEWTON dar. Es sollte nunmehr sein Gültigkeitsbereich festgestellt werden. Zu diesem Zwecke wurden entsprechende Verss. mit verfeinerten Hilfsmitteln in Luft und Kohlensäure ausgeführt. Es ergab sich, daß die Weite der Röhren, in denen die Gase strömten, keinen Einfluß auf den Auftrieb ausübt, falls ihr Verhältnis zum Kugelradius einen gewissen Grenzwert übersteigt. Dagegen nahmen bei kleinen Geschwindigkeiten die k -Werte — bei konstantem b —, mit sinkender Geschwindigkeit kontinuierlich ab. Je kleiner der Kugelradius ist, um so mehr scheint sich das Widerstandsgesetz der STOKESSchen Form zu nähern. (Ann. der Physik [4] 24. 863—89. 31/12. [19/7.] 1907. Kiel.) SACKUR.

Lawrence Bradshaw, Die Entzündung von Gasgemischen durch Kompression. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 376—82. — C. 1907. II. 123.) BRILL.

Couriot u. Jean Meunier, Wirkung eines glühenden, elektrischen Leiters auf ihn umgebende Gase. Bei lebhafter Heißglut eines Pt-Fadens werden schlagende Wetter zur Explosion gebracht, nicht aber bei Rotglut. Der elektrische Funken wirkt stärker zündend, als die Flamme. Glühende Metalle, die O binden, wie Fe und Pb verhindern die Explosion oder schwächen sie, solange sie noch oxydierbar sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1161—63. [9/12. 1907.*]) LÖB.

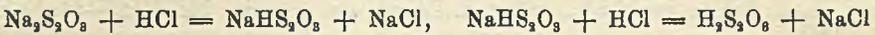
Julius Stieglitz, Bemerkung zur Abhandlung von F. S. Acree: Studien über Katalyse. (Amer. Chem. Journ. 38. 253; C. 1907. II. 1889.) Der wesentliche Inhalt der theoretischen Ergebnisse ACREEs ist bereits im Jahre 1904 vom Vf. dem Kongreß in St. Louis mitgeteilt worden. Eine ausführliche experimentelle Unters. wird im Januarheft von Amer. Chem. Journ. erscheinen. Der Inhalt des Vortrages war ACREE bekannt gewesen, doch vermißt der Vf. die Anerkennung seiner berechtigten Prioritätsansprüche. (Amer. Chem. Journ. 38. 743—46. Dez. [10/9.] 1907. Chicago.) SACKUR.

C. Harries, Über einige Vorlesungsexperimente mit Ozon. Absorbierbarkeit des Ozons durch Terpentinöl. (Vgl. LADENBURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 631; C. 1901. I. 812.) Man füllt einen ca. 30 cm hohen Schüttelzylinder durch Luftverdrängung mit Ozon und weist das Ozon nach dem Öffnen des Stopfens mittels Jodkaliumstärkepapier nach. Darauf gießt man schnell ca. 50 ccm Terpentinöl hinein und schüttelt gut durch. Ein nunmehr eingeführter Streifen von Jodkaliumstärkepapier wird nicht verändert. Das Ozon ist vom Terpentinöl absorbiert, und man kann durch Eintauchen von KJ-Stärkepapier in die Lag. zeigen, daß letzteres die oxydierenden Eigenschaften durch „Ozonid“-Bildung übernommen hat. — Entzündbarkeit des Terpentinöles durch Ozon. Diese läßt sich bequemer als durch den Vers. von LANDOLT in folgender Weise zeigen. Man füllt einen hohen und breiten Zylinder durch Luftverdrängung mit Ozon, gießt Terpentinöl auf einen langen Streifen Filtrierpapier, trocknet den Überschuß des Öles mit Filtrierpapier gut ab u. führt den Streifen schnell in den Zylinder ein. Nach wenigen Sekunden entzündet sich das Terpentinöl mit dunkelrot leuchtender Flamme unter

starker Rußbildung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 42—43. 18/1. 1908. [18/12. 1907.]
Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Anorganische Chemie.

J.-A. Muller, *Über die Acidität der unterschwefligen Säure und ihre Zersetzung.* Vf. weist nach, daß durch Zusatz bestimmter Mengen wss. HCl zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ unterhalb der Abscheidungs-temperatur des Schwefels (bei 12,2 u. 13,5°) die beiden Rkk.:



eintreten, und daß dieselben in verd. Lsg. den gleichen thermischen Effekt veranlassen. Daraus folgt, daß die beiden H-Atome in der unterschwefligen Säure $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$ die gleiche Acidität besitzen. Aus Mischungen von HCl mit dieser S. entsteht bei längerer Rk. niemals die theoretische Menge S, wenn das Verhältnis der Komponenten der Gleichung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl}$ entspricht, wohl aber wenn ein Molekül HCl auf 1 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wirkt, so daß die Rk. $\text{NaHS}_2\text{O}_3 = \text{S} + \text{NaHSO}_3$ vollständig verläuft, während die Zers. der freien S. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in H_2SO_3 und S nicht vollständig eintritt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1155—58. 20/12. 1907.) LÖB.

Ph.-A. Guye, *Über die Methode der Grenzdichten und ihre Anwendung auf das Atomgewicht des Stickstoffs.* Vf. zeigt, daß entgegen der Ansicht von D. BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 65. 180. 317; C. 1907. II. 1298. 1299) die Grenzdichten nitrogener Gase, wie NO, N_2O zu umso niedrigeren Atomgewichtswerten für N führen, je höher die kritische Temperatur des Gases ist, daß also ein Mittelwert aus solchen Bestat. wertlos ist. Er zieht die Zahl 14,01 für N, die aus der chemischen Analyse folgt, vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1164—66. [9/12. 1907.*]) LÖB.

F. Haber u. A. Koenig, *Über die Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen.* *Berichtigung.* In dem Referat S. 100 war irrümlicherweise berichtet worden, daß die Vf. mit kleinem Elektrodenabstand gearbeitet hatten. Die Betrachtung der der Arbeit beigegebenen Figuren lehrt jedoch, daß bei den Verss. die Elektroden den relativ großen Abstand von 6,5—10,5 cm besessen haben. SACKUR.

Alb. Colson, *Über die Nichtexistenz eines gemeinsamen Lösungsmittels für weißen und roten Phosphor.* Im Gegensatz zu den Angaben von SCHROETTER löst sich roter P weder in Terpentinöl, noch in dessen in der Wärme entstehenden Polymerisationsprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1167—68. [9/12. 1907.*]) LÖB.

F. W. Aston, *Versuche über einen neuen dunklen Kathodenraum in Wasserstoff und Helium.* Bei Fortsetzung früherer Verss. über die Ausmessung des dunklen Raumes in CROOKESschen Röhren (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 80) beobachtete der Vf. in Heliumröhren einen neuen, dunklen Raum, dessen Größe niemals mehr als 1 mm betrug, von dem Gasdruck unabhängig u. der Wurzel aus der Stromdichte umgekehrt proportional war. In Wasserstoff ist er ebenfalls zu beobachten, aber nur bei großen Stromdichten. Wahrscheinlich stellt dieser dunkle Raum den Abstand dar, den die Kathodenstrahlen durchlaufen müssen, ehe sie die zur Ionisation des Gases notwendige Energie erhalten. Auf diese Weise konnte berechnet werden, daß zur Ionisation eines H-Atoms mindestens eine Energie von $1,7 \cdot 10^{-11}$ erg, zur Ionisation eines He-Atoms eine solche von $3,4 \cdot 10^{-11}$ erg not-

wendig ist. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 45—49. 9/12. [27/6.*] 1907. University of Birmingham.) SACKUR.

N. Parravano und M. Fornaini, *Über die Hydrate des Natriumsulfids.* (Gaz. chim. ital. 37. II. 521—27. — C. 1908. I. 5.) ROTH-Cöthen.

Pierre Weiss, *Die Intensität der Sättigungsmagnetisierung des Eisens u. Nickels.* Vf. bestimmt den Grenzwert für weiches und hartes Fe auf rund 2000 Gauss. Bei gewöhnlicher Temperatur beträgt dieser Sättigungswert für Fe 1731, für Ni 497 Gauss mit einem Fehler von 0,5%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1155—57. [9/12. 1907.*]) LÖB.

André Brochet, *Über die Reaktionen des Nickelbades.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1109—12. — C. 1907. II. 1728.) LÖB.

S. Curie, *Über die Kondensation des Wasserdampfes in Gegenwart der Radiumemanation.* Feuchte Luft gibt in Ggw. von Ra-Emanation Nebel, der leicht bei Beleuchtung mit elektrischem Bogenlicht sichtbar ist, auch schon unterhalb des Sättigungspunktes der Luft mit Wasserdampf. Werden die beiden in den Versuchsballons angebrachten Elektroden auf einige hundert Volt geladen, so verschwindet der Nebel alsbald. Wahrscheinlich findet die Kondensation nicht an den Emanationsmolekülen, sondern an den Partikeln der induzierten Radioaktivität statt, die sich schnell zur Kathode des elektrischen Feldes bewegen und durch diese Abnahme ihrer Menge den Nebel vernichten. Bei Abstellung des elektrischen Feldes bildet der Nebel sich schnell wieder. Die durch Staub veranlaßte Nebelbildung in emanationsfreier Luft verhält sich ganz anders. Die Erscheinung hat nichts mit der Nebelbildung in ionisierten Gasen zu tun, da hier eine Kondensation nur bei Übersättigung der Luft mit Dampf eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1145—47. [9/12. 1907.*]) LÖB.

Schnyler B. Serviss, *Der innere Temperaturgradient von Metallen.* THWING hat gefunden (Physical Review, Oktober 1906), daß die Temperatur im Innern von gewöhnlichen Materialien stets größer ist als an der Oberfläche, und hat diese auffällige Erscheinung durch die spontane Radioaktivität erklärt. Die Vf. unterzieht diese Ergebnisse einer sorgfältigen Nachprüfung und kommt zum Ergebnis, daß bei Blei u. Eisen keine solche innere dauernde Wärmeentw. zu konstatieren ist. Zwei gleiche massive Zylinder aus dem zu untersuchenden Material werden mit ihrer Grundfläche aufeinander gelegt; zwischen beiden befindet sich ein Glimmerring, der mit einer großen Anzahl sehr dünner Thermoelemente umwunden ist, so daß eine sehr genaue Messung eines etwa vorhandenen radialen Temperaturgradienten möglich wäre. Nur unmittelbar an der Oberfläche ist ein deutlicher Temperatursturz wahrzunehmen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 451—66. Dez. [11/11.] 1907. Jefferson. Phys. Lab. HARVARD University.) SACKUR.

Hugo Kühl, *Zur Kenntnis der Zinnsäuren.* Vf. hat das Verhalten verschieden dargestellter Zinnsäuren gegenüber verd. HCl und KOH einerseits u. konz. H₂SO₄ andererseits studiert. I. Natriumstannat wird in h. W. gelöst, die klare Lsg. mit verd. H₂SO₄ versetzt zur Abscheidung der Zinnsäure, die mit dest. W. digerierend gewaschen und abgenutzt wird. Verhalten gegen konz. H₂SO₄. Die S. löst sich in konz. H₂SO₄; beim Erhitzen scheidet sich eine gallertartig erscheinende Kristallmasse (Prismen) ab. Die heiß gefällte Säure löst sich nach 10-tägigem Aufbewahren in breiförmigem Zustande nicht mehr völlig in k. konz. H₂SO₄. Es bleibt

ein gallertartiger, nicht krystallinischer Rückstand, der nach Entfernung der H_2SO_4 auch in k. 40%ig. HCl nicht völlig l. ist. Die von dem Rückstand befreite H_2SO_4 -Lsg. scheidet beim Erhitzen gallertartige, in konz. HCl nicht völlig l. Zinnsäure ab. — Verhalten gegen HCl. Die h. gefällte Zinnsäure ist nach sofortigem Abnutzen in 5%ig. HCl ll.; erhitzt man die so erhaltene Lsg. einige Zeit zum Sieden und läßt dann 10 Tage stehen, so ist nur durch längeres Erhitzen mit 5%ig. HCl Lsg. zu erzielen.

II. Natriumstannat wird unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit der zur Abscheidung der Zinnsäure genügenden Menge k. H_2SO_4 versetzt. Verhalten gegen konz. H_2SO_4 . Die S. löst sich glatt in konz. H_2SO_4 und läßt sich fast vollkommen ohne Ausscheidungen abrauchen. Beim Aufbewahren im breiförmigen Zustande nimmt die Löslichkeit der Zinnsäure in konz. H_2SO_4 wesentlich ab. — Verhalten gegen HCl. Die Zinnsäure wird in frischem Zustande von 2%ig. k. HCl gut gelöst. Setzt man einer K-Stannatlsg. vorsichtig HCl zu, so scheidet sich Zinnsäure ab, die aber bis zur amphoteren Rk. wieder in Lsg. geht; 1 Tropfen 10%ig. HCl genügt dann, um Zindioxyd abzuschleiden. Erhitzt man eine K-Stannatlsg. 10 Min. lang zum Sieden und läßt 12 Tage stehen, so wird die Löslichkeit der abgeschiedenen Zinnsäure wesentlich beeinträchtigt, während eine sofort abgeschiedene Zinnsäure sich in 2%ig. HCl, bezw. 2% KOH leicht löst. (Pharmaz. Ztg. 53. 49. 15/1.)

VOLLAND.

Arrigo Mazzucchelli, *Über einige komplexe Salze des Titanperoxyds.* (Gaz. chim. ital. 37. II. 545—58. — C. 1907. II. 1394. 1484.)
ROTH-Cöthen.

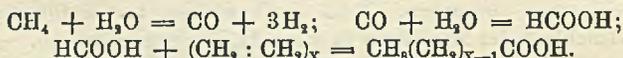
Organische Chemie.

Louis Henry, *Über die vergleichsweise Flüchtigkeit in gewissen Gruppen gemischter Kohlenstoffverbindungen.* Es ergibt sich, daß der Kp. gemischter Äthylenverb. nur manchmal das arithmetische Mittel der Kpp. der entsprechenden einfachen Verb. ist. I. Dies trifft zu für Mischverb., die Gruppen oder Radikale verschiedener Funktion aber vollständiger Äquivalenz, wie die Halogene Cl, Br, J, ferner die Gruppen $O \cdot CO \cdot C_nH_{2n+1}$, sowie OC_nH_{2n+1} enthalten, oder Gruppen, zwischen denen zwar in Wirklichkeit keine eigentliche Funktionsäquivalenz herrscht, die aber in der molekularen Assoziation übereinstimmen, wie z. B. Br und OC_2H_5 oder Cl u. $OC_2H_5 : ClCH_2 \cdot CH_2Cl$, Kp. 84°; $BrCH_2 \cdot CH_2Br$, Kp. 132°; $ClCH_2 \cdot CH_2Br$, Kp. 108°; $C_2H_4(C_2H_5O)_2$, Kp. 186°; $C_2H_4(C_2H_5O)_3$, Kp. 210°; $C_2H_4(C_2H_5O)_2(C_2H_5O)_2$, Kp. 198°; $C_2H_4(C_2H_7O)_2$, Kp. 240°; $C_2H_4(C_2H_5O)_2(C_2H_7O)_2$, Kp. 222°; $C_2H_4(C_2H_7O_2 \text{ iso})_2$, Kp. 227°; $C_2H_4(C_2H_7O_2 \text{ n.})(C_2H_7O_2 \text{ iso})$, Kp. 235°; $C_2H_4(OCH_3)_2$, Kp. 83°; $C_2H_4(OC_2H_5)_2$, Kp. 123; $C_2H_4(OCH_3)(OC_2H_5)$, Kp. 100—101°; $C_2H_4(Br)(OC_2H_5)$, Kp. 127—128°; $C_2H_4(Cl)(OC_2H_5)$, Kp. 107—108°. — II. Der Kp. der Mischverb. liegt höher als der mittlere Kp. der einfachen Verb., 1. wenn eine kombinatorische Wrkg. zwischen den verschiedenen Gruppen besteht, wie zwischen $-NH_2$ und $-OH : C_2H_4(OH)_2$, Kp. 196°; $C_2H_4(NH_2)_2$, Kp. 116°; $C_2H_4(OH)(NH_2)$, Kp. 171°, 2. wenn das eine der wirksamen Radikale einen höheren Assoziationskoeffizienten besitzt als das andere: $C_2H_4Cl_2$, Kp. 84°; $C_2H_4(C_2H_5O)_2$, Kp. 186°; $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot (C_2H_5O)_2$, Kp. 145—146°. — III. Der Kp. der Mischverb. liegt niedriger als der mittlere Kp. der einfachen Verb., wenn an Stelle einer Gruppe wie $-OH$, eine Gruppe mit viel geringerem Assoziationskoeffizienten wie Br oder OC_2H_5 tritt: $CH_2OH \cdot CH_2Br$, Kp. 150° statt des arithmetischen Mittels 164°. $CH_2OH \cdot CH_2(OC_2H_5)$, Kp. 134—135° statt 159,5°. $CH_2NH_2 \cdot CH_2(OC_2H_5)$, Kp. 108—109° statt 120°.

Vf. bespricht dann noch die Kp.-Eigentümlichkeiten der Verb. $C_2H_4Cl_2$, wenn

das Cl sukzessive durch Br ersetzt wird, und der Verb. $C_2H_4(OH)_2$, wenn die OH-Gruppe erst durch $-NH_2$, dann durch Br ersetzt wird. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 842—55. Dez. [12/10.*] 1907.) LEIMBACH.

Walther Löb, *Die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf feuchtes Methan*. Bei der Zers. des feuchten Methans in der früher (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 284; C. 1906. I. 1556) beschriebenen Anordnung entsteht ein fester, weißer Körper von der Zus. $(C_9H_{16}O)_x$ und ein Gemisch von höheren Fettsäuren, die wahrscheinlich durch Kondensationen des Methans im Zusammenhang mit seiner Wrkg. auf W. entstehen:



Der Eintritt der Kondensationen des Methans unter H-Abspaltung geht aus den Gasanalysen hervor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 87—90. 18/1. 2/1.] LÖB.

Arthur Michael und Harold Hibbert, *Die Ammoniakreaktion zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketonderivaten*. (2. Mitteilung.) (Vgl. S. 230.) Vff. haben das Verhalten folgender Verb. gegen Ammoniak untersucht: *Enoldiacetbernsteinsäureester* (Gemisch der zwei Enolformen), es wird nach ganz kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aus Lg. als Keton gefällt und zwar werden nach dem Durchleiten eines ziemlich schnellen Stromes von trockenem Ammoniak Nadelchen vom F. 80—84°, bei Anwendung von nur 3 Bläschen etwas langsamer ausfallende, weiße Nadeln, F. 76—78°, erhalten. Nach KNORR (LIEBIGS Ann. 306. 380; C. 99. II. 26) schmelzen die γ - und β -Ketoderivate bei 74°, resp. 89—90°, Gemische von beiden zwischen 68 und 88°. Daß keine Ausfällung der Ketone in Ä. stattfindet (KNORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3490; C. 1904. II. 1288), hängt wohl von ihrer viel größeren Löslichkeit in Äther als in Ligroin ab. — *Enoltribenzoylmethan*, nach CLAUSEN (LIEBIGS Ann. 291. 92) dargestellt, aus Aceton umkrystallisiert vollständig l. in 10%ig. Carbonatlg. Es wird aus Chlf. durch Ammoniak als Gemisch von Enolsalz und Keton gefällt. Wurde in die gesättigte Chlf.-Lsg. des Enols bei -5° ein langsamer Strom Ammoniakgas geleitet, fiel fast sofort ein gelber Nd. aus, ebenso in Bzl. unter Eiskühlung; das mit Essigsäure versetzte Prod. hinterließ einen weißen, nur teilweise in Natriumcarbonatlg. l. Rückstand. Wurden in eine Chlf.-Lsg. 3 Bläschen Ammoniakgas eingeleitet, so hatte sich nach 2—3 Stdn. eine bedeutende, in Natriumcarbonat unl. Fällung ausgeschieden. — *Ketodibenzoylacetylmethan* wurde bei Einleiten eines ziemlich schnellen Ammoniakstromes in eine Äthylbromidlg. bei -5° als Ammoniumsalz des Enols gefällt; das Prod. entwickelte mit KOH reichliche Ammoniakdämpfe und der durch Zers. mit Essigsäure gewonnene Rückstand löste sich sofort vollständig in Natriumcarbonat.

Diese und die früheren Ergebnisse zeigen im Gegensatz zu HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3804; C. 1907. II. 1783), daß die Ammoniakreaktion auch im Falle der Existenz zweier gesonderter Formen unzuverlässige Resultate liefert. — Im Gegensatz zur Ammoniakreaktion lassen sich die beiden Desmotrope, wenn sie in W. wl. sind, durch wss. Ammoniak bisweilen fast quantitativ trennen, denn während die Enole sofort unter B. der Enolsalze aufgelöst werden, bleiben die Ketone längere Zeit unverändert. In dieser Weise unterscheiden sich z. B. die beiden Formen des Tribenzoylmethans und Dibenzoylacetylmethans. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4916—18. 28/12. [9/12.] 1907.) BUSCH.

C. Neuberg und E. Rosenberg, *Über die bei der Eiweißfäulnis auftretenden*

Fettsäuren, sowie über die optisch-aktive Valeriansäure und Capronsäure. (Biochem. Ztschr. 7. 178—90. — C. 1907. II. 265.) RONA.

C. Neuberg u. E. Rosenberg, *Verwandlung von optisch-inaktivem Triolein in ein optisch-aktives Glycerid und eine optisch-aktive Säure.* In früheren Mitteilungen ist gezeigt worden, daß aus inaktiven Fetten durch Vorgänge wie langsame Oxydation etc. und asymmetrische Spaltung mittels Fermente optisch-aktive Fettsäuren entstehen können. Auch das vereinzelte Vorkommen optisch-aktiver höherer Fettsäuren in der Pflanze, bezw. im Tierkörper könnte man auf einen ähnlichen Bildungsmodus zurückführen. — Zur experimentellen Prüfung des Problems gingen Vff. von dem vollständig bromierten synthetischen Triolein aus, indem 20 g von diesem Prod. in 200 ccm wasserfreiem Chlf. gel. und unter Kühlung mit 3,6 ccm Br (6 Atome) in 100 ccm Chlf. gelöst tropfenweise versetzt wurden. Das nach Abdunsten des Chlf. hinterbliebene schwach gelb gefärbte Öl (im wesentlichen aus Dibromstearinsäuretriglycerid bestehend) wurde zwecks asymm. Verseifung mit dem fettsäurehaltigen Ferment des *Ricinussamens* versetzt (4 ccm Öl mit 1,5 g Ferment und 2 ccm $MnSO_4$ -Lsg. im Brutschrank eine Woche aufbewahrt), dann das Reaktionsprodukt, das stark sauer war mit 50 ccm Aceton versetzt, mit alkoh. NaOH neutralisiert, das sich hierbei ausscheidende Salz abfiltriert, das nach dem Verdunsten der Mutterlauge hinterbleibende Öl im Ä. gel. und mehrfach mit W. und etwas Sodalg. ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des getrockneten Ä.-Auszuges hinterbleibendes schwach gelbes Öl ist in äth. Lsg. rechtsdrehend; desgleichen ist die wss. Lsg. des Salzes rechtsdrehend. Demnach entstand durch asymm. Spaltung des inaktiven Dibromstearinsäurediglycerids eine rechtsdrehende Dibromstearinsäure (Oleinsäuredibromid) und ein ebenfalls rechtsdrehendes ($\alpha_D = +9,09^\circ$) Glycerid. (Biochem. Ztschr. 7. 191—98, 6/12. [12/9.] 1907. Berlin. Chem. Abt. d. Path. Inst. d. Univ.) RONA.

R. Lespieau, *Synthese der racemischen Erythronsäure und des i-Erythrits.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 457; 1907. I. 943.)

Nachzutragen ist folgendes. Zur Darst. des *Lactons* $CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O$ löst man 33 g trockne Soda (nicht mehr!) in wenig W., versetzt die Lsg. nach und nach mit 100 g β, γ -Dichlorbuttersäure, erhitzt gelinde, schüttelt nach beendigter Rk. die obere Schicht mit Ä. aus, vereinigt den äth. Auszug mit der unteren Schicht, verjagt den Ä. und fängt das bei 20 mm Druck vor 115° Übergehende auf. Die Umwandlung dieses Butenolids in das *rac. Erythronsäurelacton* (l. c. Erythronsäurelacton genannt) führt man zweckmäßig in der Weise aus, daß man 6 g des erateren in einem Gemisch von 240 g Aceton und 200 g W. löst und in die auf -5° abgekühlte Lsg. unter Einleiten eines mit Aceton gesättigten Luftstromes langsam eine Lsg. von 13,5 g Bariumpermanganat in 400 g W. einträgt. Klinorhombische, etwas zerflüchtige Krystalle, 1,6886 : 1 : 1,1394, $\gamma = 92^\circ 53'$ (WYROUBOW), F. 90,5—91,5°, scheint unter 20 mm Druck nicht ohne Zers. zu sd., l. in W., A., Aceton, Eg., unl. in Ä. — *Hydrazid* des *rac. Erythronsäurelactons*, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_2H_5$, Krystalle aus Essigester, F. 145—146°. — Das Brucinsalz vom F. 210° unter Zers. und dem $[\alpha]_D = -33^\circ 8'$ dürfte das Salz der *rac. Erythronsäure*, dasjenige vom $[\alpha]_D = -23^\circ$ das Salz der *d-Erythronsäure* sein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1112—20. 5/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

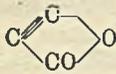
Franz Felix Werner, *Das Verhalten von Brechweinstein gegenüber Eisen- und Aluminiumverbindungen.* Während $FeCl_3$ -Lsg. mit Weinsäure (K- oder Na-Tartrat) erst nach einiger Zeit oder beim Erhitzen einen rehfärbigen Nd. liefert, entsteht bei

Zusatz von $FeCl_3$ -Lsg. zu kalter Brechweinsteinlsg. sofort ein von dem ersteren vollkommen verschiedener eigelber Nd. der Formel $\left(\begin{array}{l} CH \cdot OH \cdot COO \\ | \\ CH \cdot OH \cdot COOSbO \cdot \frac{1}{2} H_2O \end{array} \right)_3 Fe$.

Auch mit Al-Verbb. (z. B. $AlCl_3$) gibt Brechweinstein in der Kälte einen weißen Nd. im Gegensatz zu anderen Salzen der Weinstensäure, z. B. Seignettesalz, die mit Al-Verbb. in der Kälte nicht reagieren. Ferner entsteht ein weißer Nd. auf Zusatz von phosphoriger S. — Vf. schlägt vor, das Verhalten des Brechweinsteins gegen andere Ionen, Kationen und Anionen zu studieren. (Pharmaz. Ztg. 53. 49. 15/1.)

VOLLAND.

Otto Diels u. Paul Blumberg, *Über das Kohlensuboxyd*. (III. Mitteilung.) (Vgl. DIELS, MEYERHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 358; C. 1907. I. 631.) Für das Kohlensuboxyd ist von DIELS die symm. Formel $OC:C:CO$, u. von MICHAEL die nebenstehende Lactonformel aufgestellt worden. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln war durch Ermittlung der Molrefraktion und -dispersion zu erwarten. Für die symm. Formel berechnet sich $M_D = 15,49$ u. $\gamma - \alpha = 0,749$ [$\gamma - \alpha$ ist die Moldispersion für die rote (α) und blaue (γ) Wasserstofflinie] u. für die Lactonformel $M = 13,57$ u. $\gamma - \alpha = 0,435$. Da nach BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1157; C. 1907. I. 1178) in ungesättigten, heterocyclischen Ring-systemen eine sehr merkbare Depression der Refraktions- und Dispersionswerte beobachtet wird, so müßten für eine heterocyclische Verb. nach der Lactonformel die Werte kleiner als 13,57, bezw. 0,435 sein. Die von den Vf. ermittelten Werte sind für die Molrefraktion 16,6 (Mittel) und für die Moldispersion aus zwei Versuchsreihen 0,736, 0,739 und 0,862. Daraus folgt die Unhaltbarkeit der MICHAELschen Lactonformel und mit großer Wahrscheinlichkeit die Richtigkeit der DIELSschen Formel $OC:C:CO$. — Die Molrefraktion des Kohlensuboxyds überschreitet den theoretischen Wert nicht unerheblich, das gleiche ist der Fall bei einem der für die Moldispersion ermittelten Werte (0,862). Die Vf. sehen die Zahl 16,6 als Refraktionswert M_D für einen zuverlässigen Näherungswert an und halten, da bei einer „Exaltation“ der Molrefraktion auch eine solche der Dispersion stattfindet, den höchsten Dispersionswert für den wahrscheinlichsten.



Zur *Darst. des Kohlensuboxyds* wird getrocknete Malonsäure mit ausgeglühtem Seesand gemischt, nochmals getrocknet und in einer Pulverflasche mit P_2O_5 geschüttelt. Das Gemisch wird möglichst schnell in einen Destillierkolben geschüttelt, und dieser mit einem, mit geglühtem Kalk beschickten Trockenturm verbunden. Im übrigen wird, wie früher angegeben, verfahren. Durch die Zwischenschaltung des CaO -Turmes wird ein von CO_2 und Essigsäure freies Präparat gewonnen und dadurch einerseits die Ausbeute erhöht, andererseits ein Kohlensuboxyd erhalten, das beständiger ist als die nach früheren Verf. dargestellten Präparate. — D_D^0 , 1,1137; D_D^{-12} , 1,135; D_D^{-13} , 1,116. I. $n_D^0 = 1,45$, $n_D^0 = 1,45384$, $n_D^0 = 1,47354$; $M_D = 16,52$; $\gamma - \alpha = 0,736$. II. $n_D^0 = 1,44835$, $n_D^0 = 1,45234$, $n_D^0 = 1,47192$; $M_D = 16,48$, $\gamma - \alpha = 0,739$. III. $n_D^0 = 1,45631$, $n_D^0 = 1,48309$; $\gamma - \alpha = 0,862$. IV. $n_D^{-12} = 1,46757$; $M_D = 16,64$. V. $n_D^{-12} = 1,45962$, $M_D = 16,69$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 82—86. 18/1. [7/1.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Temistocle Jona, *Einwirkung von Schwefelsäure auf das Calciumcyanamid*. Nach EGIDIO u. GINO POLLACCI (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 580; C. 1907. II. 2072) wird *Calciumcyanamid* durch Behandlung mit H_2SO_4 in eine beständigere u. besser verwendbare Form übergeführt. Vf. weist nun nach, daß dabei neben etwas Ammoniumsulfat *Dicyandiamidinsulfat*, $(C_2H_5ON_2)_2H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, entsteht. — Zu 66°ig.

H_2SO_4 , verd. mit dem gleichen Volumen W., fügt man allmählich unter gutem Mischen Calciumcyanamid, wobei eine sehr lebhaftere Rk. unter Gasentw. eintritt. Die beim Abkühlen erhärtende M. wird mit W. von 80—90° behandelt u. die wss. Lsg. eingeengt, wobei sich zuerst $CaSO_4$, dann noch durch diesen u. durch $(NH_4)_2SO_4$ verunreinigte Krystalle von Dicyandiamidinsulfat, $(C_2H_5ON_4)_2H_2SO_4$, $2H_2O$, abscheiden. Krystalle (aus A.), bei 193—195° erweichend, l. in W. u. in verd. SS., unl. in Ä., das Krystallwasser bei 110° im MITSCHERLICHschen Rohr verlierend. Geht in wss. Lsg. durch $BaCl_2$ in das entsprechende Chlorid $C_4H_{12}O_2N_8$, $2HCl$, H_2O , Krystalle (aus A.), ebenfalls ohne F., bei 172—174° erweichend, ll. in A., Methyl- und Amylalkohol, fast unl. in Ä., Bzl., Lg., über. Die beschriebenen Verb. entsprechen den Angaben von HAAG (LIEBIGs Ann. 122. 25); zu ihrer Identifizierung wurde noch die von diesem dargestellte Cu-Verb. $Cu(C_2H_5ON_4)_2$, Krystalle, aus dem Chlorid in wss. Lsg. durch wenige Tropfen NaOH u. $CuSO_4$ -Lsg. bereitet. (Gaz. chim. ital. 37. II. 558—62. 31/12. [20/10.] 1907. Pavia. Chem. pharmaceut. u. toxikol. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. M. Crafts, *Über die Katalyse der Sulfosäuren (acides sulfoconjugués)*. Das Gesetz, wonach die Wirksamkeit bei der Katalyse proportional ist der Anzahl der in der Lsg. befindlichen Ionen des Katalysators, gilt nur für sehr verd. Lagg., und der Vf. zeigt, daß es für konz. Lagg. ungeheuer weit von den Beobachtungen abweicht. Im Verfolg eines neuen Grundgedankens wird der Vf. eine neue Hypothese für die Katalyse vorschlagen. Er hat die Hydrolyse der Sulfosäuren mittels starker SS., HCl, HBr und H_2SO_4 studiert; diese steigt in einer geometrischen Reihe, wenn die Konzentration des Katalysators in arithmetischer Reihe wächst. — Er erhitzte die Substanzen in zugeschmolzenen Röhren während einer gemessenen Zeit auf 80—90—100° mit starken SS. von wechselnder Konzentration und bestimmte die freigewordene Schwefelsäure. Die Geschwindigkeitskonstante läßt sich nach $\log K = [C + C_1 + \text{nat. log } (C + C_1)] \alpha + \beta$ berechnen, worin C Grammmoleküle der starken S. und C_1 Grammmoleküle Sulfosäure, beides in 1 l Lsg., bedeutet. Die Tabellen geben Zahlen für *p*-Xylolsulfosäure + HCl, *p*-Toluolsulfosäure + HCl, *m*-Xylolsulfosäure(1,2,4) + HCl, Mesitylensulfosäure + HCl, Pseudocumolsulfosäure + HCl, 1,2,3-Trichlorbenzolsulfosäure + HCl, symm. Tribrombenzolsulfosäure + HCl, β -Naphthalinsulfosäure + HCl, *m*-Xylolsulfosäure + HBr, *p*-Xylolsulfosäure + HBr, Mesitylensulfosäure + HBr, Pseudocumolsulfosäure + HBr, Mesitylensulfosäure + HJ, *p*-Xylolsulfosäure + H_2SO_4 , Mesitylensulfosäure + H_2SO_4 , Pseudocumolsulfosäure + H_2SO_4 , symm. Tribrombenzolsulfosäure + H_2SO_4 .

Enthalten die Sulfosäuren nicht die NH_2 -Gruppe, so zeigt sich eine frappante Regelmäßigkeit im Gang der Beobachtungen. Die Kurve der Konstanten der Hydrolysierungsgeschwindigkeit in Ggw. von HCl ist für alle geprüften Substanzen die gleiche ($\alpha = 255$), mit Ausnahme der Derivate des Mesitylens, welche einen höheren Wert für α geben (325), aber die Kurve ist den vorhergehenden sehr ähnlich. Man kann sagen, daß die katalytische Wrkg. eines Moleküls einer S. der Reihe Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Schwefelsäure ähnlich ist, und wenn man die Konzentration eines Moleküls von 1 bis 13 vergrößert, läßt sich das damit verbundene Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit berechnen, indem man die zur niedrigen Konzentration gehörige Geschwindigkeitskonstante multipliziert mit einem Faktor, der zwischen 1,86 und 4,76 liegt und sich leicht berechnen läßt für jeden Körper und jeden Konzentrationsgrad. — Die Hydrolyse steigt viel rascher, wenn man CH_3 -Gruppen in das Bzl. einführt; die o- und p-Stellung zur SO_3H -Gruppe begünstigen die Wrkg., die m-Stellung übt wenig Einfluß. Die Substitution von CH_3 durch NH_2 verzögert die Hydrolysierungsgeschwindigkeit beträchtlich; überhaupt hat die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Konzentration, die bei

allen NH_2 -freien Derivaten des Bzl. festgelegt worden ist, keine Ähnlichkeit mit den Kurven bei den NH_2 -haltigen Derivaten. Die Tabellen gestatten auch, Beziehungen aufzustellen zwischen der Wirksamkeit der verschiedenen Katalysatoren HCl , HBr , HJ und H_2SO_4 .

Die aus diesen Tatsachen zu ziehenden theoretischen Schlußfolgerungen über die Hydrolyse der Sulfosäuren sind die folgenden: Für Lsgg., welche mehr als 1 Grammolekül im l enthalten, gilt das allgemein angenommene Gesetz, daß die katalysierende Wrkg. den in der Lsg. in Freiheit befindlichen Ionen proportional ist, nicht mehr, insbesondere bei starken Konzentrationen (5–10 Molekülen). Die

gewöhnliche Dissoziation einer Sulfosäure läßt die Ionen $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^+ \text{H}^-$ entstehen; es ist nicht einzusehen, wie diese Gruppen sich mit W. vereinigen sollten, um $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4$ zu liefern. Dagegen kann man die Hydrolyse der Sulfosäuren (und vielleicht anderer Körper) darstellen nach einer sekundären Dissoziation in $\text{C}_6\text{H}_5^+ : \text{SO}_3\text{H}^-$ und die Hydrolysegeschwindigkeit zur Menge dieser Ionen in Beziehung setzen, welche mit W. leicht KW-stoffe und H_2SO_4 bilden können.

Vf. hat den Kern substituiert teils mit CH_3 , teils mit Br, um den Charakter der C_6H_4 -Gruppe einerseits den elektropositiven Elementen anzunähern, andererseits dem Phosphor; die dafür günstigsten Verbb. sind die *Mesitylensulfosäure* und die symm. *Tribrombenzolsulfosäure*. Bei 140° in Ggw. von HCl wird bei gleicher Konzentration erstere S. 14000 mal schneller hydrolysiert als die zweite, was zeigt, daß die Gruppe SO_3H sich viel leichter von einer elektropositiven Gruppe $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ als von einer elektronegativen Gruppe $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3$ abtrennt, was eher eine Ionen-dissoziation, wie diejenige des KCl , als eine solche wie die Trennung von PCl_5 in PCl_3 und Cl_2 vermuten läßt.

Bei NH_2 -haltigen Sulfosäuren ist das Anwachsen der Geschwindigkeit mit der Konzentration eines Katalysators schwach oder negativ und ohne einfache Beziehung. Man kann diese Eigentümlichkeit vielleicht so erklären, daß man annimmt, daß die Dissoziation gehemmt ist durch die Vereinigung der Ionen $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2^+$ mit den in der Lsg. vorhandenen SS.

Von anderen Verbindungsklassen hat Vf. nur die *Saccharose* zur Rk. mit sehr konz. SS. geeignet gefunden. Nur bei 0° , und wenn man die HCl vorher auf -20° abkühlt, kann man die *Inversion* in Ggw. einer S. von der Konzentration 5 oder 6 vollziehen; es bilden sich unter diesen Bedingungen sehr wenig sekundäre Prodd., und die Beziehung zwischen der Konzentration der HCl und der Geschwindigkeit der Inversionskonstante gibt eine Gleichung derselben Art wie für die Sulfosäuren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 917–29. 20/8.—5/9. 1907.) BLOCH.

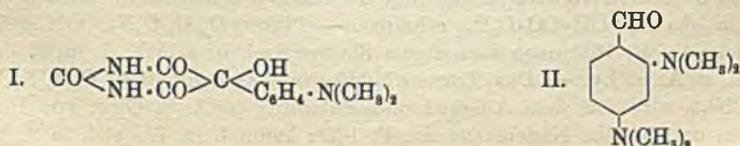
M. Barberio, Bearbeitung von *Mono- u. Dinitrosoresorcin* und von *Resorubrin*.

Bei einer Wiederholung der Verss. von FITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 631) erhielt Vf. beide Nitrosoresorcine, als er eine Lsg. von 5 g NaNO_2 in 50 g W. mit einer solchen von 25 g Resorcin in 400 g W. mischte, auf 0° nach 1–2 Stunden abkühlte, 44 g HCl , D. 1,125, hinzufügte und filtrierte. Unter diesen Bedingungen erhielt Vf.: a) *Dinitrosoresorcin*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO})_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, Krystalle (aus Essigsäure), bei 100° sich bräunend und bei 115° sich entzündend. b) *Mononitrosoresorcin*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$, lange, gelbgrüne Nadeln, bei 80 – 100° dunkler sich färbend, bei 130° sich bräunend und 134° verbrennend, unl. in k., l. in w. W. unter teilweiser Zers., ll. in Alkalien und Carbonaten, zl. in A., Aceton, Glycerin, wl. in Ä., unl. in CS_2 u. Bzn. Verliert, im Gegensatz zu dem offenbar isomeren Mononitrosoresorcin von FAYRE (Bull. Soc. Chim. Paris 39. 585) — vgl. über dessen Konstitution HENRICH (Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 1903. II. [1. Hälfte] 84; C.

1904. II. 1539) — das Krystallwasser beim Erhitzen auf 100° in 2 Stunden, aber langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur, gibt ferner mit FeSO_4 -Lsg. eine gegen Essigsäure beständige, aber von H_2SO_4 veränderte Grünfärbung und bildet ein amorphes, rotes Ag-Salz. — Aus den Mutterlaugen des Mononitrosoresorcins schied sich beim mehrtägigen Stehen eine lakmoidartige M. ab, die gereinigt eine dunkelgrüne, amorphe Substanz darstellt, l. in A. und Aceton, weniger l. in W. und Ä., fast unl. in Chlf. und Bzn., unl. in CS_2 ; verhält sich wie ein Indicator. So ist die dunkelgelbrote Lsg. in 50%ig. A. bei 1:2000 noch ein ebenso scharfer Indicator wie Methylorange und Kongorot; die alkoh. Lsg. nimmt in wss. neutraler Lsg. eine violette Färbung an, die bei Ggw. von Spuren von Alkali blau und bei Spuren von SS. gelb wird. Beide Farbenübergänge sind deutlich; in Ggw. ammoniakalischer Salze nimmt die Empfindlichkeit etwas ab. Vf. nennt diesen neuen Indicator *Resorubrin* und weist auf die Unterschiede desselben von anderen ähnlichen Resorcinderivaten hin, insbesondere von Lakmoid von TRAUB u. HOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2615), sowie von Diazoresorcin von WESELSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4. 613), mit denen es kaum identisch sein dürfte. Jedenfalls bedarf es noch weiterer vergleichender Verss., um die Natur dieses verhältnismäßig ziemlich rein erhaltenen Resorubrins aufzuklären. (Gaz. chim. ital. 37. II. 577—85. 31/12. [Okt.] 1907. Pisa. Allgem. ehem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

R. Ciusa, *Einige Bemerkungen über die Aldehyde*. (Gaz. chim. ital. 37. II. 538—45. — C. 1907. II. 1238.) ROTH-Cöthen.

Franz Sachs und Ernst Appenzeller, *Über den Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd*. (IV. Mitteilung über *o,p*-substituierte Benzaldehyde.) Polyaminobenzaldehyde sind bisher nicht bekannt. Die von SACHS und KEMPF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2704; C. 1902. II. 636) durch Reduktion des 2,4-Dinitrobenzaldehyd mittels Schwefelammonium dargestellte Verbindung $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_2$, die ihrer Zus. und Molekulargröße nach hierher zu gehören scheint, ist vermutlich ein inneres Aldehydammoniak. Um eine derartige innere Kondensation zu verhindern, wurde der Vers. gemacht, einen Diaminobenzaldehyd darzustellen, dessen sämtliche Aminowasserstoffe substituiert waren. In Analogie zur Darst. des Dimethylaminobenzaldehyd aus Dimethylanilin dient zur Gewinnung eines in 2- und 4-Stellung substituierten Aldehyds das *Tetramethyl-m-phenylendiamin* als Ausgangsmaterial. Von den zur Einführung der CHO-Gruppe in alkylierte Amine bisher benutzten Verf. haben das von ULLMANN u. FREY (Erhitzen von Dimethylanilin mit Formaldehyd u. *p*-Nitrosodimethylanilin in Ggw. von HCl) u. das von GEIGY (Dimethylanilin, Formaldehyd u. ein aromatisches Hydroxylamin oder dessen Sulfosäure) versagt. Nach DRP. 108 026 wird der Dimethylaminobenzaldehyd durch Kondensation von Dimethylanilin mit Alloxan erhalten, indem zunächst ein Additionsprod. (I.) entsteht, das dann durch konz. H_2SO_4 bei ca. 150° den Aldehyd liefert. Das analoge Verf. führt beim Tetramethyl-*m*-phenylendiamin zu dem *Tetramethyldiaminobenzaldehyd* (II.). Die Ausbeute



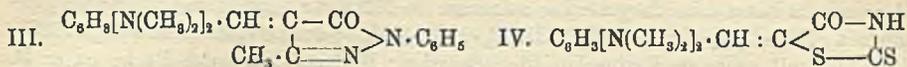
ist jedoch hierbei wenig befriedigend. Reichlicher erhält man den Aldehyd, wenn man die Base zunächst mit Chloralhydrat oder Chloraldehyd zum *Tetramethyl-2,4-diaminophenyl-oxytrichloräthan*, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3$, kondensiert, u. dieses

durch Alkalien spaltet. Der Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd entspricht in seinen Rkk. dem Dimethylaminobenzaldehyd, gibt mit Phloroglucin eine charakteristische Rk., läßt sich mit Diazolsg. zu Azofarbstoffen kuppeln und setzt sich mit Organomagnesiumverb. in der von SACHS und WEIGERT (S. 33) für die Monoaminverb. beschriebenen Weise um.

Beim Erwärmen einer wss. Lsg. von Alloxan mit Tetramethyl-*m*-phenylendiamin wird das *Alloxanyltetramethyl-*m*-phenylendiamin*, $C_{14}H_{18}O_4N_4$ (Formel entsprechend I), erhalten; blaustichige Krystallfitter, aus stark verd. A., färbt sich von 180° an dunkler, erweicht bei ca. 205° u. zers. sich bei 223°, ohne zu schm., wl. in h. A., etwas reichlicher in sd. W., sonst swl. oder unl. — Die Alloxanverb. gibt beim Eintragen in H_2SO_4 (D. 1,8) von 155° und Fällen der Lsg. mit Eiswasser den *Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd* (II) in 10% Ausbeute. — Zur Darst. des Aldehyds aus dem Tetramethylphenylendiamin und Chloral läßt man zweckmäßig die beiden Komponenten mehrere Tage zunächst unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur und schließlich bei ca. 40° aufeinander einwirken und trägt das hierbei erhaltene Kondensationsprod. in sd. Natronlauge ein, wobei es in Chlf. u. den Aldehyd (II) gespalten wird. Dieser ist eine gelbliche, weiße Krystallmasse vom F. 8°, sd. bei 203° unter 14 mm Druck; ist fast unl. in W., sonst ll.; besitzt einen harzigen Geruch und einen beissenden Geschmack; färbt sich an der Luft gelb und verharzt. Er wird beim Kochen mit Natronlauge nicht verändert und l. sich in SS. unter B. von ll. Salzen. Er reduziert FEHLINGSche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg., gibt mit konz. Natriumbisulfidlg. ein grauweißes Additionsprod. (F. 105°), das sich beim Erwärmen mit W., NaOH oder Alkalien unter Rückbildung des Aldehyds spaltet, reagiert nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin und liefert in essigsaurer Lsg. mit Anilin, *p*-Toluidin oder β -Naphthylamin unter B. der entsprechenden Benzalverb. gelbe bis gelbrote Lsg. Mit Chloranil in A. entsteht eine rotviolette Lsg., die bei schwachem Erwärmen fast blau wird und sich auf Zusatz von verd. HCl schwarzgrün färbt. Durch konz., alkoh. NH_3 wird der Aldehyd nicht verändert. — $C_{11}H_{16}ON_2 \cdot HgCl_2$. Gelbgrüne, tafelförmige Schuppen oder Nadeln, F. 197° unter Zers., ll. in h. W. — Pikrat, $C_{11}H_{16}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Krystalle aus h. W., F. 161–162° nach vorherigem Sintern, wl. in W., A. und Methylalkohol, fast unl. in Ä. u. PAe. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{16}N_3 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle aus Methylalkohol, F. 215°; wl. in W.; unl. in Ä. und Lg. — Das aus dem Aldehyd und Hydrazin in sd. A. erhaltene *Tetramethyldiaminobenzaldehydhydraton*, $C_6H_5[N(CH_2)_2]_2 \cdot CH : N \cdot NH_2$, wird aus A. in gelben Krystallen vom F. 212° erhalten; fast unl. in W., Ä., Lg., sonst ll.; wird beim Erwärmen mit SS. in seine Komponenten gespalten.

Benzalkondensationen des Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyds. Der Aldehyd gibt mit cyanessigsauerm Äthyl in sd. A. in Ggw. von wss. Soda-lsg. den *Tetramethyl-*m*-diaminobenzalcyanessigsäureäthylester*, $C_6H_5[N(CH_2)_2]_2 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; gelbe Krystalle aus A., F. 110–112°, unl. in W., Ä., PAe., zl. in A., Aceton, Essigester. — Aus dem Aldehyd und Acetophenon in sd. Methylalkohol wird in Ggw. von NaOH das ölige *Tetramethyl-2,4-diaminobenzalacetophenon*, $C_6H_5[N(CH_2)_2]_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, erhalten. — Pikrat, $C_{25}H_{26}O_8N_6$. Orangefarbene Nadeln aus A., F. 163° nach vorherigem Sintern, wl. in k. W., l. in A., swl. in Bzl.; unl. in Ä. u. Lg. — Das *Tetramethyldiaminobenzalmalonitril*, $C_6H_5[N(CH_2)_2]_2 \cdot CH : C(CN)_2$, wird aus dem Aldehyd und Malonitril in A. in Ggw. von Piperidin gewonnen; orange-gelbe Nadeln aus A., F. 166°; kaum l. in W., swl. in Ä. u. Lg., sonst ll. — Aus dem Aldehyd wird durch *p*-Nitrobenzylcyanid in A. in Ggw. von NaOH das *Tetramethyl-2,4-diaminobenzal-*p*-nitrobenzylcyanid*, $C_6H_5[N(CH_2)_2]_2 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, dargestellt; rote Nadeln; F. 170°; ll. in Chlf., Aceton, Bzl., l. in sd. A. und Methylalkohol, wl. in Ä. und PAe., unl. in W., l. in verd. SS. — Mit

1-Phenyl-3-methylpyrazolon gibt der Aldehyd in sd. Eg. das *4-Tetramethyl-2,4-diaminobenzal-1-phenyl-3-methylpyrazolon* (III.); rötlichgelbe Nadeln aus Eg., F. 181°, zl. in sd. Eg., sonst wl. oder unl. — Die beim Erhitzen des Aldehyds mit Rhodaninsäure auf 150° erhaltene *Tetramethyl-2,4-diaminobenzalrhodaninsäure* (IV.) kristallisiert



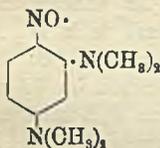
aus Eg. in Nadeln, sintert bei 198° unter B. eines tiefroten Beschlages und schm. bei 208°; unl. in W., wl. in A. mit orangegelber, swl. in Bzl. mit gelber Farbe. Die Lsg. in sd. Eg. ist blutrot gefärbt.

Wird eine Lsg. des Aldehyds in konz. HCl mit einer wss. Lsg. von Phloroglucin erwärmt, so tritt alsbald Rotfärbung ein und scheidet sich bei beginnendem Sieden ein hellroter, kristallinischer Nd. aus, dessen Zus. annähernd der Formel $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_3]_2 \cdot \text{HCl}$ entspricht. Das Salz ist unschmelzbar, unl. in fast allen Lösungsmitteln außer Pyridin und Eg.; es ist unl. in k. W., verliert beim Kochen mit W. HCl und geht in amorphe, wl. Flocken über. Es ist ll. in Alkalien mit roter Farbe und grüner Fluorescenz; beim Trocknen im Vakuum verliert es HCl. Die aus dem HCl-Salz in wss. Suspension durch H_2N und nachfolgendes Ansäuern mit Essigsäure gewonnene freie Base (braunrote Flocken) ließ sich aus Pyridin umlösen, ohne deutlich zu kristallisieren. Sie ist unschmelzbar. Beim Trocknen bei 110° verliert sie allmählich W. unter Aufhellung der Nuance; vermutlich spaltet die dem HCl-Salz entsprechende Base $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$ Wasser ab u. geht in eine Verb., $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$, über. Mit konz. HCl gibt die freie Base vor dem Umkristallisieren aus Pyridin sofort, nach dem Umkristallisieren erst bei längerem Kochen das oben beschriebene salzsaure Salz. — Bei dem Versuch, den Aldehyd mit Dimethylanilin zu einem Triphenylmethanfarbstoff zu kondensieren, wurden nur sehr geringe Mengen einer solchen erhalten; die Hauptmenge des Dimethylanilins wurde unverändert wiedergewonnen. — Gibt man zu einer schwach essigsäuren Lsg. des Aldehyds eine Lsg. des *m*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und fügt NH_3 bis zur neutralen Rk. hinzu, so scheidet sich der *m*-Nitrobenzolzotetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CHO}$, aus; braungelbes Krystallpulver aus A., F. 158°; zl. in A. und Aceton, unl. in Ä., PAe. und W.

Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd und die GRIGNARDSche Reaktion. Bei der Umsetzung des Aldehyds (1 Mol.) mit einer äth. Lsg. von Äthylmagnesiumbromid (3 Mol.) wird das *Tetramethyl-2,4-diaminophenyläthylcarbinol*, $\text{C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, als nicht kristallisierbares, gelbliches Öl erhalten. Destilliert man dieses unter 15 mm Druck, so geht bei 170–172° das *Propenyltetramethyl-m-phenylendiamin*, $\text{C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CH} : \text{C}_3\text{H}_4$, als gelbliches Öl über, das in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. — Pikrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_5$. Gelbe Krystalle aus verd. A., F. 142°; swl. in Ä. und PAe., sonst wl. — Bringt man den Aldehyd (1 Mol.) mit Phenylmagnesiumbromid (4 Mol.) in äth. Lsg. zur Rk. und erhitzt nach dem Abdestillieren des Ä. den Rückstand auf 110°, so erhält man durch Zers. des Reaktionsprod. mit Eis u. verd. H_2SO_4 das *Tetramethyl-2,4-diaminotriphenylmethan*, $\text{C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; schwach bräunliche, tafelige Krystalle aus PAe., F. 122–123°, unl. in W., wl. in A., sonst ll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 91–108. 18/1. [2/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCUMIDT.

Franz Sachs u. Ernst Appenzeller, *Über einige neue Derivate des Tetramethyl-m-phenylendiamins*. Die Vff. beschreiben einige neue Verb. des *Tetramethyl-m-phenylendiamins*. Azofarbstoffe dieser Base werden erhalten, wenn man ihre essigsäure Lsg. mit salzsauren Diazolsgg. von Anilin, p-Toluidin, β -Naphthylamin u. m-Nitr-

anilin versetzt u. NH_3 bis fast zur neutralen Rk. hinzugibt. Die so erhaltenen salzsaurer Salze der Azofarbstoffe sind sich in ihrem Aussehen u. ihren Eigenschaften ähnlich. Durch Umlösen aus angesäuertem W. werden sie aschefrei erhalten, ohne daß sie eine deutlich krystallinische Struktur annehmen. Eine Ausnahme macht das aus *m*-Nitranilin dargestellte *salzsaure m-Nitrobenzolazotetramethyl-m-phenyldiamin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$; dunkelvioletten Nadeln, F. 198°; l. in W. mit gelbroter Farbe, in überschüssiger HCl mit blauerter Farbe unter B. eines unbeständigen zweisäurigen Salzes. Die aus der wäs. Lsg. des HCl-Salzes durch NH_3 erhaltene Base wird nicht in krystallinischem Zustande erhalten; unl. in W., l. in A., Ä. und Bzl. — Das nach den Angaben von WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 877), sowie von PINNOW u. WEGNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 3100; C. 98. I. 377) dargestellte *salzsaure p-Nitrosotetramethyl-m-phenyldiamin* gibt bei der Zerlegung mit NaOH u. nachfolgendem Ausschütteln mit Essigester die



freie Base (s. nebenstehende Formel); grünschwarze, prismatische Krystalle aus Essigester, F. 99°; wl. in Ä., unl. in PAe. u. Lg., sonst in der Wärme l. mit grüngelber Farbe; die wäs. und alkoh. Lsg. sind gelbrot gefärbt. — Pikrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Dunkelviolette Krystalle aus A., F. 169°. — Die Nitrosoverb. gibt mit *p*-Nitrobenzylcyanid in sd. A. in Ggw. von Piperidin das *2,4-Bisdimethylamino-*

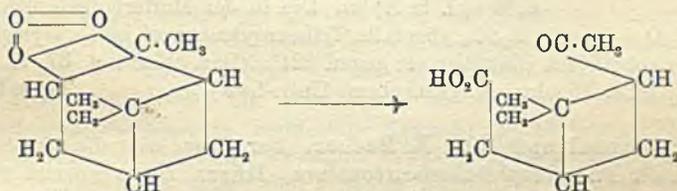
phenyl- μ -cyan-4'-nitrophenylazomethin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$; grünbronzeglänzende Schuppen oder Nadeln aus A., F. 130°; unl. in W., wl. in Ä. und PAe., sonst zl. mit roter Farbe; l. in konz. H_2SO_4 oder HCl mit schwachgelber Farbe, die beim Verdünnen mit W. in Rot übergeht. — Aus der Nitrosoverb. wird durch 2,4-Dinitrotoluol in sd. A. das *2,4-Bisdimethylaminoanil des 2,4-Dinitrobenzaldehyds*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, erhalten; violettrote Nadeln mit grünem Bronzeglantz aus Bzl., F. 209° unter Zers., unl. in W., fast unl. in Ä., PAe. u. Lg., wl. in A., l. in sd. Bzl. u. Eg. mit dunkelviolettroter Farbe; spaltet beim Erhitzen mit SS. Dinitrobenzaldehyd ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 109—13. 18/1. [2/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Herzig, *Zur Kenntnis des Methylotannins*. In der Arbeit von DEKKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2497; C. 1906. II. 678) ist die *Hexamethyltanninformel* zu berichtigen: $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_8(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_6$ statt $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_6$. Die Auffassung des von HERZIG u. TSCHERNE dargestellten Methylotannins als Penta-, bezw. Hexamethyltannin ist irrtümlich, da die von HERZIG u. TSCHERNE gefundenen Methoxylzahlen wesentlich kleiner ist als die Werte, die die DEKKERSchen Formeln verlangen. Die von DEKKER für Penta- und Hexamethyltannin berechneten Methoxylzahlen sind falsch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 33. 18/1. 1908. [21/12. 1907.] Wien. I. Chem. Lab.) SCHMIDT.

Luigi Mascarelli und Francesco Benati, *Das Cyclohexan als kryoskopisches Lösungsmittel*. I. Mitteilung. Dem früheren Referat von MASCARELLI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 924; C. 1907. II. 595) ist nachzutragen: Die kryoskopische Konstante von Cyclohexan wurde noch in *n. Hexan*, C_6H_{14} — Mittel aus 4 Best. 210,7 — und in *Stilben*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ — gef. wurde 193,6 —, bestimmt. (Gaz. chim. ital. 37. II. 527—38. 31/12. [Juli.] 1907. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

C. Harries und H. Neresheimer, *Über die Einwirkung des Ozons auf Terpentinöl (Pinen)*. Obwohl bekanntlich Terpentinöl Ozon absorbiert, ist das hierbei entstehende Umwandlungsprod. des Pinens noch nicht näher untersucht (vergl. HARRIES, LIEBIGS Ann. 343. 334; C. 1906. I. 542). — Es wurde ein Pinen (Kp_{16} .

50°. $\alpha_D^{10} = +9^\circ$, $l = 10$ mm) in CCl_4 -Lsg. ozonisiert. Unter lebhafter Absorption schied sich ein festes, weißes Ozonid, bisweilen statt dessen eine dickflüssige, farblose Schicht ab. Aus dem Filtrat des festen Ozonids wurde durch Eindunsten im Vakuum ein dickflüssiges, farbloses Öl gewonnen, das sich als ein von obigem verschiedenes Ozonid erwies. Aus Hexan schied sich das gesamte Ozonid als Gallerte ab, welche sich durch Ä. in die feste und die ölige Form zerlegen ließ. — Das feste *Pinenozonid* (*Pinenperozonid*) entstand in CCl_4 -Lsg. bis zu 10%, in Hexan bis zu 20%. Es besteht aus elastischen Klümpchen von undeutlich krystallinischem Gefüge, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl., geht beim Stehen teilweise in das flüssige Ozonid über, verpufft beim Erhitzen, zers. sich beim Kochen mit W. unter B. von H_2O_2 . Sein Zersetzungspunkt liegt zwischen 80—85°. Es besitzt keine normale Zus.; seine Analysenwerte nähern sich mehr der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ als $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ähnliches wurde von den Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2847; C. 1906. II. 1422) beim Ozonisieren des Cyclohexens beobachtet. Bei der Spaltung des Ozonids mit W. wurde Pinonsäure erhalten, die durch ihren Kp. u. ihr Semicarbazon identifiziert wurde.



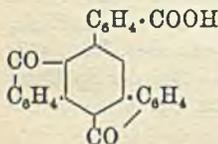
Das feste Ozonid ist demnach ein Prod. des normalen Pinens. Der Vers. zeigt ferner, daß entgegen der früheren Annahme eine Aufspaltung des bicyclischen Systems beim Ozonisieren des Pinens nicht eintritt.

Das ölige *Pinenozonid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, wird als Hauptprod. (ca. 80—90%) bei der Einw. von Ozon auf Terpentinöl erhalten u. von dem festen Ozonid durch Lösen in CCl_4 oder Ä. getrennt; es ist zum Unterschied von dem festen Ozonid in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ll., nur in Hexan wl. und zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Ozonide; $[\alpha]_D^{20} = +11^\circ 40'$ in 52,45%ig. Chlf.-Lsg. — Bei der Spaltung — Kochen mit W., Erhitzen mit Kalilauge, Dest. im Vakuum — entsteht als einziges bisher faßbares Prod. die ölige, optisch-aktive *Pinonsäure*; Kp. 178—180°, $[\alpha]_D^{22} = 12^\circ 56'$ II. in 5,34%ig. Chlf.-Lsg. — *Semicarbazon der Pinonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$. Krystalle aus A., F. 203—204°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 38—42. 18/1. 1908. [18/12. 1907.] Kiel. Chem. Lab. der Univ.)
SCHMIDT.

G. Errera, *Über die Struktur der Phenyltribenzoesäure*. MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1908; C. 1906. II. 344) wies vor einiger Zeit nach, daß die von LANSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2478; C. 99. II. 768), sowie von MANTHEY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3083; C. 1900. II. 1237) aus der Phenylpropionsäure erhaltene S. bereits von ihm dargestellt und als *Phenyl-naphthalindicarbonsäure* charakterisiert worden sei, und daß die S. mit der Phenyltribenzoesäure von GABRIEL und MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1008) nichts zu tun habe. Ob aber die von diesen Forschern aufgestellte Formel $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_3$ oder die von LANSE (l. c.) angenommene $\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{COOH})_3$ die richtige ist, ist bisher nicht entschieden. Vf. hat jedoch bei Unterss. über die Konstitution des Phthalacens auch die der Phenyltribenzoesäure festgestellt u. die Formel von GABRIEL u. MICHAEL bestätigt.

Experimenteller Teil. *Phenyltribenzoesäure* (*s-Triphenylbenzol-2',2'',2'''-tricarbonsäure*), $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Darst. aus 10 g Tribenzoylenbenzol, 100 g KOH u. 40 g

W. (Ausbeute 9 g). Krystalle (aus A. oder Essigsäure, dann noch 1 Mol. Essigsäure enthaltend). Liefert beim Kochen mit alkoh. 10%ig. H_2SO_4 den entsprechenden *Triäthylester*, $C_3H_5(C_6H_4CO_2C_2H_5)_3$, gummiartige, schwach gefärbte M., die auch nach anderer Methode (Einw. von C_2H_5J auf das Ag-Salz) nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Schon diese leichte Esterifizierbarkeit spricht für die angenommene Formel; eine *Triphenyltrimesinsäure*, $C_6(C_6H_5)_3(COOH)_3$, wie sie LANSEK (l. c.) annimmt, dürfte kaum durch A. bei Ggw. von H_2SO_4 esterifiziert werden. Beim Erhitzen der Phenyltribenzoesäure in viel konz. H_2SO_4 bis zur völligen Lsg. und Fällen mit W. entsteht neben *Tribenzoylbenzol* und einer anscheinend isomeren Säure (s. u.) die *3,4,5,6-Dibenzoylbenzol-1-phenyl-2'-carbonsäure*, $C_{37}H_{14}O_4$, der nebenstehenden Formel. Gelbe nadelförmige Krystalle (aus A.), die noch 1 Mol. A. enthalten; F. der getrockneten S. 349—350°, wl. in A., ll. in Basen mit gelbbrauner Farbe. Geht beim Erhitzen mit H_2SO_4 , ein Beweis für die Konstitution der S., in *Tribenzoylbenzol* über. *Äthylester* der S. $C_{26}H_{18}O_2CO_2C_2H_5$, goldgelbe Nadeln, F. 253°, wl. in A. u. Bzl., l. in Xylol. Die in den Mutterlaugen sich findende



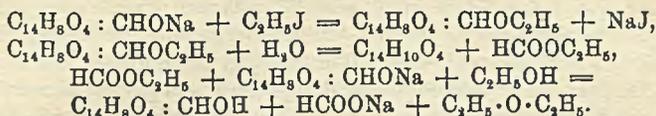
Säure $C_{37}H_{14}O_4$, die mit H_2SO_4 ebenfalls Tribenzoylbenzol gibt, krystallisiert in hellgelben, alkoholfreien Blättchen, F. gegen 321°. (Gaz. chim. ital. 37. II. 618—23. 31/12. [Juli.] 1907. Messina. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Arthur Michael und John E. Bucher, *Zur Frage über die Feststellung der Konstitution der Phenyl-naphthalindicarbonsäure*. Herrn HANS STOBBE zur Antwort. Bezugnehmend auf die Arbeit von STOBBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3372; C. 1907. II. 903) suchen Vff. nachzuweisen, daß die Einwendungen STOBBE'S — ihre frühere Arbeit (Amer. Chem. Journ. 20. 89; C. 98. I. 731) betreffend — weder in bezug auf die Versuchsergebnisse, noch auf die daraus gezogenen Schlüsse begründet sind. Unter anderem erwähnen die Vff., daß sie bei der Oxydation von 1 Tl. *1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid* mit 5 Tln. $KMnO_4$ stets die *Diphenyltetracarbonsäure* erhalten haben. Das bereits früher (l. c.) beschriebene Nebenprod. besteht nach einer Unters. von BUCHER zum größten Teil aus einem Gemisch der isomeren *1-Phenylphenyl-o-glyoxy-3,5,6-tricarbonsäure* und *1-Phenylphenyl-m-glyoxy-2,5,6-tricarbonsäure*; gleichzeitig entsteht stets etwas *o-Benzoylbenzoesäure*, deren B. STOBBE übersehen hat. STOBBE hat seine Verss. nicht nach den von den Vff. gemachten Angaben ausgeführt.

Durch Erhitzen obigen Anhydrids mit H_2O -haltiger Essigsäure u. Zn erhielten Vff. neben einem sauren auch ein neutrales, krystallisiertes Prod., das sich als das dem Anhydrid entsprechende *Lacton*, $C_{18}H_{12}O_4$, erwies. Mol.-Gew.-Bestat. in Aceton bewiesen die Formel. Es ist in k. Na_2CO_3 -Lsg. unl., wird aber von h. $NaOH$ unter Salzbildung gel.; Zusatz von Mineralsäure fällt wahrscheinlich die dem Lacton entsprechende Hydroxysäure, da die Fällung erst beim Stehen wieder in Carbonatlsg. unl. wird. Auch bei diesem Versuch hat STOBBE, der das oben erwähnte Lacton nicht zu isolieren vermochte, die von den Vff. erwähnten Bedingungen nicht eingehalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 70—73. 18/1. 1908. [25/11. 1907.]) VOLLAND.

K. Gorter, *Die Baptisiagluco-side. Über das Pseudobaptisin*. (4. Mitteilung.) (Forts. von Arch. der Pharm. 244. 401; C. 1907. I. 47.) Durch Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid geht das *Pseudobaptigenin* in ein *Monobenzoylderivat*, $C_{15}H_8O_6$ (C_7H_5O), weiße Nadelchen aus Essigsäureanhydrid, F. 216°, so gut wie unl. in sd. A., über, wodurch die Monohydroxynatur des Pseudobaptigenins endgültig festgelegt ist. — Wird Pseudobaptigeninnatrium mit etwas Jodäthyl u. absol. A. 4 Stdn. auf 150—160° erhitzt, so verwandelt es sich zur Hälfte unter Abspaltung von

Ameisensäure in das Pseudobaptigin, $C_{14}H_{10}O_4$. Die OH-Gruppe des Pseudobaptigenins ist also im Mol. als Oxymethylengruppe vorhanden; die Umwandlung in Pseudobaptigin vollzieht sich im folgenden Sinne:



Erhitzen des Pseudobaptigeninnatriums mit A. ohne Zusatz von Jodäthyl führt nicht zur B. von Pseudobaptigin. Das Pseudobaptigin wird von dem regenerierten Pseudobaptigenin durch Chlf. getrennt; farblose Plättchen aus Aceton, Nadeln aus h. A., F. 172°, ll. in h. Bzl. und Essigester, wird in Acetonlag. durch $FeCl_3$ nicht gefärbt, bildet keine Acetyl- oder Benzoylverb., enthält also keine OH-Gruppe mehr.

Durch sd. alkoh. Ka'ilauge wird das Pseudobaptigin quantitativ in Ameisensäure und Methylbaptigenetin, $C_{13}H_{12}O_4$, weiße, an Coffein erinnernde Nadeln aus A., F. 129—129,5°, sl. in Aceton, gespalten. Die Acetonlag. des Methylbaptigenetins wird durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt; durch Zusammenschmelzen mit etwas $ZnCl_2$ erhält man eine braune M., die sich in A. mit braunroter Farbe und grüner Fluorescenz löst. Bei der Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid und Na-Acetat liefert das vom Vf. bereits früher bei der Alkalisaltung des Pseudobaptigenins erhaltene Methylbaptigenetin ein nicht scharf zu trennendes Gemisch von Monoacetylanhydromethylbaptigenetin, rechteckige Krystalle, F. 143°, mit 10% Triacetylmethylbaptigenetin, rautenförmige Krystalle, F. 123°; das Methylbaptigenetin enthält also 3 OH-Gruppen, von denen sich 2 in der 1,4-Stellung befinden dürften. Das Baptigenetin wird demnach die Formel $C_{12}H_8(OH)_4$, das Methylbaptigenetin die Formel $CH_3O \cdot C_{13}H_8(OH)_3$ besitzen u. das Pseudobaptigin als Formylanhydromethylbaptigenetin aufzufassen sein.

Während sich im Mol. des Methylbaptigenetins nach ZEISEL eine Methoxylgruppe ziemlich glatt (71% der Theorie) nachweisen läßt, liefert das Pseudobaptigenin bei der gleichen Behandlung nur 18% Jodmethyl. Wahrscheinlich enthält das Pseudobaptigenin die Gruppierung $-O \cdot CH : CHOH$ u. die B. des Baptigenetins aus dem Pseudobaptigenin vollzieht sich im Sinne der Gleichung:

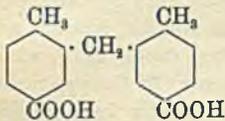


In der Tat gelang es, die B. von Methylalkohol bei dieser Rk. nachzuweisen. — Eine Überführung des Methylbaptigenetins in Baptigenetin gelang bisher nicht; bei zweistündigem Erhitzen von Methylbaptigenetin mit 5%ig. HCl auf 200° wurde etwas Brenzcatechin erhalten. (Arch. der Pharm. 245. 561—72. 16/12. [Sept.] 1907. Buitenzorg, Java.) DÜSTERBEHN.

H. Hérissey, Gewinnung von Prulaurasin durch Einwirkung eines löslichen Fermentes auf Isoamygdalin. (Arch. der Pharm. 245. 638—40. 16/12. 1907. — C. 1907. II. 1340.) DÜSTERBEHN.

Franz Herrmann, Zur Kenntnis des Rottlerins. (Vgl. THOMS, Arch. der Pharm. 245. 154; C. 1907. I. 1800.) Vf. stellte zunächst im Gegensatz zu den Angaben PERKINS fest, daß in dem Kamalin des Handels nur ein einziger Körper, das Rottlerin, vorliegt, und daß das Isorottlerin mit dem Rottlerin identisch ist. Das Kamalin löst sich bei lange genug fortgesetzter Extraktion sowohl in CS_2 , wie auch in Chlf. völlig auf. Die Elementaranalyse des aus Chlf. u. Toluol umkrystallisierten Rottlerins, hellgelbe, prismatische Säulen, F. 199—200°, führte sodann zu einer Bestätigung der von PERKIN aufgestellten empirischen Formel $C_{33}H_{30}O_9$. — Wurde

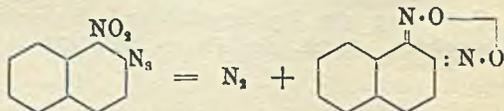
eine Lsg. von 10 g Rottlerin in ca. 800 ccm 5%ig. Natronlauge allmählich mit 400 ccm 3%ig. H_2O_2 versetzt und das Gemisch langsam auf 75° erhitzt, so trat Spaltung unter B. von Zimtsäure u. Benzoesäure ein. Erhitzen von 10 g Rottlerin mit einer Lsg. von 100 g KOH in 50 ccm W. während 45 Minuten auf $150-160^\circ$ führte zum *Methylphloroglucin*, F. 203—209°. Bei 5 Minuten langem Kochen von Rottlerin mit 2 Tln. Zinkstaub und 5 Tln. 15%ig. Natronlauge wurden *Dimethylphloroglucin*, F. 161°, Methylphloroglucin, Essigsäure u. ein gelber, harzartiger Körper erhalten. Dieses Harz lieferte, als es, in 3%ig. Natronlauge gel., 5—6 Stdn. lang mit der 40-fachen Menge 10%ig. H_2O_2 auf höchstens 70° erhitzt wurde, eine zwei-



basische Säure von der Zus. $C_{17}H_{16}O_4$ und wahrscheinlich nebenstehender Konstitution, farblose Nadeln aus verd. A., F. 184° , sublimiert unzersetzt, sll. in Ä., A., Bzl., Chlf., Essigester, swl. in h. W., beständig in der Kälte gegen $KMnO_4$. $C_{17}H_{14}O_4Ag_2$. Die S. war gegen starke HNO_3 ziemlich beständig; durch rauchende HNO_3 wurde sie in ein *Dinitro-*

derivat, $C_{17}H_{14}O_4(NO_2)_2$, farblose, rhombische Täfelchen aus A., F. 284° , l. in h. Aceton und h. A., verwandelt, welches bei der Reduktion ein Amin in schön ausgebildeten, wetzsteinförmigen Krystallen lieferte. Durch Einw. von 12 Atomen Br auf 1 Mol. der S. in Eg.-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur entstand ein *Dibromderivat*, $C_{17}H_{14}O_4Br_2$, sternförmige Krystalle aus verd. A., F. $172-173^\circ$. Die Verss., durch Abspaltung von CO_2 aus der S. zu einem KW-stoff zu gelangen, konnten wegen Mangel an Material nicht zu Ende geführt werden. Durch Esterifizierung mittels absol. A. und HCl-Gas wurde ein aus verd. A. in Nadeln krystallisierender *Äthylester*, F. 115° , ll. in Bzl. und A., erhalten. (Arch. der Pharm. 245. 572—85. 16/12. 1907. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Martin Onslow Forster und Hans Eduard Fierz, *Aromatische Azoinide*. Teil III. *Die Naphthylazoimide und ihre Nitroderivate* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 91. 1350; C. 1907. II. 1246). α - u. β -Naphthylazoimid sind gegen alkoh. KOH beständig, während das Verhalten ihrer Nitroderivate von der Stellung der NO_2 -Gruppe zur N_2 -Gruppe abhängt. NOELTING, GRANDMOUGIN u. MICHEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3328) haben bereits für die Nitrophenylazoimide nachgewiesen, daß ein NO_2 - in m-Stellung ohne Einfluß ist. Bei den Naphthalinderivaten ermöglicht eine homonucleare Nitrogruppe in o- oder p-Stellung die Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure durch alkoh. KOH, dagegen scheinen die heteronuclearen Verbb. beständig zu sein. So geben 2-Nitro- und 4-Nitro-1-naphthylazoimid N_2H ab, letzteres zerfällt quantitativ in 4-Nitro-1-naphthol und N_2H ; 1-Nitro-2-naphthylazoimid gibt unter günstigen Bedingungen ebenfalls N_2H ab, wird aber schon beim Erwärmen in A. oder Eg. unter Abgabe von 2N in das Peroxyd des β -Naphthachinondioxims übergeführt:



Analoge Verbb. sind bereits früher als o-Dinitroverbb. (vgl. DROST, LIEBIGS Ann. 313. 299; C. 1901. I. 106) beschrieben worden; da aber ein Nachweis für die Nitrosogruppe nicht geliefert werden kann, so sind sie wohl besser in Analogie mit den Peroxyden des Benzil- und Campherchinondioxims zu setzen.

Experimentelles. α -Naphthylazoimid, $C_{10}H_7N_3$, gewinnt man nach NOELTING u. MICHEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 86), wenn man 30 g α -Naphthylamin, in 180 ccm Eg. + 80 ccm konz. H_2SO_4 gelöst, mit 15 g $NaNO_2$ diazotiert, nach

10 Min. 5 g Harnstoff und dann 15 g Natriumazid in 50 ccm W. hinzugefügt; nach mehreren Stunden extrahiert man das Öl mit Ä. und destilliert den Rückstand der äth. Lsg. 4 Stdn. mit Wasserdampf; das Destillat wird mit Ä. ausgezogen, die äth. Lsg. zweimal mit konz. HCl und dann mit 20%ig. KOH gewaschen und nach dem Trocknen eingedampft; es hinterbleibt ein gelbliches Öl, das zu Prismen, F. 12°, erstarrt; ll. in A., Ä., Aceton; es ist auch bei 2 mm nicht unzers. flüchtig u. zers. bei 110°; konz. H₂SO₄ zers. unter lebhafter N-Entw.; alkoh. KOH ist auch bei langem Kochen ohne Einfluß; läßt sich leicht zu 4-Nitro-1-naphthylazoimid nitrieren. — 2-Nitro-1-naphthylazoimid, C₁₀H₈O₂N₄, aus 2-Nitro-1-naphthylamin [Darst. nach LELLMANN, REMY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 893, unter Verwendung von HNO₃ (D. 1,42) und Harnstoff] analog dargestellt, bildet gelbe Nadeln aus verd. Aceton, F. 103—104° (unter langsamer Zers.), ll. in Aceton, A., Bzl., wl. in PAe.; ist beim Kochen in Lsgg. beständig, geht aber bei 150° in β-Naphthachinondioximperoxyd, C₁₀H₈O₂N₂, farblose Nadeln aus verd. A., F. 127°, über (vgl. v. ILINSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 349); bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH entstehen N₂H (in ca. 50% Ausbeute) u. 2-Nitro-1-naphthol. — 4-Nitro-1-naphthylazoimid, C₁₀H₆O₂N₄, aus dem 4-Nitro-1-naphthyl diazoniumsalz und Natriumazid oder aus 5 g α-Naphthylazoimid und 30 ccm HNO₃ (D. 1,42), gelbe Nadeln aus A., F. 99°, swl. in k. A. u. Methylalkohol, Bzl., h. PAe.; zerfällt bei der Hydrolyse quantitativ in N₂H u. 4-Nitro-1-naphthol. — 5-Nitro-1-naphthylazoimid, C₁₀H₆O₂N₄, gelbe Nadeln aus A., F. 121°, bei 130° völlige Zers.; bei der Hydrolyse tritt Zers. ein ohne B. von N₂H. — 8-Nitro-1-naphthylazoimid, C₁₀H₆O₂N₄, farblose Prismen aus Aceton, F. 130—131° (Zers.), sehr lichtempfindlich; wird beim Kochen mit alkoh. KOH völlig zers.

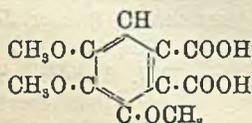
β-Naphthylazoimid, C₁₀H₇N₃, aus β-Naphthyl diazoniumsalz u. Natriumazid wie die α-Verb., Nadeln, F. 33°, ll. in organischen Mitteln, weniger in A. und Methylalkohol, swl. in sd. W.; 66%ig. H₂SO₄ spaltet 2 N ab; alkoh. KOH spaltet kein N₂H ab. — 1-Nitro-2-naphthylazoimid, C₁₀H₈O₂N₄, aus β-Naphthylazoimid beim Nitrieren mit HNO₃ (D. 1,42) oder aus 1-Nitro-2-naphthylamin, gelbliche Nadeln aus Aceton, F. 116—117° (unter lebhafter Gasentw.); alkoh. Schwefelammonium reduziert quantitativ zu 1-Nitro-2-naphthylamin; 80%ig. H₂SO₄ spaltet 2 N ab; zerfällt beim Erwärmen der Lsg. in Eg. auf über 50° in Stickstoff und β-Naphthachinondioximperoxyd; beim Kochen mit 4%ig. methylalkoh. KOH entsteht neben dem Peroxyd N₂H (30% der Theorie). — 5-Nitro-2-naphthylazoimid, C₁₀H₆O₂N₄, bräunlichgelbe Nadeln aus Aceton, F. 133,5°, ll. in h. A. und Methylalkohol, in Essigester, Eg. — 8-Nitro-2-naphthylazoimid, C₁₀H₆O₂N₄, gelbe Prismen aus verd. Aceton, F. 108°.

Darst. substituierter Azoimide nach NOELTING u. MICHEL. s. Tribromphenylazoimid, C₆H₃Br₃N₃, farblose Nadeln aus A., F. 72°. Die von SILBERSTEIN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 27. 113) als s. Tribromphenylazoimid beschriebene Verb. ist wahrscheinlich nicht mit dieser identisch, welche lichtempfindlich u. nicht mit Wasserdampf flüchtig ist. — m-Bistriazobenzol, C₆H₄N₆ = C₆H₄(N₃)₂, wird aus 6 g m-Phenylendiaminchlorhydrat, in 50 ccm 50%ig. H₂SO₄ gel., 4 g Natriumazid, 6 g Natriumnitrit und noch einmal 4 g Natriumazid dargestellt; man extrahiert mit Ä. und destilliert den Rückstand der äth. Lsg. zweimal mit Wasserdampf; gelbliche Nadeln, F. 5°; ist viel weniger explosiv als die p-Verb. (SILBERRAD, SMART, Journ. Chem. Soc. London 89. 170; C. 1906. I. 1338). (Proceedings Chem. Soc. 23. 258. 3/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1942—53. Dez. 1907. London. South Kensington, S. W. Royal College of Science.) FRANZ.

K. Feist, Beiträge zur Kenntnis der Alkaloide und Bitterstoffe der Columbo-wurzel. (Vgl. Apoth.-Ztg. 22. 823; C. 1907. II. 1424 u. GÜNZEL, Arch. der Pharm. 244. 257; C. 1906. II. 1439.) 1. Columbamin und seine Salze. Die gelb-

braunen Säulen des Chlorids, $C_{21}H_{23}O_5NCl$, enthalten 4,5 Mol. Krystallwasser. Au-Salz, Nadeln aus viel A., F. 220° unter Zers. $(C_{21}H_{21}O_5NCl)_2PtCl_4$, F. 238° unter Zers. Nitrat, $C_{21}H_{23}O_5N \cdot NO_3 + 2,5H_2O$, durch Umsetzen des Jodids mit $AgNO_3$ in Ggw. einer Spur HNO_3 und Schütteln mit Kieselgur, citronengelbe Nadeln, F. 232° unter Emporschnellen, zll. in A. und W. — Bei der Reduktion des *Columbaminjodids* zum Tetrahydrocolumbamin mittels Zn, Essigsäure und verd. H_2SO_4 , wird viel Tetrahydrocolumbaminjodid gebildet, welches weder durch wss., noch durch alkoh. NH_3 zerlegt wird. Man reduziert daher besser das Columbaminnitrat, welches quantitative Ausbeuten liefert. — *Tetrahydrocolumbamin*, $C_{21}H_{25}O_5N$, F. 144°. Sulfat, weiße Nadeln, zwl. in k. W. Die Spaltung des Tetrahydrocolumbamins in 2 optisch-aktive Komponenten, analog dem Tetrahydroberberin, gelang bisher nicht. — Der Nachweis der OH-Gruppe im Columbamin ist am besten durch Methylierung, weniger gut durch Benzoylierung oder Acetylierung zu führen. Durch Einw. von CH_3J auf Columbaminjodid in Ggw. von methylalkoh. Kalilauge entsteht das Jodid des *Columbaminmethyläthers*, $C_{22}H_{24}O_5NJ$, derbe, rotgelbe, prismatische, anscheinend Krystallholzgeist enthaltende Krystalle, F. 238–240° unter Zers., swl. in allen Lösungsmitteln, unl. in Alkalien. Nitrat, hellgelbe Prismen, F. 236° unter Zers. Wird die Methylierung des Columbaminjodids durch Dimethylsulfat und Natronlauge ausgeführt, so entsteht ein Sulfat des Columbaminmethyläthers. — Unter dem Einfluß von nascerendem H geht der Columbaminmethyläther ebenso wie das Columbamin in eine farblose Hydroverbindung, den *Tetrahydrocolumbaminmethyläther*, derbe Prismen aus A., F. 148°, über. — Versetzt man eine konz. Lsg. von Columbaminsulfat oder -nitrat mit konz. Kalilauge, so fällt, wie beim Dehydrocorybulbin, ein *Phenolbetain des Columbamins* aus; violett-schwarze Prismen aus A., die bei 190° zu schm. beginnen und sich bei höherer Temperatur zers. — Löst man das Sulfat des Columbaminmethyläthers in wenig W., setzt 50%ig. Kalilauge in großem Überschuß hinzu und schüttelt sofort mit Ä. aus, so erhält man wie beim Berberin die ψ -Form des *Columbaminmethyläthers* als hellgelbe Prismen, die bei 136° unter Emporschnellen schm. — *Chloroformverb. des Columbaminmethyläthers*, $C_{23}H_{24}O_5N \cdot CCl_3$, durch Schütteln einer konz. wss. Lsg. von 1 g des Sulfats oder Nitrats mit 6 ccm Chlf. und 4 ccm 30%ig. Natronlauge, hellgraue Kryställchen aus Chlf. + A., F. 182°. — *Acetonverb. des Columbaminmethyläthers*, graugelbes, feinkrystallinisches Pulver, erhalten wie die Chloroformverb. — Bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ in k., verd. Pottaschelsg. liefert der Columbaminmethyläther *Corydaldin*, monokline Krystalle, F. 172°, eine geringe Menge einer in W. l. N-haltigen S., farblose Prismen, F. 200–202° unter Zers., Chlorhydrat, derbe, farblose Nadeln, F. 208° unter Zers., Au-Salz, swl., hellgelbe Nadeln, F. 188° unter Zers., in der eine Pyridindicarbonsäure vorliegen könnte, sowie eine in W. unl., N-freie S., derbe, fast farblose Nadeln aus A., F. 202°, in der Vf. einen Trimethyläther der Pyrogalloldicarbonsäure vermutet.

Um die Konstitution der letztgenannten S. sicher zu stellen, hat Vf. zunächst die *Gallocarbonsäure* nach den Angaben von BRUNNER dargestellt, indem er 10 g bei 100° getrocknete Gallussäure, 20 g möglichst wasserfreies Glycerin und 40 g K_2CO_3 in einem Kolben im Ölbade 5 Stdn. auf 170–180° erhitze und gleichzeitig auf die Oberfläche der M. einen trocknen CO_2 -Strom leitete. Die Methylierung dieser S. gelang nach vielen vergeblichen Verss. mit Hilfe von Diazomethan; der so gewonnene *Gallocarbonsäuretrimethyläther*



von nebenstehender Konstitution schied sich aus A. in farblosen, anscheinend rhombischen Täfelchen vom F. 195° ab, die mit den Nadeln der durch Oxydation des Columbaminmethyläthers erhaltenen S. nicht identisch waren.

2. Jateorrhizin u. seine Salze. Das Jodid des *Jateorrhizins*, $C_{20}H_{20}O_6NJ \cdot H_2O$, rotgelbe Nadeln, F. 208—210° unter Emporschnellen, wurde aus dem mit KJ gefällten Alkaloidgemisch als der am leichtesten l. Bestandteil durch Extrahieren mit A. gewonnen. Durch Alkalien kann die freie Base nicht abgeschieden werden; sie löst sich in der alkal. Fl. mit dunkelbrauner Farbe u. geht aus dieser Lsg. nicht in Ä. über. Chlorid, $C_{20}H_{20}O_6NCl$, hellgelbe Nadeln + $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser aus W., F. 206° unter Emporschnellen, kupferbraune Nadeln + 1 Mol. Krystallwasser aus A., F. ebenfalls bei 206°; bei längerem Trocknen bei 100° scheint sich das Chlorid zu verändern. Sulfat, derbe, braungelbe Prismen aus W. Nitrat, goldgelbe Nadeln, F. 225° unter Zers. — Unter dem Einfluß von naszierendem H geht das Jateorrhizin, wie das Columbamin, in eine Hydroverb., das *Tetrahydrojateorrhizin*, $C_{20}H_{28}O_6N$, farblose, derbe Nadeln aus A., F. 206°, über. — Das Jateorrhizin enthält 3 Methoxyl- und 2OH-Gruppen; durch Methylierung des Jodids entsteht das Jodid des Jateorrhizindimethyläthers, welches mit dem Jodid des Columbaminmethyläthers völlig identisch ist. Das Columbamin ist also der Methyläther des Jateorrhizins.

3. Palmatin und seine Salze. Beim Auflösen des Jodidgemisches in verd. Natronlauge bleibt das *Palmatinjodid*, $C_{31}H_{42}O_6NJ$, gelbe Nadeln aus h. W., F. 238 bis 240° unter Zers., ungel. zurück. Nitrat, $C_{31}H_{42}O_6N \cdot NO_3 \cdot 1,5H_2O$, citronengelbe Nadeln, F. 238—240° unter Emporschnellen. — *Tetrahydropalmatin*, $C_{31}H_{46}O_6N$, aus dem Palmatinnitrat unter dem Einfluß von naszierendem H, farblose Blättchen aus A., F. 145°. $C_{21}H_{26}O_6N \cdot HAuCl_4$, zimtbraune Kryställchen.

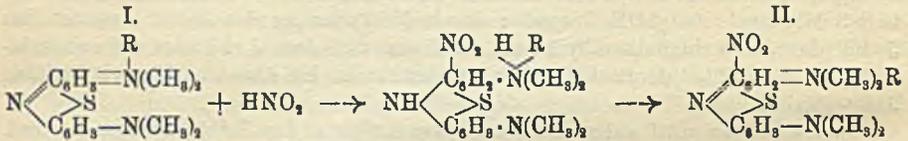
4. Bitterstoffe. Das sich aus dem dünnen alkoh. Extrakt der Columbo- wurzel abscheidende Colubaminnitrat (s. u.) ist stets von einem Bitterstoff begleitet, von dem es durch Behandeln mit Bzl. getrennt werden kann. Dieser sog. *Bitterstoff II.* ist im Gegensatz zum *Columbin*, dem anderen Bitterstoff der Columbo- wurzel, in den meisten Lösungsmitteln fast unl. und bildet derbe Prismen vom F. 246° unter Emporschnellen. Eine Best. des Mol.-Gew. lieferte keine sicheren Resultate. Beide Bitterstoffe lassen sich titrieren, besitzen also anscheinend Lacton- charakter. Die von BÖDEKER und HILGER beschriebene *Columbosäure* konnte Vf. nicht auffinden; dieselbe dürfte in der Wurzel nicht vorgebildet, sondern erst während der Verarbeitung derselben entstanden sein. Einen der Columbosäure ähnlichen Körper erhält man durch Erhitzen von Columbin mit HCl. Erhitzt man Columbin zum Schmelzen (182°), so findet lebhaftes Gasentw. statt; löst man die Schmelze in A., so scheiden sich gut ausgebildete Krystalle vom F. 237° unter Zers. ab.

5. Verbindungsformen der Alkaloide und Bitterstoffe. Aus einem alkoh., zum dünnen Sirup eingeeengten Extrakt schieden sich krystallinische MM. ab, die aus A. + Ä., zum Teil in derben, orangeroten Prismen, zum Teil in gelben, warzenförmigen Drusen krystallisierten. Bei näherer Unters. erwiesen sich die orangeroten Prismen als das Chlorid des Jateorrhizins, welches im Gegensatz zum synthetischen Chlorid nahezu 2 Mol. Krystallwasser enthielt, die gelben, warzenförmigen Drusen als ein zusammenkrystallisiertes Gemisch von Columbaminnitrat und Bitterstoff II. (Arch. der Pharm. 245. 586—637. 16/12. [18/10.] 1907. Breslau. Pharm. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

R. Gnehm, *Beiträge zur Kenntnis der Thiazine*. Zum weiteren Studium der Beziehungen zwischen Thiazinen und gewissen blauen Schwefelfarbstoffen (vgl. GNEHM mit KAUFLEDER, WALDER, SCHRÖTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1016. 1020; Journ. f. prakt. Ch. [2] 73. 1; C. 1906. I. 838. 1359. 1361) suchte der Vf. amino- substituierte Thiazine zu erlangen, diese in Halogensubstitutionsprodd. u. in Mercaptane, resp. Disulfide überzuführen und letztere mit den Schwefelfarbstoffen zu

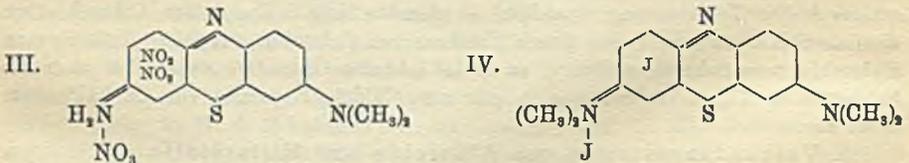
vergleichen. Er ließ zu diesem Zweck nitrierte Thiazine herstellen, von denen ein Repräsentant im *Methylengrün* vorliegt. Dieses wurde seit jeher als Nitromethylenblau aufgefaßt, obwohl Beweise dafür nicht veröffentlicht sind.

I. Über Derivate des Methyleneblaus. (Bearbeitet mit E. Walder.) Nach den Analysen reiner Salze und nach der mit dem Bromhydrat ausgeführten quantitativen Reduktion entsteht bei Einw. von HNO_3 auf Methyleneblau wirklich eine Nitro- und nicht eine andere Verb., z. B. ein Nitrosokörper. Entweder wird dabei die zunächst eintretende Nitrosogruppe durch die (stets überschüssige) HNO_3 zur Nitrogruppe oxydiert oder es kann sich die HNO_3 ähnlich der HCl an den Chinonring anlagern, wodurch ein Nitroleukokörper entstände, der sofort zum *Nitromethylenblau* oxydiert würde:



Welches Isomere entsteht, konnte nicht entschieden werden. — Bei energischer Einw. von HNO_3 auf Methyleneblau entsteht wie beim Äthylenblau (s. unten) ein Farbstoff, dessen Analysen auf *Dinitrodimeethylthionnitrat* (III.) stimmen. Die B. erfolgt viel schwieriger als die des Homologen und ist durch gleichzeitige Nitrierung und Oxydation (mit Abspaltung der Methylgruppe) zu erklären. Mit konz. HCl schlägt wie bei Thionderivaten die Farbe in Grün um. Demnach müssen 2 zur Salzbildung befähigte NH_2 -Gruppen vorhanden sein. Mit Zink u. Essigsäure entsteht daraus zunächst ein blaugrüner Farbstoff, der weiter in seinen Leukokörper übergeht, aus diesem wieder gewonnen werden kann und wahrscheinlich ein *acetyliertes Diaminodimeethylthionin* vorstellt.

Methylengrün geht durch Reduktion in blaues Aminomethyleneblau u. dann in Aminoleukomethyleneblau über, das sich durch Oxydation in *Aminomethyleneblau* zurückverwandeln läßt. Dessen Diazolsg. gibt mit KJ ein *Jodmethyleneblau* (IV.) und



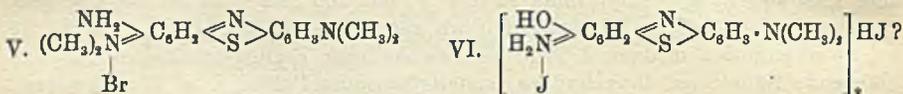
kuppelt mit β -Naphthol u. ammoniakalischer R-Salzlsg. Der Vers., NH_2 durch Br zu ersetzen, ergab ein negatives Resultat. Bei der Einw. von Kaliumxanthogenat, von alkoh. K_2S und von Cupronatriumthiosulfat auf die Diazoverb. entstanden Prodd., denen die typischen Schwefelfarbstoffeigenschaften mangelten. Bei den meisten dieser Rkk. bildet sich vermutlich das Phenol; doch führte das Umkochen der Diazolsg. zu einem Körper, dessen Analyse ein Atomverhältnis $\text{N}:\text{S}:\text{J} = 3:1:1,5$ ergibt; möglicherweise können durch längeres Erwärmen in ziemlich stark saurer Lsg. Methylgruppen abgespalten werden. — Analoge Substitutionsprodd. sind am *Tetraäthylthionin* untersucht worden. Das Tetraäthylderivat ist bedeutend leichter substituierbar als das Methylderivat; es bedarf hier besonderer Vorsichtsmaßregeln, um die Rk. auf der Stufe des Mononitroderivates festzuhalten. Durch direkte Einw. von Br auf *Äthylenblau* entsteht ziemlich glatt das Monobromderivat, während aus dem Methyleneblau wohl Prodd. erhalten wurden, die kernbromiert waren und stets die gleiche Zus. zeigten, nie aber das Verhältnis $\text{Br}_2:\text{S}$

aufwiesen, sondern N:Br:S = 3:1,4:1. Bromiert man bei höherer Temperatur, so machen sich Oxydationswirkungen geltend.

Experimenteller Teil. *Methylengrün*. Entsteht, wenn man in eine mit HNO_3 oder H_2SO_4 angesäuerte, 2%ig. Methylenblauslg. N_2O_3 oder NO_2 einleitet (bei NO_2 kann der Säurezusatz unterbleiben) oder im Laufe eines Tages, wenn man Methylenblau in methyl- oder äthylalkoh. Lsg. mit HNO_3 ansäuert und die gleiche Menge Amylnitrit zusetzt, oder in essigsaurer Lsg. mit HNO_3 von 36°Bé. bei 80 bis 82° oder bei Nitrierung in schwefelsaurer Lsg. Zur Darst. versetzen die Vff. eine Lsg. von 20 g Methylenblau in 1 l W. mit 200 ccm einer NaNO_2 -Lsg. (entsprechend 37 g NaNO_2), kühlen auf 0° ab und lassen 200 ccm HNO_3 von 36°Bé. bei $5-8^\circ$ zufließen u. dann 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Bronze glänzende Nadelchen, dunkelgrünes, metallglänzendes Pulver, l. in W., schwerer l. in Methylalkohol, A., Amylalkohol, Eg., Aceton und Chlf. mit blauschichtig grüner Farbe. Charakteristisch ist der Dichroismus seiner Lagg. (grün und bordeauxrot). Während eine Lsg. von Methylenblau mit NH_3 (D. 0,91) keine Veränderung zeigt, entfärbt sich Methylengrün damit in der Kälte unter Abscheidung violettbrauner Flocken. Die Lsg. färbt sich beim Erwärmen unter teilweisem Verschwinden des Nd. violett. Sodalslg. wirkt ähnlich, nur langsamer. Entfärbt sich mit k. 10%ig. NaOH sofort unter Abscheidung violettbrauner Flocken, die sich beim Erwärmen violettrot lösen, Methylenblausgg. werden unter den gleichen Bedingungen erst nach ca. 16 Stdn. entfärbt unter B. eines braunen Nd. H_2SO_4 von 66°Bé. HNO_3 (D. 1,4) und konz. HCl bilden mit Methylengrün olivgrüne Lsgg., die auf Wasserzusatz zum Teil wieder blaugrün werden. Bei längerem Erwärmen der wss. Methylengrünsgg. geht die grüne Nuance in ein Stahlblau über (Abspaltung von Methylgruppe?). Salzsaurer SnCl_2 -Lsg. bewirkt sofortige Entfärbung. Zusatz von KJ oder HJ fällt das in W. swl., in A. wl. Jodhydrat aus (schwarzblaue Nadelchen mit violett durchscheinenden Kanten). — Chromat; in W. fast unl. — HgCl_2 -Salz; flache, durchscheinende, federförmig angeordnete Nadeln. — Nitrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}\cdot\text{HNO}_3$; Kristalle (aus 30 Tln. W. von $40-50^\circ$ + etwas HNO_3). — Bromhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}\cdot\text{HBr}$; olivgrüne, schwach metallglänzende, mkr. Prismen (aus W.).

Das Bromhydrat gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub u. Essigsäure u. dann bei der Oxydation mit FeCl_3 *Aminomethylenblau*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$ (V.); ll. in W., A., Amylalkohol, Eg., schwerer in Aceton und Chlf., unl. in Ä.; die Lsgg. sind konz. violettstichigblau, verd. reinblau und zeigen schwachrote Fluorescenz; färbt Seide und tannierte Baumwolle etwas kräftiger und violettstichiger als Methylenblau. Mit konz. H_2SO_4 geht die Farbe unter Vertiefung in Violett und dann in Olivgrün über; Verd. mit W. stellt die ursprüngliche Nuance wieder her. HNO_3 (D. 1,4) erzeugt ein Grauviolett und weiter eine dichroitische Lsg.; mit konz. HCl wird die Lsg. tiefviolett, mit 10%iger NaOH zunächst violett, dann scheidet sich unter Entfärbung ein violettbrauner Nd. aus. NH_3 wirkt ähnlich, aber langsamer. Salzsaurer SnCl_2 entfärbt sofort. HgCl_2 bewirkt bei größerer Konzentration violette Fällung. — Bromhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}\cdot\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$; olivgrüne, messingglänzende Kristalle. — Jodhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}\cdot\text{HJ} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; wl., mattolivgrüne, violettdurchscheinende Nadelchen. — Chromat, blauschwarzer Nd. — Die graustichig violette Diazolslg. ist sehr unbeständig, verliert leicht N, und die Farbe geht wegen B. von Oxymethylenblau etc. nach Blau zurück. Sie gibt mit R-Salz einen violetten, sl. Azofarbstoff, der von Seide und Wolle aus schwefelsaurem Bade aufgenommen wird und einen blauen Thiazinfarbstoff, der sich als Säurefarbstoff verhält. Der Azofarbstoff mit β -Naphthol löst sich schwer mit trübviolettblauer Farbe in W. und mit prächtig violettroter in konz. H_2SO_4 . Auch mit Dimethylanilin in essigsaurer Lsg. scheint sich ein grünblauer Azofarbstoff zu bilden. — *Jodmethylenblau*, Jodhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{JN}_3\text{S}\cdot\text{HJ}$ (IV.), braunviolette, mkr. violettdurchschimmernde Nadel-

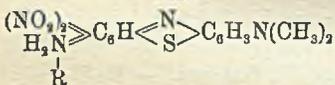
chen (aus sd. 95%igem A.); swl. in h. W., l. in h. A. und Aceton, Methylalkohol, Amylalkohol, Eg. und Chlf.; die Lsgg. sind alle von gleicher Nuance und fluorescieren schwach rot. Mit konz. H_2SO_4 und konz. HCl geht die blaue Farbe über ein graustichiges Blau in Olivgrün über; W. regeneriert die ursprüngliche Farbe, HNO_3 (D. 1,4) gibt ein Rotviolett und weiter ein Stahlblau. 10%iges NaOH gibt einen violettbraunen Nd. in rotvioletter Lsg., NH_3 wirkt ähnlich, nur bleibt die Lsg. blau. $SnCl_2$ entfärbt sofort. — $HgCl_2$ -Salz; blauviolette Flocken. — *Verb.* $C_{29}H_{19}O_2N_6J_2S_2$ (VI.); entsteht durch Verkochen der Diazolsg. aus Aminomethylen-



blau und Zusatz von KJ. Rotbraune, schlammige M., l. in W., A. und Eg. mit blauer Farbe und schwacher Fluorescenz; färbt Seide und tannierte Baumwolle etwas violettstichiger als Methylenblau. Die Farbe geht mit konz. H_2SO_4 u. konz. HCl über Graublau in Grün über. W. stellt die blaue Farbe wieder her. HNO_3 (D. 1,4) gibt ein trübes Violettblau, NH_3 einen flockigen, violetten Nd., 10%ige NaOH entfärbt vollständig. $SnCl_2$ reduziert sofort. — $HgCl_2$ -Salz; blaue Flocken.

Dinitrodimethylthionin (VII.); zur Darst. erwärmt man 20 g Methylenblau (oder auch Methylengrün) mit 100 cem Essigsäure von 50% und 150 cem HNO_3 von 36° Bé. bei 80–82°. Nitrat, $C_{14}H_{11}O_4N_6S \cdot HNO_3$; olivbraune Nadelchen. — Bromhydrat, $C_{14}H_{11}O_4N_6S \cdot HBr + 2H_2O$; flache, olivbraune Nadelchen (aus 25%iger Essigsäure + HBr). — Das Dinitrodimethylthionin ist in W. swl. mit blaurot dichroitischer Farbe ohne Fluorescenz, swl. in Methylalkohol u. A., ll. in Essigsäure mit zinnoberroter Fluorescenz, fast unl. in Amylalkohol, unl. in Chlf., wl.

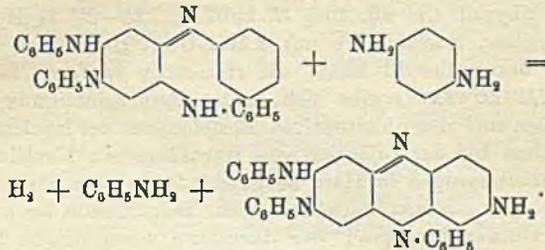
VII.



in Ä. (Base) mit gelbbrauner Farbe, in Anilin mit blutroter Farbe, die dann in Braun übergeht; l. smaragdgrün in konz. H_2SO_4 ; HNO_3 (D. 1,4) bewirkt Violett-, konz. HCl Stahlblau-, dann Grünblaufärbung; beim Verd. tritt die blutrote Farbe wieder auf. Aus der wss. Lsg. fällt durch NH_3 die braune Base aus, in der alkoh. tritt nur Braunfärbung ein. Die Base ist l. in Ä. mit brauner Farbe. Die zwei NO_2 -Gruppen setzen die Basizität stark herab; beim Umkrystallisieren aus 25%iger Essigsäure ohne Mineralsäurezusatz entstehen beträchtliche Mengen der darin unl. amorphen Base; zers. sich beim Erhitzen unter Verpuffung, desgleichen das Nitrat (bei 240°); färbt Seide und tannierte Baumwolle kräftig mit braunstichig violetter Farbe an. Das Nitrat gibt mit Eg. und Zinkstaub den in W. sl. u. sl. oxydablen, z. B. mit $FeCl_3$, Leukokörper des *Diaminodimethylthionins*. Mit KBr entsteht das amorphe Farbstoffbromhydrat; das blauschwarze, amorphe Pulver ist l. in W., A. und Eg. mit blaugrüner Farbe und zieht grün auf Seide und tannierter Baumwolle. Konz. H_2SO_4 verursacht Umschlag der Farbe über Graugrün nach Braun; W. stellt die blaugüne Farbe wieder her; konz. HCl macht zunächst grün, dann tritt Entfärbung ein; HNO_3 (D. 1,4) färbt gelbgrün; salzsaures $SnCl_2$ entfärbt sofort. NH_3 und 10%ige NaOH erzeugen unter Entfärbung violette Ndd. — $HgCl_2$ -Salz; blaue Flocken. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 401–27. 26/11. 1907. Zürich.) BLOCH.

Ph. Barbier und P. Sisley, *Synthese des symmetrischen Phenylanilinophenosafranins*. Erhitzt man ein äquimolekulares Gemisch von *Azophenin* u. p-Phenylendiamin in alkoh. Lsg. 6–7 Stunden im Rohr auf 165°, so erhält man eine intensiv violettblau gefärbte Fl., welche man durch Wasserdampfdest. vom A. und von einer gewissen Menge Anilin befreit. Durch wiederholtes Ausfällen der resultieren-

den wss. Lsg. mit NaCl und Wiederauflösen des abgeschiedenen Farbstoffes in W., bis die Waschwässer durch einen Tropfen $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. nicht mehr gefärbt werden, erhält man das Chlorhydrat des *symm. Phénylanilinophenosafranins*, $C_{80}H_{33}N_5 \cdot 2HCl$, als dunkel gefärbtes, schwach metallisch reflektierendes Kryallpulver. $C_{80}H_{33}N_5 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, rotbraunes Pulver. Die B. dieses Seide und gebeizte Baumwolle in schön blauvioletten Tönen anfärbenden Indulins vollzieht sich im Sinne der Gleichung:



Ersetzt man das p-Phénylendiamin durch dessen asymm. Dimethyl- oder Diäthylderivat, so gelangt man zum *symm. Phénylanilinodimeethyl- oder -diäthylphenosafranin*, in W. l. Farbstoffe von blauerer Tönen, als die nicht substituierten Farbstoffe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1185—87. [9/12.* 1907.]) DÜSTERBEHN.

Z. Treves u. G. Salomone, *Über die Wirkung der salpetrigen Säure auf die Eiweißstoffe*. Bei der Wrkg. von HNO_3 auf die Eiweißkörper erfolgt keine Desamidierung; die dabei entstehenden Prodd. sind als Diazoderivate zu betrachten. Die Eiweißkörper können noch diazotiert werden, wenn sie auch zuerst lange Zeit der Wrkg. des 10%ig. NaOH unterworfen wurden. 50 g mit A. und Ä. wiederholt gewaschenes Eiweiß (MERCK) wurden in 200 cem 10%ig. $NaNO_2$ -Lsg. gebracht, dann die berechnete Menge verd. HCl hinzugefügt. Man erhält so einen schwach strohgelben erst nach längerer Zeit rötlich werdenden Körper. Nach der Fällung der Diazoderivate lassen sich keine eiweißartigen Körper aus der Fl. ausscheiden. Der strohgelbe Körper ist unl. in k., wl. in h. W., worin er auch teilweise zers. wird; unl. in k. und h. A., l. in Alkalilsg. mit tiefbrauner Farbe. Mineralsäure und Essigsäure scheiden aus dieser Lsg. eine weiße, flockige M. ab, die in Alkali l. ist u. eine ausgesprochene violette Biuretrk. gibt. Totaler Schwefelgehalt 1,66% (gegenüber 1,65% des nicht nitrosierten Albumins) und 0,298% labiler Schwefel. Zeigt alle Merkmale der Diazoderivate. Wird von Zinkpulver langsam reduziert, verbindet sich mit Naphtholen, Phenolen etc. unter Rotfärbung, zeigt die LIEBERMANNsche Rk.; mit H_2SO_4 und Tymol wird der Körper tiefgrün, nach und nach rotbraun, nach Zusatz von W. und Alkali rot. Zusatz einer alkoh. Lsg. von Paraphénylendiamin u. NaOH gibt eine beständige, gelbrötliche Farbe. Diazoalbumin gibt noch die Biuretrk., die man also kaum von der Ggw. der Gruppen $CO \cdot NH_2$ abhängig auffassen kann. Die anderen charakteristischen Eiweißrkk. bleiben auch erhalten. Weitere Verss. (näheres cf. Original) zeigen, daß das Eiweißmolekül gleichzeitig Schwefel in labiler Verb. Formaldehyd und Stickstoff zu fixieren vermag, so daß nicht dieselben im Eiweißmolekül vorhandenen Atomgruppen die entsprechenden Rkk. geben können. (Biochem. Ztschr. 7. 11—23. 6/12. [29/9.] 1907. Turin.) RONA.

Y. Seo, *Über die Harnsäureverbindung der Nucleinsäure*. Die Unters. bildet eine Stütze für die Hypothese von MINKOWSKI (Verhandlungen des XVIII. Kongresses für die innere Medizin, Wiesbaden, 438), wonach die Paarung der Nucleinsäure

auf das Schicksal der Harnsäure im Organismus von Einfluß ist. Grundlage dieser Hypothese ist die Tatsache, daß aus einer alkal. Lsg. von nucleinsäurem Na und einer bestimmten Menge harnsaurem Na auf Zusatz von überschüssiger Essigsäure die Harnsäure nicht ausfällt. Es gelingt dem Vf., aus dieser Lsg. mit CuCl_2 Cu-Salze zu erhalten, die nach ihrer Reinigung durch Auflösung in schwach saurem Na-Acetat und wiederholtem Ausfällen mit CuCl_2 Verb. von konstantem N- und P-Gehalt lieferten. Dieser entspricht, bei Annahme der STEUDELschen Nucleinsäure formel (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 408; C. 1907. I. 124—25) $\text{C}_{40}\text{H}_{55}\text{N}_{10}\text{O}_{35}\text{P}_4$, einer Verb. von 1 Mol.-Gew. Nucleinsäure mit 2 Mol.-Gew. Harnsäure. Beim Ausfällen der Nucleinsäure durch Eiweiß bleibt die Harnsäure in Lsg. In bezug auf die Hypothese von MINKOWSKI ergibt sich, unter Berücksichtigung der ermittelten Fällungsverhältnisse und der quantitativen Beziehungen der Nuclein- u. Harnsäure, daß beim Kaninchen bei der Injektion von Harnsäure mit Nucleinsäure stets sehr viel größere Harnsäuremengen im Harn ausgeschieden werden als bei der getrennten Injektion beider Substanzen zusammengenommen. Beim Hunde, bei dem das Allantoin als ein weiteres Umwandlungsprod. der Harnsäure wesentlich in Betracht kommt, scheint durch die Bindung an Nucleinsäure die Oxydationsfähigkeit der Harnsäure zu Allantoin erschwert zu sein, indem bei gleichzeitiger Injektion der Harn- und Nucleinsäure, die Allantoinausscheidung verringert wird, während sich im Urin mehr Harnsäure findet, als der Summe der nach getrennter Nuclein- u. Harnsäurezufuhr ausgeschiedenen Menge beträgt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 75—92. 18/12. 1907. Greifswald. Med. Univ.-Klinik.)

ABDERHALDEN.

Physiologische Chemie.

Georges Tanret, *Über die Inosite der Mistel*. Vf. fand in den frischen Beeren der Mistel neben reduzierenden und vergärbaren Zuckern 1,2% *i*-Inosit und 0,4% *rac*. Inosit. Es ist dies der erste Fall, daß ein *rac*. Zucker in einem lebenden Organismus angetroffen worden ist. Auch die Blätter der Mistel geben die SCHERERsche Rk. in sehr ausgeprägtem Maße, doch konnten aus 1 kg trockener Blätter nur 0,5 g Inosit isoliert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1196—93. [9/12.* 1907].)

DÜSTERBEHN.

Thomas B. Osborne und Isaak F. Harris, *Die Chemie der Proteinkörper des Weizenkornes*. Teil II. *Darstellung der Proteine in genügender Menge für die Hydrolyse*. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 749—56. — C. 1907. I. 484.)

BLOCH.

Gertrud Tobler, *Über Anthocyane*. Sammelreferat über diesen Gegenstand. In chemischer Hinsicht wäre hervorzuheben, daß mindestens einige *Anthocyane* (eine Gruppe von Farbstoffen, die sich in außerordentlich großer Verbreitung im Zellsaft befindet) zu den stickstofffreien Glykosiden gehören. (Naturw. Rdsch. 22. 652—54. 16/12. 1907.)

RONA.

C. Hartwich, *Über den giftigen Sternanis*. Nach den Unterss. des Vfs. besteht kein Zweifel mehr an der Abstammung des giftigen Sternanis von *Illicium religiosum*. Verss. von Cloëtta ergaben, daß nicht der Samen, sondern das Perikarp giftig ist, und daß der giftige Bestandteil nicht die *Sikiminsäure*, sondern das *Sikimin* ist, wie schon EYKMAN nachwies. Titrationsen mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH von Abkochungen der Früchte ergaben, berechnet auf Sikiminsäure, für *Illicium verum* 3,41—8,51%, für *Illicium religiosum* 1,98—12,78%. Ferner behandelt Vf. eingehend die Unterscheidungsmerkmale des giftigen und des echten Sternanis und erörtert

den Grund für die Vermengung beider Pflanzen. Zum Schluß macht Vf. noch Bemerkungen über die Früchte der übrigen Arten der Gattung *Illicium*. Außer *Illicium religiosum* werden noch die beiden amerikanischen Arten als giftig bezeichnet. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 45. 798—809. 21/12. [25/9.] 1907. Vortrag vor der Generalvers. des Schweiz. Apoth.-Ver. in Zürich.) HEIDUSCHKA.

A. Goris, *Über die chemische Zusammensetzung der Kolanuß*. (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. II. 417.) Nachzutragen ist folgendes: Die Formel des *Kolatins* wird in der vorliegenden Abhandlung zu $C_8H_8O_4$ (l. c.: $C_8H_{10}O_4$) angegeben. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 645—48. November 1907.)

DÜSTERBEHN.

Karl Windisch u. Wilhelm Jetter, *Über die Verbreitung der Diastase in den stärkemehlhaltigen Rohstoffen der Branntweimbrennerei*. (Herstellung von Branntwein aus stärkemehlhaltigen Rohstoffen ohne Verwendung von Malz.) Vf. haben in einer großen Anzahl *stärkekhaltiger Stoffe* den *Diastasegehalt* bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden abgewogene Mengen der gemahleneu oder zerriebenen Rohstoffe für sich eingemaischt, der entstandene Zucker mit Preßhefe vergoren und im Destillate der Alkoholgehalt ermittelt. Ferner wurden dieselben Substanzen, roh, gekocht oder bei Hochdruck gedämpft unter Zusatz von Darr- oder Grünmalz gemaischt u. vergoren. Ein Vergleich der Versuchsreihen ergab, wieviel Diastase in dem Rohstoff selbst vorhanden war. — Die Resultate sind etwa folgende: Roggen ist so reich an Diastase, daß sie fast die ganze rohe Stärke des Roggens zu verzuckern imstande ist; ohne Verwendung von Malz entsteht fast ebensoviel A. wie nach der Verzuckerung mit Malz. Rohe und verkleisterte Roggenstärke werden gleich gut verzuckert. Das diastatische Enzym des Weizenkorns u. des Buchweizens vermag nicht mehr die gesamte vorhandene Stärke zu verzuckern; noch weniger Diastase ist in Gerste, Hafer, Mais, Dari und Reis, am wenigsten in der Kartoffel enthalten. Bei den letztgenannten Substanzen wird die rohe Stärke viel weniger leicht verzuckert als nach der Verkleisterung. Topinamburknollen enthalten soviel *Inulinase*, daß sie ausreicht, alles darin enthaltene Inulin in Lävulose zu verwandeln. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 30. 541—42. 12/12. 552—55. 19/12. 1907. Hohenheim. Technol. Inst.)

MEISENHEIMER.

Gabriel Bertrand, *Untersuchungen über den lähmenden Einfluß einiger Säuren auf die Laccase*. Ausführlichere Darlegung der bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 340; C. 1907. II. 998) mitgeteilten Ergebnisse. Es wird versucht, die Wrkg. der SS. mit den Neutralisierungswärmen in Zusammenhang zu bringen. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1120—31. 5/12. 1907.)

LÖB.

L. Arnould und A. Goris, *Über eine Farbenreaktion bei den Lactarien und Russuleen*. Sämtliche untersuchten Pilze gaben mit dem RONCEBAYschen Vanillin-Schwefelsäurereagens eine rosa Färbung, zum wenigsten in der Hymeniumschicht; in erster Linie ist diese Färbung in den Basidien lokalisiert. Bei den Lactarien und Russuleen trat in der Mehrzahl der Fälle eine doppelte Färbung auf; die Basidien wurden stets rosa, gewisse Zellen des Hymeniums, die Cystiden und Laticiferen dagegen dunkelblau gefärbt. Von den untersuchten Lactarien zeigte nur der eßbare *Lactarius volemus* Fr. die blaue Farbenk. nicht. Von den Russuleen gaben einige Arten die blaue Färbung der Cystiden ebenfalls nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1199—1200. [9/12.* 1907].)

DÜSTERBEHN.

E. Demoussy, *Einfluß des Feuchtigkeitsgrades der Luft auf die Konservierung*

der Samen. Vf. hat eine Reihe von Samen bei 25° monatlang in verschlossenen Gefäßen in Luft von verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt aufbewahrt und ihre Keimfähigkeit von Monat zu Monat geprüft. Die Resultate waren folgende: Sobald der Feuchtigkeitsgehalt bei 25° 0,7 (= 2,16 mm) überstieg, gingen sehr viele der Samen rasch zugrunde; die Cruciferen waren die widerstandsfähigsten. In minder feuchter Luft war die Konservierung eine bessere; wesentliche Verluste traten noch auf bei Kerbel-, Mohn- und Fingerhutsamen, welche als die einzigen eine merkliche Abnahme in trockener Luft erkennen ließen. Der als leicht verderbend bekannte Pasternaksamen ließ sich noch ziemlich gut erhalten, wenn der Feuchtigkeitsgehalt unter 0,3 (= 7,2 mm) war. Reis war, obgleich er in den Reisfeldern nur unter einer sehr hohen Schicht W. keimen kann, in sehr feuchter Luft nicht widerstandsfähiger als die übrigen Samen. — Im Anschluß hieran bestätigte Vf. die Beobachtung von TAKAHASHI, wonach der Reis zum Keimen keinen O braucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1194—96. [9/12.* 1907].) DÜSTERBEHN.

E. Stahl, *Über das Vergilben des Laubes*. Vorläufige Mitteilung. Auf Grund der bisher vorliegenden Verss. zur Erklärung der herbstlichen Verfärbung der Blätter, glaubt Vf. annehmen zu dürfen, da eine Zunahme des grünen Farbstoffes in den ausdauernden Teilen des Sprosses nicht wahrzunehmen ist, daß er in der sich verfärbenden Spreite eine Zers. erleidet, wobei seine Zers.-Prodd. entweder in dem aus dem Verbande sich loslösenden Blatte zurückbleiben, oder aber in die ausdauernden Teile behufs weiterer Verwendung auswandern. Der aus weniger kostbarem Material sich aufbauende Anteil entsteht, wenn auch in geringerer Menge auch bei Lichtabschluß. Die B. des zum Teil aus wertvolleren Elementen aufgebauten grünen Bestandteiles ist direkt an die Ggw. von Licht gebunden. Es lassen sich also die Zurückhaltung in der B. des Chlorophyllgrüns bei im Dunkeln entwickelten Organen, die Entfernung desselben aus den dem Absterben entgegengehenden Teilen unter dem gemeinsamen Gesichtspunkte der Sparsamkeit betrachten. (Ber. Dtsch. Bot. Ges. 25. 530—34. 24/12. [18/11.] 1907.) BRAHM.

A. Murinow, *Einfluß des Lichtes und der Feuchtigkeit auf die Zusammensetzung der Pflanzen*. Vorläufige Mitteilung. In einer Reihe von Tabellen veröffentlicht Vf. die von ihm ausgeführten Unterss. Bestimmt wurde die Länge der Internodien, die Trockensubstanz, Asche, Gesamt-N, Eiweiß-N u. die Acidität. Es wurden grüne und etiolierte Pflanzen untersucht. Die grünen Pflanzen waren an sämtlichen Bestandteilen reicher als die etiolierten, ebenso zeigten die Pflanzen, die in wasserdampfreicher Atmosphäre wuchsen, einen höheren Gehalt der Bestandteile. (Ber. Dtsch. Bot. Ges. 25. 507—9. 24/12. 1907. [3/1. 1908.] Halle. Univ. Botan. Inst. Chem. Lab.) BRAHM.

W. Lubimenko, *Über die Schwankungen des Trockengewichts bei den höheren Pflanzen bei verschiedenen Lichtstärken*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 516; C. 1906. II. 1574.) Früheren Beobachtungen des Vfs. zufolge ist die für die Inkorporierung der organischen Stoffe günstigste Lichtstärke eine relativ schwache und in den meisten Fällen für eine ausgeprägte Chlorophylltätigkeit unzureichend. Es fragte sich nun, wie sich in dieser Beziehung eine grüne Pflanze verhalten würde, welcher nur die Assimilationsprodd. des Chlorophylls zur Verfügung stehen. Wahrscheinlich wird diese Pflanze, welche im Freien einer wechselnden Belichtung ausgesetzt ist, die relativ starke Sonnenbestrahlung zu einer Zers. der CO₂ ausnutzen, um bei einer für diese Arbeit unzureichenden Belichtung die in den Blättern aufgehäuften Kohlehydrate zu inkorporieren. Diese doppelte Rolle des Lichtes müßte in der von der Pflanze erzeugten Menge an Trockensubstanz zum Ausdruck

kommen. Wie direkte Verss. an *Avena sativa*, *Larix europaea* und *Pinus pinea* ergaben, nimmt die B. von Trockensubstanz durch die grüne Pflanze in der Tat mit wachsender Lichtstärke bis zu einem Maximum zu, um dann abzunehmen. In der Mehrzahl der Fälle liegt das Optimum der Belichtung unterhalb der natürlichen Sonnenbestrahlung, welche die Pflanze während eines hellen Sommertages empfängt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1191—94. [9/12.* 1907.] DÜSTERBEHN.

K. Bürker, *Blutplättchenzerfall, Blutgerinnung und Muskelgerinnung*. In einer früheren Arbeit (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 102. 36; C. 1904. I. 1450) zeigte der Vf., daß der Zerfall der Blutplättchen maßgebend für die Blutgerinnung ist, u. daß hierfür gleichgültig ist, was mit anderen Elementen des Blutes geschieht. Zur Konstatierung dieses Parallelismus war am besten das Verhalten gegen bestimmte chemische Stoffe geeignet. Vf. untersucht den Einfluß derselben Stoffe auf die Muskelgerinnung und stellt fest, daß parallel mit der Wrkg. auf den Blutplättchenzerfall und die Blutgerinnung eine Verstärkung der Reizwrkg. auf die Muskeln geht, indem in den untersuchten Lsgg. sowohl bei Zimmertemperatur als bei allmählichem Erwärmen auf 40° raschere und stärkere Kontraktion der Muskeln stattfindet als bei Kontrollmuskeln in äquimolekularer NaCl-Lsg. Neben dieser Reizwrkg. zeigt sich ein Einfluß auf die Muskelgerinnung derart, daß in den gerinnungshemmenden Lsgg. die Muskeln klar und durchsichtig bleiben, während Kontrollmuskeln in NaCl-Lsg. sich weißlich trüben. Vf. sieht die wesentliche Bedingung für die Reizwrkg. und Gerinnungshemmung in den Ca-fällenden Eigenschaften der wirkenden Lsgg. und in einer modifizierenden Wrkg. der Ca-Salze auf die Ausfällung der Kolloide. (Zentralblatt f. Physiol. 21. 651. 28/12. [4/12.] 1907. Tübingen.) ABDERHALDEN.

H. J. Hamburger und **E. Hekma**, *Quantitative Studien über Phagocytose. Einfluß von Wasserentziehung*. Steigerung der osmotischen Konzentration des Bluteserums macht sich in sehr nachteiliger Weise auf das phagocytäre Vermögen geltend; nach Zurückführung der Zellen in ihr eigenes normales Serum kehrt das phagocytäre Vermögen wieder ganz oder teilweise zurück. In 0,9%iger NaCl besitzt das phagocytäre Vermögen fast dieselbe Größe wie im Serum. Unter dem Einfluß von schwächeren und stärkeren NaCl-Lsgg. nimmt dasselbe bedeutend ab, selbst noch bedeutender als im damit isosmotisch gemachten Serum. Die durch die Anisotonie des Serums herbeigeführte Abnahme des phagocytären Vermögens muß größtenteils dem geänderten Wassergehalt der Zellen zugeschrieben werden. (Biochem. Ztschr. 7. 102—16. 6/12. [14/11.] 1907. Groningen. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

Leonor Michaelis, *Die Eiweißpräzipitine*. Sammelreferat. (Naturw. Rundsch. 23. 3—6. 2/1.) RONA.

Ludwig Hirschfeld, *Untersuchungen über die Hämagglutination und ihre physikalischen Grundtatea*. Bei allen untersuchten Blutarten zeigen die u. Sera der verschiedenen Tierspezies in ihrer agglutinierenden Kraft die gleiche Reihenfolge; gegenüber allen untersuchten Seris weisen die verschiedenen Blutarten die gleiche Skala der Agglutinabilität auf. Der *Agglutinationseffekt* ist daher eine „additive“ Größe, zusammengesetzt aus der agglutinierenden Kraft des Serums u. der Agglutinabilität der Blutkörperchen. Die gleiche Reihenfolge der Agglutinabilität der Blutarten findet sich beim Abrin. — Gegenüber anorganischen Kolloiden und dreiwertigen Salzen kommen die Differenzen in der Agglutinabilität der Blutkörperchen nicht zum Ausdruck. Die Ionen der zweiwertigen Metalle wirken um so besser agglutinierend, je kleiner ihre Entladungsspannung ist. Die Unterschiede

in der Agglutinabilität der Blutarten sind am stärksten bei Salzen mit hoher Entladungsspannung ausgeprägt. Die Reihenfolge in Agglutinabilität der Blutarten ist bei Zn-Salzen mit der bei Serum und Abrin beinahe identisch, während bei den Salzen mit niedriger Entladungsspannung die Reihenfolge von der bei Serum und Abrin abweicht.

Die Blutkörperchen werden als elektrisch geladene Teilchen aufgefaßt, die ihre Ladung mit einer gewissen Haftintensität festhalten. Dieselbe Vorstellung ist auf die Teilchen des in kolloidaler Lsg. befindlichen Agglutinins anwendbar. Unter diesen Gesichtspunkten stellt sich die Agglutinationshöhe als eine Funktion der Haftintensitäten der Blutkörperchen und des Agglutinins dar. Daher läßt sich auf den Agglutinationsvorgang die Theorie von ABEGG und BODLÄNDER über den Zusammenhang zwischen der Ionenlöslichkeit und Elektroaffinität anwenden. Die schlecht agglutinablen Blutkörperchen von Rind, Ziege und Hammel sind auch gegen das Hämolyisin des Kobragiftes unempfindlich. (Arch. f. Hyg. 63. 237—86. Warschau. Hyg. Inst. Berlin.)
PROSKAUER.

St. H. Vernon, *Bedingungen zur Unterhaltung maximaler Gewebsatmung bei künstlichen Durchströmungsversuchen.* Bei 11-stdg. Durchströmung einer frischen Kaninchenniere mit LOCKEScher Lsg. (0,9% NaCl, 0,02% CaCl₂, 0,02% KCl, 0,01 bis 0,03% NaHCO₃) vermindert sich die Respirationsfähigkeit des überlebenden Organes auf $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Wertes. (Journ. of Physiol. 35. 53.) Vf. untersucht den Einfluß verschiedener Stoffe auf die Respirationstätigkeit der ausgeschnittenen Kaninchenniere. Verschiedene Salzlsgg. (RINGER, LOCKE, ABDERHALDEN) zeigen keine großen Differenzen, doch allgemein ein Optimum für 0,02% NaHCO₃. Zugabe von 2% Kaninchenblutserum erzielt annähernde Konstanz einer maximalen Respirationstätigkeit für die 11-stdge. Durchströmungsdauer. Schafblutserum unterhält die Gewebsatmung etwas weniger stark, Eiweiß ist bedeutend weniger wirksam. Ganz unbedeutend ist der Einfluß von verd. Milch. WITTESches Pepton ist in höheren Konzentrationen schädlich, unterhält aber in geringerer Konzentration die CO₂-Entw. ebenso wirksam wie die Serumproteine. Proto- u. Deuteralbumosen und Antipepton bewirken eine starke Depression der Gewebsatmung, halten diese dann aber auf einem Maximum. Zusatz von Glycylglycin gewährt einen kleinen Vorzug gegenüber den reinen Salzlsgg., in noch verminderterem Maße tun dies auch die Aminosäuren (Leucin u. Glykokoll). Deutliche Verbesserung wird durch Zusatz von Harnstoff zur Salzlsg. erzielt. Das beste Durchströmungsmittel für ausgeschnittene Organe wäre demnach LOCKESche Lsg. + 2% Blutserum + ein kleineres Quantum gewisser anderer Bestandteile, die für verschiedene Organe verschieden sind (für Niere: Harnstoff, für Herz: Dextrose). (Journ. of Physiol. 36. 81—93. 29/11. 1907. Oxford. Physiol. Lab.)
ABDERHALDEN.

C. C. Guthrie u. F. H. Pike, *Die Beziehung der Aktivität des ausgeschnittenen Säugetierherzens zu dem Druck in den Randgefäßen und zu seiner Ernährung.* Nach ausführlicher Beschreibung der Methodik, der Herst. der benutzten Lsgg. glauben Vf. aus ihren Vers. schließen zu dürfen, daß die Steigerung des Druckes in den Randgefäßen eine Steigerung der Amplitude und der Höhe der Schläge im ausgeschnittenen Säugetierherzen bedingt. Die Steigerung fällt auch noch mit Temperaturschwankungen zusammen. Das Optimum der Temperatur liegt bei 35—37,5°. Bei 39—40° tritt Stillstand ein, das Herz kann sich aber wieder erholen. Defibriertes Blut oder Serum, mit 0,9% ig. NaCl-Lsg. verdünnt, sind die besten Fl. zur Durchströmung des ausgeschnittenen Säugetierherzens. Von Blutkörperchen freies Serum eignet sich besser, als Blutkörperchen frei von Serum auf den gleichen Gehalt verdünnt. Milch, durch HCl vom Casein befreit und mit 3 Volumina 0,9% ig.

NaCl-Lsg. verd., gibt ähnliche Resultate wie Serumlsgg. Anorganische Salzlsgg. erhalten die Aktivität des Säugetierherzens nicht so lange, als eiweißhaltige Lsgg. Wss. Extrakte von Serumsalzen und erhitze Milch verhalten sich ähnlich wie anorganische Lsgg. Durch Eiweißlsgg. gelingt es, das durch anorganische Salze zum Stillstand gebrachte Herz wieder zu aktivieren. Eine Zirkulation in den Capillaren der Randgefäße genügt, um den Herzschlag im ausgeschnittenen Säugetierherz herbeizuführen. (Amer. Journ. Physiol. 18. 14—38. 1/2. 1907. Chicago. Univ. Hull. Physiol. Lab.) BRAHM.

A. Goris und Maseré, *Gemischter Stein aus Calciumoxalat und -phosphat*. Der 1,20 g schwere Harnstein war durch Auflagerung von Calciumoxalat und Calciumphosphat auf ein zentrales Blutgerinsel entstanden. 0,420 g lieferten bei der Analyse 0,1066 g P_2O_5 , 0,100 g Oxalsäure und 0,152 g CaO. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 667—68. November 1907. Paris. Hospital HÉROLD.) DÜSTERBEHN.

N. H. Alcock u. G. Roche Lynch, *Über die Beziehungen zwischen physikalischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften der Nerven*. I. Teil. Vff. setzen sich die Aufgabe, durch das Studium der physikalischen und chemischen Konstitution der Nerven eine Erklärung der elektrischen Eigenschaften zu finden. Dieser 1. Teil derartiger Unterss. enthält quantitative Angaben über Wasser- u. Chlorgehalt verschiedener Nerven. Der Wassergehalt variiert bei verschiedenen Tieren derselben Spezies u. bei verschiedenen Nerven desselben Tieres. Er ist durchschnittlich für die markhaltigen Nerven der Katze 67,3%, des Hundes 69,7%, der Ziege 75,4% und des Pferdes 69,3%, für die marklosen Nerven des Pferdes 81,2%. Der durchschnittliche Chlorgehalt (0,23%) ist derselbe für markhaltige u. marklose Nerven des Pferdes, eine Tatsache, die der Annahme von MACALLUM und MENTEN (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 165; C. 1906. I. 773) widerspricht. Vff. untersuchten ferner das Verhalten der Nerven in Salzlsgg. und fanden durch Best. des Gewichtsverlustes, bezw. der Gewichtszunahme, daß für die Nerven der Katze eine 1,16%ige NaCl-Lsg. annähernd isotonisch ist, eine 1,17%ige NaCl-Lsg. ist hypertonisch (der Nerv erleidet in der Lsg. Gewichtsverlust durch Wasserabgabe.) Die Wrkg. von äquimolekularen KCl- u. NaCl-Lsgg. ist eine verschiedene, $\frac{1}{5}$ -n. NaCl-Lsg. ist hypertonisch, $\frac{1}{5}$ -n. KCl-Lsg. hypotonisch; verschiedene Nerven desselben Tieres zeigen geringe, ihrer verschiedenen Zus. entsprechende Differenzen. (Journ. of Physiol. 36. 93—103. 29/11. 1907. London. Physiol. Lab. of St. Mary's Hospital.)

ABDERHALDEN.

L. Popielski, *Die Sekretionstätigkeit der Bauchspeicheldrüse unter dem Einfluß von Salzsäure und Darmextrakt (des sogenannten Sekretins)*. Ausführliche experimentell-kritische Prüfung der Angaben und Verss. von BAYLISS u. STARLING über das Sekretin, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 120. 451—91. 16/12. 1907. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmak. der Univ.) RONA.

W. Mazurkiewicz, *Die festen Bestandteile des Bauchspeichels und die Theorie der Sekretionsfähigkeit des Pankreas*. Der Gesamtgehalt des Pankreassaftes an festen Bestandteilen schwankt in umgekehrtem Verhältnis zu der wechselnden Absonderungsgeschwindigkeit des Saftes. Es gibt keinerlei zweckmäßige Anpassung der Drüse in dieser Richtung an die Art der Nahrung. Der Gehalt an festem Rückstand verändert sich in weiten Grenzen bei jedem Nahrungsmittel (Brot, Fleisch, Milch) nicht nur in den verschiedenen Verss., sondern auch im Verlaufe eines und desselben Experiments. — Der Gehalt an festen Bestandteilen hängt von der Reizstärke ab und steht in umgekehrtem Verhältnis zu derselben. Der vollkommen

reine, durch eine Kanüle gesammelte Bauchspeichel beträgt im Maximum 3,74%, der ohne Kanüle aufgefangene, nicht filtrierte 5,84% feste Bestandteile. Die Menge des festen Rückstandes bei höchster Reizstärke beträgt 0,92%, das ist fast so viel wie die Aschenmenge des Bluteserums. Die Menge der Mineralbestandteile ist in jedem Bauchspeichel eine ganz bestimmte Größe 0,9%. Aus der Gesamtheit der Befunde folgt, daß der Pankreassaft im Filtrat des Bluteserums ist u. das Pankreas ein Filter, das die organischen (Eiweiß-)Bestandteile des Serums in um so größerer Menge zurückhält, je größer die Absonderungsgeschwindigkeit ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 75—113. 30/12. 1907. Lemberg. Inst. f. exper. Pharmakol. der Univ.) RONA.

A. Étard und A. Vila, *Bedingungen der Hydrolyse der Protoplasmidien*. Vf. besprechen die Versuchsbedingungen für eine zweckmäßige Ausführung der Hydrolyse. Es müssen zunächst die an der Hydrolyse beteiligten Stoffe des Organismus, wie SS. und Basen, entfernt werden. Bei einem mitgeteilten Vers. ließen sich Beziehungen des Zustandes nach der Hydrolyse zu dem vor derselben nicht feststellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1217—19. [9/12.* 1907].) LÖB.

August Krogh, *Über die Prinzipien der exakten Respirationsversuche. Einige Bemerkungen an Dr. Oppenheimer*. Vf. erörtert die Fehlerquellen bei den Respirationsversuchen von C. OPPENHEIMER und bespricht ausführlich ihre Beseitigung. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Der Fehler der Gasanalysen kann so weit herabgesetzt werden, daß Versuche mit einem App von 200 l anstellbar sind, ohne größere Fehler als 10 cem zu erhalten. Wird ein Vers. dann nur über einen so großen Zeitraum ausgedehnt, daß der O-Verbrauch 100 l beträgt, so hat man eine Genauigkeit von $\frac{1}{10000}$ des aufgenommenen Sauerstoffs. (Biochem. Ztschr. 7. 24—37. 6/12. [30/9.] 1907. Kopenhagen. Physiol. Inst. der Univ.) RONA.

G. Mansfeld, *Das Wesen der sogenannten Lipolyse*. Verschiedene Forscher hatten gefunden, daß beim Durchleiten von Luft durch ein Gemisch von Blut und Fettemulsion ein Teil des Fettes fermentativ in dialysierbare Stoffe gespalten wird. Vf. findet bei der Unters. einer Ascites-Lipanimulsion, daß eine derartige fermentative Zers. nicht erfolgt. Die Ursache des auch von ihm beobachteten Fettverlustes ist die B. von Fetteiweißverb. Geht der Fettbest. eine Spaltung der Eiweißfettverb. voraus (Best. nach LIEBERMANN-SZEKELY, Pepsinverdauung), so wird kein Fettverlust beobachtet. (Zentralblatt f. Physiol. 21. 666. 28/12. [6/12.] 1907. Budapest. Pharmakol. Inst.) ABDERHALDEN.

A. P. Mathews, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Chemie der Zellteilung, Reife und Fruchtbarkeit*. Zwecks Aufklärung der bei der mitotischen Zellteilung sich abspielenden chemischen Vorgänge benutzte Vf. die Eier von Seesternen (*Asterias Forbesii*) und Seeigel (*Arbacia punctulata*). Das Einsetzen der Reife der Seesterneier besteht in der Auflösung der Kernmembrane in dem Moment, wenn das Keimbläschen der Eioberfläche am nächsten liegt. Die Auflösung der Zellwandung wird durch die Ggw. von O im Seewasser bedingt. Bei der Auflösung der Kernwandung mischen sich mit Ausnahme einer winzigen Partie alle Bestandteile des Keimbläschens mit dem Cytoplasma. Gleichzeitig mit dieser Vermischung verlaufen physikalische und chemische Veränderungen. Das reife Ei wird trübe und stirbt nach 10 Stdn. ab. Eier, bei denen das Keimbläschen intakt bleibt, sind tagelang lebensfähig. Das rasche Absterben des reifen Eies wird verzögert, falls O keinen Zutritt dazu hat. Wahrscheinlich tritt eine Oxydase aus dem Zellkern

in das Cytoplasma über unter Zerstörung des Keimes. Das Cytoplasma des reifen Seesterneies kann entweder bei Hinzutritt von Sperma neue Seesterne bilden, oder wenn es einer Dehydratation unterworfen wird. Das Cytoplasma von reifen Seestern- und Seeigeleiern bildet nur bei Ggw. von O größere Seesterne. Die sternförmigen Körperchen trüben sich oder verschwinden beim Fehlen von O, bei Chiningaben, bei Ätherzusatz oder bei Kälte. Bei O-Zutritt treten dieselben wieder auf. Nach Ansicht des Vfs. benötigt das Sperma zur Entw. eines Seesterns O-haltiges Cytoplasma von passender, oxydasehaltiger Zus. Die sternförmigen Körperchen sind das Prod. der Kernsubstanz, einer Oxydase und des freien O. Die Kernsubstanz ist anscheinend ein stark reduzierender Körper. Daher liegen auch die Centrosome in der Zelle an der Stelle, wo die Reduktion am stärksten ist. Die chemische Grundlage der Zellteilung ist wahrscheinlich ein Respirationsprozeß, u. die Astralkörperchen bilden eine bestimmte Region, wo die größte Reduktion stattfindet. (Amer. Journ. Physiol. 18. 89—111. 1/2. 1907. Woods Holl. Mass. Marine Biolog. Lab.)
BRAHM.

Yves Delage, *Die Prioritätsansprüche von Loeb in der Frage der künstlichen Parthenogenese.* Gegenüber den Bemerkungen LOEBs (S. 275) hält Vf. seine Ergebnisse und die Priorität seiner Beobachtungen aufrecht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1118—21. [9/12* 1907].)
LÖB.

E. P. Cathcart u. J. B. Leathes, *Die Beziehung zwischen der Ausscheidung der Harnsäure aus der Größe der Wärmeproduktion im Organismus.* Unter Einhaltung einer bestimmten Diät stellten Vff. eine Reihe von Verss. an, um zu zeigen, wie die Rückwrg. beim Verlust von Wärme einerseits und die durch normale Muskelarbeit erzeugte Wärme andererseits den Harnsäuregehalt im Urin beeinflussen. Vff. konnten nachweisen, daß ein wichtiges Moment für die B. der Harnsäure und deren Auftreten im Harn die Rk. des Organismus auf den Wärmeverlust ist. Der größte Teil der endogenen Harnsäure scheint ein chemischer Ausdruck der Intensität dieser Rk. zu sein. Letztere scheint eine Art Aktivität in sich zu schließen, die durch freiwillige Muskelbewegungen bestimmt wird. Aus den Verss. ist es nicht möglich, den Schluß zu ziehen, daß diese Aktivität, für welche die Harnsäureausscheidung den chemischen Ausdruck darstellt, außer der Wärmeproduktion einen anderen physiologischen Ausdruck findet, bedingt durch den gesteigerten Wärmeverlust. Einzelheiten sind in den beigegebenen Tabellen enthalten u. im Original einzusehen. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 541—45. 18/11. [27/6.] 1907. Lister Inst. of Preventive Medicine.)
BRAHM.

W. Boldyrew, *Der Übertritt des natürlichen Gemisches aus Pankreassaft, Darmsaft und Galle in den Magen. Die Bedingungen und die wahrscheinliche Bedeutung dieser Erscheinung.* Bei fettreichen Nahrungssorten, bei übermäßigem Säuregehalt des Mageninhaltes und bei andauerndem Hunger ergießt sich in den Magen eine natürliche Mischung von Pankreassaft, Darmsaft und Galle. Bei Fett-nahrung erfolgt die Verdauung im Magen zum größten Teil durch die Fermente des Pankreassaftes. Bezüglich anderer Einzelheiten, namentlich in bezug auf die praktische Verwertung dieser Befunde bei der Beurteilung des Mageninhaltes im gesunden und im kranken Zustande cf. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 13—53. 30/12. 1907. St. Petersburg. Physiol. Abt. des Inst. f. exp. Medizin.)
RONA.

E. Gley, *Wirkung der Fischtoxine auf das Nervensystem gegen sie immunisierter Tiere. Beitrag zur Immunitätslehre.* Das Zentralnervensystem von Tieren, die gegen Aalserum immunisiert waren, besitzt keine oder äußerst geringe Immunität.

Dieselbe scheint nur im Blute aufzutreten, wo die Toxine zur Neutralisation die Antitoxine vorfinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1210—12. [9/12.* 1907].)
LÖB.

René Lauwens, *Extirpation des Duodenum*. Vf. teilt mit, daß bei seinen Verss. bei Hunden nach totaler Duodenumextirpation (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 119. 227. 295. 297; C. 1907. II. 1540) keine dauernde Glucosurie vorhanden war, obgleich die Tiere, resp. 14, 10 u. 13 Tage gelebt haben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 120. 623—25. 16/12. [3/11.] Berlin.)
RONA.

H. E. Eggers, *Der Rhythmus des Sinus venosus von Schildkröten in isotonischen Lösungen von Nichtelektrolyten*. Isotonische Lsgg. von Zucker, Harnstoff und Glycerin haben ungefähr dieselbe Primärwrkg. auf den Sinus venosus des Schildkrötenherzens wie auf das Limulusherzganglion oder das ganze Limulusherz. Diese Tatsache neigt im Hinblick auf die weitere Tatsache, daß diese Lsgg. nur eine Depressionswrkg. auf den Limulusherzmuskel ausüben, zu der Annahme, die Neurogenische Theorie für das Vertebratenherz zu stützen. Das letzte Aufhören des Sinusrhythmus in isotonischen Lsgg. dieser Nichtelektrolyten wird bedingt durch direkte Einw. der letzteren auf die Zellen. Die Dauer des Rhythmus in irgend einer dieser Lsgg. ist nämlich von der Beschaffenheit des Sinus abhängig und steht in keinem direkten Verhältnis zu der Höhe der Diffusion der Blutsalze in die spezifische Lsg. oder zu der Höhe der Diffusion der spezifischen Nichtelektrolyte in W. oder $\frac{1}{8}$ -n. NaCl-Lsg. Es ist unzulässig, wenigstens für das Herzgewebe anzunehmen, daß einige dieser Nichtelektrolyte ohne Wrkg. auf das Gewebe sei. (Amer. Journ. Physiol. 18. 64—70. 1/2. 1907. Chicago. Univ. Hull. Phys. Lab.)
BRAHM.

A. P. Mathews, *Eine sichtbare pharmakologische Fernwirkung durch Metalle und Metalloide*. Vf. konnte bestätigen, daß metallisches Ag u. Cu reife Echinodermen-eier beeinflussen, Membranen zu bilden. Nur die den Metalldrähten benachbarten Eier werden beeinflußt. Auch Hg, J, Br bewirken diese Membranbildung. Fe, Ni, Pb, Sn, Pt u. Au sind ohne Wrkg. H ist fraglich, Hg wirkt nur bei sehr empfindlichen Eiern. Die Veränderung in den Eiern ist eine polare. Die Membranen erscheinen zuerst, und dann erfolgt erst die Verflüssigung, und zwar bei Metallen auf der denselben zugewandten Seite des Eies, bei Metalloiden auf der abgewandten Seite desselben. Bei Metallen zeigt sich eine schwache Koagulation auf der abgewandten Seite des Eies, bei Metalloiden eine starke Koagulation bei der denselben zugewandten Seite. Die polare Natur der Veränderung, die Geschwindigkeit, mit der dieselbe auftritt, und die Übereinstimmung, mit den durch elektrische Einflüsse hervorgerufenen Veränderungen, sprechen für eine elektrische Natur dieser Wrkgg. Vf. erklärt sich die Wrkg. derartig, daß dieselbe durch die B. eines elektrostatischen Feldes bedingt wird, welches eine Scheidung der Ionen im Ei hervorruft. (Amer. Journ. Physiol. 18. 39—46. 1/2. 1907. Chicago. Univ. Lab. of Biochemistry and Pharmacologie.)
BRAHM.

A. P. Mathews, *Die Ursache der pharmakologischen Wirkung der Ammoniumsalze*. Vf. erklärt das von den übrigen anorganischen Salzen abweichende Verhalten der Ammoniumsalze wie folgt: Ammoniumsalze dissoziieren hauptsächlich in NH_4 -Ionen und in die zugehörigen Säureionen. Ferner dissoziieren dieselben hydrolytisch, so daß in allen Lsgg. ein kleiner Gehalt an freier S. u. freiem Ammoniumhydrat vorhanden ist. Die Menge dieses unzersetzten Ammoniumhydrats in Ammoniumlsgg. bedingt die pharmakologische, besonders die stimulierende Wrkg. derselben. Auch die kräftige Wrkg. der freien Alkaloide im Gegensatz zu deren Salze

erklärt sich Vf. auf dieselbe Weise. (Amer. Journ. Physiol. 18. 58—63. 1/2. 1907. Chicago. Univ. Lab. of Biochemistry and Pharmacologie.) BRAHM.

M. Ascoli u. G. Izar, *Beeinflussung der Autolyse durch anorganische Kolloide*. 3. Mitteilung. *Wirkung von Giften*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 6. 192; C. 1907. II. 1643.) Aus den Unterss. der Vf. ergibt es sich, daß die folgenden Verbb.: Blausäure, Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid, J, arsenige Säure, Kohlenoxyd, Salzsäure, Chlorammonium, Salpetersäure, Kaliumchlorat, phosphorige Säure, Natriumnitrit, Schwefelkohlenstoff, Oxalsäure, mit wenigen Ausnahmen (Chlorammonium) die Fähigkeit besitzen, die beschleunigende Wrkg. elektrisch hergestellten kolloidalen Ag auf die Leberautolyse in verschiedenem Maße herabzusetzen, bezw. aufzuheben. Ferner erwies sich auch hier die aktivierende Wrkg. des kolloidalen Ag als erholungsfähig. (Biochem. Ztschr. 7. 142—51. 6/12. [21/10.] 1907. Pavia. Inst. f. spez. Pathol. der K. Univ.) ROMA.

L. Ostermann, *Toxikologischer Vergleich zwischen Chinisol, Lysol und Kresol*. Die Ausführungen wenden sich gegen die Arbeit von TH. WEYL (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 34. Heft 1; C. 1907. II. 2070). Sie stellen die von letzterem aufgestellte Behauptung, daß der Chinisolverkauf wegen der Giftigkeit des Präparates in gleicher Weise geregelt werden müßte, wie der des Lysols, in Zweifel, betonen die Ungiftigkeit des Chinisols u. besonders dessen entwicklungshemmende u. desinfizierende Eigenschaften. (Chem.-Ztg. 32. 23. 4/1. 1908. [21/12. 1907.] Hamburg.) PROSKAUER.

Claudio Fermi, *Die Wirkung verschiedener chemischer Agentien auf das Wutvirus*. Die lyssatötende Wirkung der organischen SS. (Essigsäure, Zitronensäure, Milchsäure) ist ungefähr die gleiche (1 : 675), die der Salicylsäure stärker (1 : 1020), noch wirksamer stellen sich einige Mineralsäuren. NaFl wirkte bei 1 : 766, KMnO_4 bei 1 : 520, NH_3 bei 1 : 2100, Na_2CO_3 1 : 105, Alaun bei 1 : 93, NaCl bei 1 : 8. CuSO_4 wirkte (bei 1 : 26000) kräftiger als alle vorher erwähnten Stoffe. Nach dem HgCl_2 (1 : 131000) übten einige Ag-Salze die energischste Wrkg. aus, z. B. Takiol (AgFl , bei 1 : 67000), AgNO_3 1 : 13500, Ichthargon bei 1 : 33000, Collargol bei 1 : 10200, Largin und Argonin bei 1 : 1350, Protargol bei 1 : 1000. Ermophenil, ebenfalls eine Hg-Verb., wirkte erst bei 1 : 1350. H_2O_2 wirkte sehr schwach (1 : 20), Chlf. bei 1 : 67, Thymol bei 1 : 1350, Carbolsäure bei 1 : 420, Isoform 1 : 220, Chininbisulfat bei 1 : 220, Larycith III bei 1 : 10000, Malachitgrün bei 1 : 2600, Methylenblau 1 : 340. (Arch. f. Hyg. 63. 315—30. Sassari. Hyg. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Wohl, *Die neueren Ansichten über den chemischen Verlauf der Gärung*. (Biochem. Ztschr. 5. 45—64. — C. 1907. II. 1803.) MEISENHEIMER.

A. Conte und L. Faucheron, *Gegenwart von Hefen in dem Fettkörper verschiedener Schildläuse*. Aus weiblichen Schildläusen (*Lecanium hemisphericum*) läßt sich eine auf natürlichen und künstlichen Nährböden reichlich vegetierende Hefeart züchten, die wahrscheinlich in Symbiose mit den Schildläusen auftritt und vielleicht an der Bearbeitung der Diastasen der letzteren teilnimmt. Die Hefezellen dringen in die fetthaltigen Teile der Cocciden ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1223—25. [9/12.* 1907.]) LÖB.

F. W. Pavy und H. W. Bywaters, *Über Glykogenbildung durch Hefe*. Der Verlauf der von verschiedenen Forschern konstatierten B. von Glykogen aus Zucker durch die Wrkg. von Hefezellen wird von den Vff. quantitativ untersucht. Hierbei ist eine exakte Glykogenbestimmung wesentlich. Nach einer bestimmten Einwirkungszeit der Hefezellen wird das in der Kulturfl. gebildete Glykogen mit 2 Vol. 95%igem A. gefällt, filtriert und mit 70%igem A. gewaschen. Nach Hydrolyse mit $2\frac{1}{8}$ %iger HCl und nachfolgender Neutralisation mit KOH wird der Zucker durch Titration mit ammoniakalischer Cu-Lsg. bestimmt. Mit dieser Methode wurde gefunden, daß gewöhnliche Handelshefe ungefähr 5% Glykogen (= 25% der Trockensubstanz) enthält. Dieser ursprüngliche Glykogengehalt konnte durch Digestion mit W. in geringem Maße reduziert werden. Bei Anwendung von verd. Zuckerlsg. als Kulturfl. zeigte sich nach 2—3 Stunden Verdoppelung bis Verdreifachung des primären Glykogengehaltes. Die B. von Glykogen ist bis zu einem Maximum (16%) abhängig von der Konzentration der Zuckerlsg. Weinsäure hemmt die B. von Glykogen und beschleunigt dessen Verschwinden durch Autodigestion. Während anorganische Phosphate (Na-Phosphat), welches die Gärungseigenschaften der Hefe günstig beeinflusst, ohne Wrkg. auf die Glykogenproduktion ist, findet eine bedeutende Vergrößerung derselben statt, wenn der Kulturfl. ein gekochter, wss. Hefeextrakt zugegeben wird; die hierdurch vermehrte Glykogenbildung ist nicht das Ergebnis einer Aktivierung des glykogenbildenden Fermentes, sondern die Folge begünstigten Zellwachstums. (Journ. of Physiol. 36. 149—63. 29/11. 1907. London.)

ABDERHALDEN.

Fritz Hayduck, *Über Giftwirkungen von Getreide auf Hefe* (vgl. DELBRÜCK, LANGE, Wechschr. f. Brauerei 23. 513; C. 1906. II. 1773; LANGE, Wechschr. f. Brauerei 24. 417; C. 1907. II. 1752). Der Giftstoff, welcher unter den Eiweißstoffen des Getreides zu suchen ist, löst sich nicht in A., Ä., ist fast unl. in destilliertem W., löst sich aber gut in wss. Glycerinsgg. und in schwefelsäurehaltigem W.; aus auf letztere Art hergestellten Auszügen wird durch Neutralisieren mit Natronlauge das Gift teilweise als flockiger Eiweißniederschlag gefällt. Auch peptische Enzyme bewirken erhebliche Lsg. Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Roh-eiweißgehalt und der Stärke der Giftwrkg. konnte weder bei Gerste noch bei Weizen beobachtet werden. — Durch Hydrolyse mit Säure oder Alkali, sowie durch enzymatischen Abbau (Trypsin) wird der Giftstoff völlig, durch Mälzen, Darren u. Vermaischen des Getreides nur zum Teil zerstört. Kochen mit W. vernichtet den Giftstoff im Roggen, aber nicht im Weizen; letzterer bleibt auch beim Sieden mit A. unangegriffen.

Die Giftwrkg. des Weizenmehls wird durch anorganische Salze abgeschwächt oder völlig aufgehoben. Besonders stark wirksam sind Calciumcarbonat und Soda; dann folgen, mehr oder minder stark abschwächend, andere Kalksalze, sowie Barium- und Zinksalze, alle schon in geringen Mengen von merkbarem Einfluß. In viel größeren Dosen wirken auch die Chloride, Sulfate und Phosphate des Kaliums u. Ammoniums abschwächend auf die Vergiftungserscheinungen; in der Mitte zwischen Alkali- u. Erdalkalisalzen stehen die Magnesiumsalze.

Die Wrkg. des Giftstoffs auf Hefe tritt nicht nur in rein wss. Zuckerlsgg. hervor, sondern bleibt auch auf Zusatz von Hefewasser u. in Würze bestehen. Durch Alter oder warme Lagerung geschwächte Hefen sind etwas empfindlicher gegen Weizenmehl als frische Hefen. Durch Züchtung unter den Bedingungen der Lufthefefabrikation (Preßhefe) wird untergärrige Hefe nicht widerstandsfähiger gegen das Gift. Die Gärwrkg. von *Acetondauerhefe* wird durch Zusatz von Weizenmehl verringert. In einem Rohrzucker enthaltenden wss. Weizenauszuge hebt die untergärrige Bierhefe, welche darin abstirbt, die Giftwrkg. auf; nachher zugesetzte Hefe

bleibt ungeschädigt. — Verss., Mais und Hafer durch geeignete Vorbehandlung ebenso giftig für untergärende Bierhefe zu machen wie Weizen, hatten geringen oder keinen Erfolg. (Wechschr. f. Brauerei 24. 673—79. 7/12. 685—92. 14/12. 706—14. 21/12. 746—55. 28/12. 1907. Berlin. Techn.-wissensch. Lab. des Inst. f. Gärungsgewerbe.)
MEISENHEIMER.

Maurice Javillier, *Günstiger Einfluß kleiner Mengen Zink auf die Vegetation von Sterigmatocystis nigra*. Im Gegensatz zu COUPIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 392; C. 1903. I. 729) bestätigt Vf. die Angaben von RAULIN (1870) über die günstige Wrkg. sehr geringer Mengen Zn auf die Entw. von *Aspergillus niger*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1212—1215. [9/12*.] 1907.)
LÖB.

F. Rothenbach und W. Donselt, *Über Enzymtätigkeit der Essigpilze*. Die Essigsäurebildung durch ein Acetondauerpräparat von *Bacterium aceti* HANSEN wird auf Zusatz von 0,2% H_2O_2 zu der 2% A. enthaltenden wss. Fl. nicht gefördert, sondern geschädigt; das Ergebnis deckt sich mit dem früher von ROTHENBACH u. HOFFMANN (Ztschr. f. Spiritusindustrie 30. 368; C. 1907. II. 1004) mit der Weinessigbakterie βR erhaltenen Resultat. (Dtsch. Essigind. 11. 422—23. 27/12. 1907.)
MEISENHEIMER.

E. Alilaire, *Über die Gegenwart von Phosphor im Fett von Mikroben*. Bei allen untersuchten Mikroorganismen ließ sich P im Fett nachweisen, außer bei *Chlorella vulgaris*. Der P scheint in den Lecithinen enthalten zu sein. Außer anderen wurden untersucht: Cholera vibrionen, Typhusbazillen, *Bacterium coli* und prodigiosus, Tuberkel-, Diphtherie- Pestbazillen, Streptokokken, Pneumokokken, Gonokokken u. Meningokokken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1215—17. [9/12*.] 1907.)
LÖB.

A. F. Lebedew, *Über die Assimilation des Kohlenstoffs bei wasserstoffoxydierenden Bakterien*. Vf. prüfte, ob bei Zerlegung der CO_2 freier O durch Mikroorganismen (angewandt wurde ein wasserstoffoxydierender Coccus) gebildet wird, der zur Oxydation des H gebraucht werden kann, und zwar mit positivem Resultat. Nach den Verss. scheint es sehr wahrscheinlich zu sein, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen dem Chemismus der CO_2 -Assimilation der grünen Pflanzen und dem der Bakterien zu verzeichnen ist. (Biochem. Ztschr. 7. 1—10. 6/12. [15/9.] 1907. Odessa. Agrik.-chem. Lab. der Neuruss. Univ.)
RONA.

Moussu und Goupil, *Wirkung von Chlor auf den Tuberkelbazillus*. Durch längere Behandlung mit Cl werden Tuberkelbazillen in ihrem körperlichen Zusammenhang und ihrem Aussehen völlig verändert. Sie bilden kleine, nicht ausfärbare Kugeln oder Körner. Vielleicht haben sich chlorhaltige bazilläre Derivate mit besonderen Eigenschaften gebildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1231—32. [9/12*.] 1907.)
LÖB.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Brüning, *Zinkhaltige Trinkwässer*. Bezugnehmend auf die Mitteilung von SCHWARZ (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 482; C. 1907. II. 1753) bemerkt Vf., daß die Löslichkeit eines Metalls von seiner Lösungstension gegenüber der lösenden Fl. abhängt. Bei vollkommen verzinkten Eisenröhren — ein Fall, der kaum vorkommen wird — handelt es sich nur um die an sich schon große Lösungstension des Zn. Liegt aber das Fe durch Verletzung der Zn-Schicht an

einigen Stellen frei, so bilden sich dort kurzgeschlossene galvanische Ketten, u. das Metall mit der größeren Lösungstension, hier das Zn, geht in Lsg.; eine B. von $ZnCO_3$ auf dem Rohre selbst ist infolgedessen ausgeschlossen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 14. 755—56. 15/12. 1907. Düsseldorf.) RÜHLE.

Ernest Quant, *Der Desinfektionswert der Kresolseifenlösung*, Brit. Pharm. Codex. (Vgl. MC BRYDE, U. S. Dep. of Agriculture, Bulletin 1907. Nr. 100. 7; C. 1907. II. 1435.) Vf. stellte fest, daß die keimtötende Kraft der Kresolseifenlg. in einer Verdünnung 1 : 400 gleich der einer 1%ig. Carbonsäurelg. ist. Eine 2%ig. Kresolseifenlg. tötete Typhus- und Diphtheriebazillen innerhalb 1 Minute ab. Vf. schlägt vor, die Kresolseifenlg. mit dem Namen „*Kreocid*“ zu bezeichnen. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 778. 14/12. 1907. Torquay.) HEIDUSCHKA.

J. Herzog, *Über die Beschaffenheit und Prüfung eines Cresolum crudum für das Deutsche Arzneibuch*. Auf die Einwendungen EGERs (S. 405) gegen den Inhalt einer früheren Arbeit des Vfs. (Apoth.-Ztg. 22. 77) erwidert dieser folgendes: 1. Die Behauptung des Vfs., daß bei hochprozentigen *m*-Kresolen die Best. nach RASCHIG ungenaue Resultate ergebe, läßt sich nach EGER durch Nitrierung von reinem *m*-Kresol widerlegen. Hierzu bemerkt der Vf., daß er zu seinen Verss. nur die reinen Präparate von KAHLBAUM verwendet habe. Diese Kresole ergaben, entsprechend der Zus. der Handelsware gemischt und nach der Methode RASCHIGs nitriert, stets zutreffende Zahlen. Als aber 10 g *m*-Kresol für sich nach RASCHIG behandelt wurden, resultierten das erstmal 82,7% statt 100%, das zweitemal 85,6%. Ein Gemisch von 9 g reinem *m*-Kresol und 1 g reinem *p*-Kresol, nach RASCHIG nitriert, ergaben 73,5% statt 90% *m*-Kresol. — 2. Für die Berechtigung seiner Schlußfolgerung, daß auch andere, von RASCHIG nicht angeführte Verunreinigungen die Methode unbrauchbar gestalten, führt Vf. RASCHIG selbst als Zeugen an, der angibt (Ztschr. f. angew. Ch. 13. 761; C. 1900. II. 783), daß ein Kresol, das hauptsächlich zwischen 190—200° destilliert, kaum Phenol enthält und stets einen Krystallkuchen gibt. — 3. In bezug auf die nachträgliche Ausscheidung von Nitroprod. aus der Mutterlauge bemerkt Vf., daß er in den meisten Fällen nach Zusatz des Waschwassers zur Mutterlauge nicht beachtenswerte Ausscheidungen feststellte und daß er aber in seiner Arbeit die in einzelnen Fällen auf Zusatz von W. zur Mutterlauge eintretende nicht unbeträchtliche Abscheidung erwähnt. Vf. hält Behauptung 1 und 3 vollinhaltlich aufrecht, während er wegen 2 auf RASCHIG verweist. — Zum Schluß führt Vf. noch die Gründe näher an, die ihn veranlaßten, den Kp. des von ihm für das Arzneibuch vorgeschlagenen Kresols bei 198—202° anzugeben. (Pharmaz. Ztg. 53. 8—9. 1/1. Berlin. Pharm. Inst. der Univ.) HEIDUSCHKA.

Ferdinand Blumenthal und Ernst Jacoby, *Versuche über den Chemismus der Kresolvergiftung*. Wird nach der Annahme der Vff. der Tod bei der Lysolvergiftung durch Aufnahme des Kresols durch die Nervensubstanz hervorgerufen, so mußte bei solchen Tieren, die eine Lysolvergiftung überstanden, weit weniger Lysol im Nervensystem sich aufgespeichert finden als bei Tieren, die die Vergiftung nicht ertrugen. Die Verss. zeigten nun, daß alle mit mit W. verd. Lysol behandelten Kaninchen im Augenblick ihres Todes ungefähr dieselbe Menge Kresol (0,0049 bis 0,0057 g) in ihrer Gehirnschubstanz beherbergten, während die zu gleicher Zeit getöteten mit mit Olivenöl verd. Lysol behandelten (vollkommen munteren) Tiere in ihrem Gehirn weit geringere Mengen (0,0014—0,0031 g) Kresol aufwiesen. — Die Menge Kresol im Gehirn ist unabhängig von der Lysoldosis, mit welcher die Tiere vergiftet worden sind. — Die anderen Organe zeigen keine solche Regel-

mäßigkeit in der Aufnahme des Kresols. Bei der Vergiftung mit Lysol-Öl wurde das Kresol mit dem Harn ziemlich schnell, anscheinend schneller als bei den Lysol-Wassertieren ausgeschieden. (Biochem. Ztschr. 7. 39—44. 6/12. [10/11.] 1907. Berlin. I. med. Univ.-Klinik.)

RONA.

F. J. Lloyd, *Weitere Analysen von kondensierter Milch*. Aus den Analysen von kondensierter Magermilch und Vollmilch geht hervor, daß eine Volumenreduktion auf ein Drittel ausgeführt worden war. Da nach den Anweisungen eine Verdünnung mit 4—5 Raumteilen W. vorgenommen werden soll, so ist die so erhaltene Milch viel schlechter und wesentlich teurer als frische Milch. Als Kindermilch dürften solche Prodd. keinesfalls zu verwenden sein. (Chem. News 96. 225. 8/11. [Sept.] 1907. London E. C. Trinity Square. Muscovy House. Lab.)

FRANZ.

Artur Luerssen u. M. Kühn, *Yoghurt, die bulgarische Sauermilch*. Vff. stellen die bisherigen Erfahrungen über den Yoghurt zusammen und teilen einige Nachunterss. mit, die die bisherigen Kenntnisse über Yoghurt erweitern sollen. Es wurden geprüft 1. drei verschiedene Sendungen von Yoghurtpulver „Maya bulgare“ der Société de la Maya bulgare Paris, — 2. „Yoghurttabletten — Dr. TRAINER“ von OSKAR MÜHLRADT, Berlin. — 3. „Yoghurtferment Maya — Dr. TRAINER“ von OSKAR MÜHLRADT. — 4. „Lactobacilline“ = Tabletten der Gesellschaft „Le Ferment“ Paris. — 5. „Lactobacilline“ = Pulver von der gleichen Gesellschaft. — 6. „Lactobacilline“ = Bouillon und 7. frischer Yoghurt aus Sofia. Es wird das morphologische und biologische Verhalten der von den Vff. isolierten 3 Yoghurtbakterien, Bac. bulgaricus, K rnchenbacillus und des Diplostreptococcus, beschrieben. Die Yoghurtbazillen siedelten sich bei den an sich selbst angestellten Verss. im Darm nicht an und verdrängen auch nicht die gewöhnlichen Darmbakterien. Die Verwendung der Reinkultursauermilch als di tisches Mittel in der Krankenbehandlung und auch im gewöhnlichen Leben kann empfohlen werden, dagegen muß man mit der Annahme spezifischer Heilwrkkg. vorsichtig sein. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 234—48. Königsberg. i. Pr. Hyg. Inst. Sep. von Vff.)

PROSKAUER.

Adolf Reitz, *Die Milchversorgung der Großstädte*. (Vortrag im Württemb. Bez.-Ver. des Ver. deutscher Chemiker.) Vf. gedenkt zunächst der verschiedenen Verff., die Milch keimfrei sowie der Frauenmilch ähnlich (BACKHAUS, SZÉKELY) zu machen und bespricht dann die zur Gewinnung und zum Vertriebe einwandfreier Milch erforderlichen Maßnahmen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 13—17. 3/1. 1908. [19/11. 1907.]

RÜHLE.

A. J. J. Vandevelde, *Untersuchungen über die Proteolyse der Kuhmilch*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 434—58. — C. 1908. I. 152.)

MEISENHEIMER.

L. Archbutt, *Einige algerische Olivenöle*. Teil II. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 453; C. 1907. II. 832.) Die untersuchten Öle sind ebenfalls frei von Arachinsäure und Lignocerin-säure. BELLIER'S (Ann. Chim. analyt. appl. 4. 4; C. 99. I. 454) qualitative Rk. auf Arachinsäure ist, wenn sorgfältig angestellt, sehr zuverlässig. Mit einer Ausnahme gab kein Öl beim Schütteln mit HNO₃ (D. 1,375) eine sofort auftretende Färbung. Einige Öle hatten sehr hohe Jodzahlen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1185—86. 30/11. [30/10.*] 1907.)

FRANZ.

W. Van Rijn, *Zinkhaltiges Sesamöl*. Es ist dringend zu raten, ein Öl in Glasflaschen statt in Metallröhren aufzubewahren. Durch Einw. der freien SS. eines in einer Metallröhre aufbewahrten Sesam les auf das Zink der Röhre entstanden

Zinksalze der *Palmitin-, Stearin- und Ölsäure* in äquimolekularen Mengen. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 21—26. 4/1. 1908. [4/12. 1907.] Rotterdam.) LEIMBACH.

P. Mazé, *Bedeutung der Temperatur bei der Herstellung, dem Reifen und Lagern der Weichkäse*. Da die Säure der Milch von Tag zu Tag verschieden ist, so muß dieser die Temperatur beim Labzusatz und die Menge des Labs selbst täglich angepaßt werden, wenn die Milch verwendet wird, wie sie ist. Die Temperatur der Milch bei Zusatz des Labs kann daher von 26—27° im Sommer bis 30—32° im Winter steigen. Es empfiehlt sich daher, die Milchsäuregärung möglichst zu regeln, um stets unter sich möglichst gleichbleibenden Verhältnissen arbeiten zu können. Ist der Quark in die Form gebracht, so dauert die Wrkg. des Labs noch fort, wenn die Temperatur nicht bis auf 20° sinkt, wobei das Lab seine Wrkg. verliert. Das Abtropfen wird dann nur noch durch die Milchsäuregärung bedingt, für die mindestens 18—20° erforderlich sind. Das Salzen geschieht sehr gut bei 15—16°; für das Trocknen ist eine Temperatur unter 15° anzuraten. Beim Reifen kommt es darauf an, die Entw. des Schimmels zu hemmen, sobald die Käsemasse keinen Milchzucker und keine Milchsäure mehr enthält. Neben andern Mitteln, dies zu erreichen, ist die Regelung der Temperatur das wichtigste, und etwa 10° sind am geeignetsten hierfür. Es entwickeln sich dann gewisse Bakterien, die NH₃ erzeugen, durch das die noch vorhandene Milchsäure neutralisiert wird, und somit die durch die Wrkg. der Milchsäurebakterien entstandene Casease, die in saurem Mittel unwirksam bleibt, in Tätigkeit zu treten vermag. Für die Aufbewahrung sind Temperaturen unter 4° am besten, da die Käse dann keinen merklichen Veränderungen unterliegen; es empfiehlt sich, nur saure Käse aufzubewahren, da das durch den O der Luft bewirkte Ranzigwerden in alkal. Mittel schneller vor sich geht als in saurem. (L'Industrie Laitière 32. 161—69; Milch-Ztg. 37. 15—17. 11/1. Inst. PASTEUR. Ref. J. KAUFMANN.) RÜHLE.

J. Boes, *Johannisbeerwein*. Wie die quantitative Zus. der Beerenfrüchte von verschiedenen Umständen wie Jahrgang, Reifegrad, Klima, Witterung etc. abhängig ist und innerhalb weiter Grenzen schwankt, so kann man auch bei *Beerenweinen* nur eine sehr schwankende Zus. erwarten. Vf. führt folgende Mittelzahlen über Johannisbeerwein aus der Gegend von Jüterbog an: D. 1,0212—1,0549. — 100 cem enthielten g: Alkohol 6,34—11,72, Extrakt 10,30—19,03, Asche 0,215—0,250, freie Säure (Äpfelsäure) 1,06—1,43. — Die Unters. des Johannisbeerweines geschieht nach den gleichen Methoden wie die des Traubenweines, da die Bestimmungen des Weingesetzes auch auf Beerenweine Anwendung finden. (Apoth.-Ztg. 23. 54. 18/1.)

VOLLAND.

Allister Maclean Wright, *Fleischextrakt von Neu-Seeland*. Derselbe wird zumeist aus Hammelfleisch hergestellt u. unterscheidet sich hinsichtlich seiner Zus. nicht wesentlich von südamerikanischem (aus Rindfleisch) und australischem Extrakt. Nur eine Probe weicht hierin ab, hauptsächlich wegen ihres hohen Fettgehaltes (14,1%); sie ist aus Hammelköpfen hergestellt. Eine Tabelle enthält die Ergebnisse der Unters. (Chem. News 97. 50. 31/1. 1908; Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1229. 16/12. [26/9.*] 1907.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Endolf Höber, *Beiträge zur physikalischen Chemie der Erregung und der Narkose*. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. wie folgt zusammen: Bei der lokalen Behandlung unverletzter Sartorien mit isotonischen Legg. neutraler Alkalisalze entstehen Ruhestrome von je nach dem Salz verschiedener Spannung und

Richtung. Die stromentwickelnden Fähigkeiten der Kationen und Anionen stufen sich dabei in der gleichen Richtung ab, in der sich die Fähigkeiten der Ionen, den Lösungszustand von Eiweiß und Lecithin zu beeinflussen, abstufen. Salze, die den Ruhestrom von regulärer Richtung (Längs-Querschnittstrom) erzeugen, heben die Erregbarkeit auf, Salze, welche keinen oder einen konträren Strom erzeugen, vermögen die Erregbarkeit zu konservieren; aus diesen Tatsachen folgt, daß Erregung, elektrische Rk. der Erregung und Kolloidkonsistenz zusammenhängen. — Erregung, natürliche elektrische Rk. bei der Erregung, d. h. Aktionsstrom, und künstliche elektrische Rk. durch Salze, d. h. Salzruhestrom, werden durch Narkotika gehemmt, und dem vorherigen entsprechend auch die mit Erregbarkeitsänderung einhergehende Kolloidzustandsänderung (des Achsenzylinders). — Die Narkotika hemmen also den zur normalen Erregung gehörigen Kolloidprozeß, und es ist anzunehmen, daß dieser Kolloidprozeß sich im Lecithin abspielt. Narkose beruht also auf Ansammlung lipoidlöslicher Substanz im lipoiden Lecithin bis zu einer bestimmten Konzentration und Sistierung des sich normaler Weise bei der Erregung dort abspielenden Kolloidvorganges durch diese Substanz. — Die Erdalkali-, speziell die Calciumsalze wirken in mehrfacher Hinsicht ähnlich wie die Narkotika. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 120. 492—516. 16/12. 1907. Zürich. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

G. A. Buckmaster und J. A. Gardner, *Die Höhe der Chloroformaufnahme durch das Blut während der Anästhesie*. Vff. konnten durch eine Reihe weiterer Verss. über den Gehalt des Blutes an Chlf. die Resultate früherer Unterss. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 309; C. 1907. II. 747) bestätigen. Der Chloroformgehalt des Blutes steigt im Anfang der Anästhesie ziemlich rasch bis zu einem Werte, der sich dem Maximum nähert. Während dieser Periode wird das Respirationszentrum stark beeinflußt, die Atmung wird infolge dessen schwächer u. muß häufig künstliche Atmung angewendet werden. Nach Überwindung dieses Stadiums steigt der Chloroformgehalt rasch zum Maximum an. Ein Aussetzen der Herz-tätigkeit wurde bei dem von den Vff. angewandten Mengen (bis 5% der Atmungsluft) nicht beobachtet, das gefährliche Moment ist nur das Aussetzen der Atmung. Die Verss. sind durch ausführliche Kurven u. Tabellen illustriert, die im Original einzusehen sind. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 555—65. 18/11. [18/4.] 1907. London. Univ. Physiol. Lab.) BRAHM.

Georg A. Buckmaster und J. A. Gardner, *Die Funktion der roten Blutkörperchen bei der Chloroformanästhesie*. Zur Klärung der Frage, ob die Erythrocyten bei der Chlf. Anästhesie den Transport des Chlf. von u. zur Lunge bewerkstelligen, stellten Vff. eine große Reihe von Verss. an. Variiert wurden das Volumen des zirkulierenden Blutes und der Prozentgehalt an Chlf. Vff. glauben aus chem. Verss. schließen zu dürfen, daß die roten Blutkörperchen für den Transport des Chlf. im Blute die Hauptträger sind. Einzelheiten, Methodik und Respirationsskurven sind im Original einzusehen. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 566 bis 579. 18/11. [18/4.] 1907. London. Univ. Physiol. Lab.) BRAHM.

Georg A. Buckmaster und J. A. Gardner, *Die Höhe der Chloroformausscheidung aus dem Blute nach der Anästhesie*. Vff. fanden die Ausscheidung des Chlf. abhängig von dem physiologischen Zustand des einzelnen Versuchstieres. Die Ausscheidung erfolgt anfänglich rasch, um dann langsam abzunehmen, jedoch ist die anfängliche Steigerung nicht so rapide, wie bei der Chloroformaufnahme im Blute, wodurch der ganze Ausscheidungsprozeß sich etwas langsamer gestaltet. Mit dieser Erscheinung hängt das Verschwinden und Wiedererscheinen der verschiedenen Reflexe zusammen. Hunde u. Katzen verhalten sich verschieden. Bei

den Verss. der Vf. mit Katzen war in dem arteriellen Blute nach 15—20 Minuten der Chloroformgehalt um 50% gesunken. Künstliche Atmung steigert die Ausscheidung. Weiter finden sich Angaben über den Gehalt des venösen u. arteriellen Blutes an Chlf. Derselbe wechselt und hängt von bestimmten Momenten während der Ausscheidung in der Lunge ab. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 579 bis 589. 18/11. [19/7.] 1907. London. Univ. Physiol. Lab.)
 * BRAHM.

E. Burvill-Holmes, *Die Opsonintheorie in Beziehung zur Tuberkulose*. Auf Grund der Opsinentheorie teilt Vf. ein Verf. mit, welches zur *Diagnose von Tuberkulose* benutzt wird. Es finden sich Angaben über die Herst. der Suspension, Feststellung des Opsoninindex und Färbemethoden. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Pharm. 79. 563—69. Dez. 1907. Philadelphia. Phipps Institut.)
 BRAHM.

Arohibald E. Garrod u. W. H. Hurlley, *Über das vermutete Auftreten von Uroleucinsäure im Harn bei einigen Fällen von Alkaptonurie*. Vf. wiederholen KIRKS Methode der Darst. von Alkaptonsäuren (Journ. of Anat. u. Physiol. 23. 59) und gewinnen durch fraktionierte Fällung mit Pb-Acetat als letzte Fraktion das Pb-Salz einer S., die in ihrem F. 134—136° und in ihren Eigenschaften der Uroleucinsäure von KIRK, HUPPERT (Ztschr. f. physiol. Ch. 15. 228) und LANGSTEIN u. E. MEYER (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 78. 165) entspricht. Vf. charakterisieren die erhaltene S. als Homogentisinsäure, die durch geringe Verunreinigungen niedriger schmilzt. Auf Grund dieser Unters., u. weil die von NEUBAUER u. FLATOW (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 379; C. 1907. II. 900—2) synthetisch dargestellte Uroleucinsäure (= Hydrochinon- α -milchsäure) vom F. 87° nicht die vermutete Uroleucinsäure ist, kommen Vf. zum Schluß, daß die Existenz einer zweiten Alkaptonsäure im Harn nicht erwiesen ist. (Journ. of Physiol. 36. 136—41. 29/11. 1907. London. Lab. für chem. Pathol.)
 ABDERHALDEN.

E. St. Faust u. T. W. Tallquist, *Über die Ursachen der Botrioccephalusanämie*. Die in dem Botrioccephaluslipoid (Ztschr. f. klin. Med. 61. 427—532) enthaltene hämolyisierende Substanz ist Ölsäure, die sich als Cholesterinester vorfindet. Verss. mit verschiedenen ungesättigten Säuren ergaben, daß die ungesättigte chemische Natur von Bedeutung für die hämolytische Wrkg. ist. Auch die physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit, Emulsionsfähigkeit) dieser Substanzen sind von Wichtigkeit. Analysen von Darmschleimhäuten beweisen ein normales reichliches Vorkommen von Cholesterinsäure im Verdauungstraktus. Nach Verfütterung von synthetischem Cholesterinsäureester an einen Hund konnte im Chylus Ölsäure, aber nicht Cholesterin nachgewiesen werden, das sich in den Faeces vorfindet. Bei Verfütterung von Ölsäure ist in Blut und Chylus freie Ölsäure vorhanden. Die hämolyisierende und anämisierende Wrkg. vom Darmkanal aus wird hiermit durch eine Spaltung und vermehrte Resorption der hierbei entstehenden Ölsäureseifen erklärt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 367—85. 21/11. 1907. Straßburg. Lab. für exper. Pharmak.)
 ABDERHALDEN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Gleditsch, *Über das Lithium in radioaktiven Mineralien*. Vf. hat in Joachims-thaler Pechblende Li nachgewiesen. Die Unters. ist durch die Mitteilung von RAMSAY über die Umwandlung von Cu in Li durch Ra-Emanation angeregt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1148. [9/12.*] 1907.)
 LÖB.

F. Bascom und V. Goldschmidt, *Anhydritzwilling von Aussee*. Der Krystall ist in der bekannten Weise (Zwillingebene das Brachydoma) verzwilligt u. weist als neue Form (151) auf. (Ztschr. f. Krystallogr. 44. 65—68; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 487—90. Dezember 1907.) ETZOLD.

Charles Palache, *Olivinorkommen im Serpentin von Chester und Middlefield, Mass.* In einer Serpentinlinse wurde eine 2 Zoll starke Olivinader beobachtet, die sich augenscheinlich aus dem Serpentin rückgebildet hat. Der Olivin besteht auf Grund von SCHALLERS Analyse nach Abzug von 16,16% Umwandlungsprodd. (Magnesit, Brucit, Serpentin) aus 41,58 SiO₂, 9,33 FeO (für das gesamte Eisen), 48,94 MgO und 0,14 MnO. Wahrscheinlich stammen von ihm die Serpentinpseudomorphosen nach Olivin, welche EMERSON (U. St. Geol. Survey, Monograph 29. 81—101) als *Hampshirit* von derselben Lokalität beschrieben hat. Wenn PARSONS (Bull. Minnesota Acad. Sci. 4. 268. 276) auf die Ähnlichkeit derselben mit Humit hinweist, so ist dem gegenüber auf die schlechte Meßbarkeit, auf das Fehlen von F u. den nunmehr gemachten Fund echter Olivine an der gleichen Stelle hinzuweisen. Wenn schließlich ROE, der Mitarbeiter PARSONS', den Serpentin der Pseudomorphosen als *Hampshirit* bestehen lassen und die sie enthaltende Serpentinmatrix als *Hampdenit* bezeichnen möchte, so ist Vf. dafür, beide Bezeichnungen zu streichen, besonders da man für Serpentinvarietäten wie den Hampdenit bereits die Bezeichnung Pikrolith hat. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 491—95. Dez. 1907. HARVARD University.) ETZOLD.

A. A. Hall, *Das Öl des Hangenden des Cockshead Kohlenflötzes, Nord-Staffordshire*. Das in dünnen Lagen vorkommende rohe Öl ist bei 15° fest, von dunkelbrauner, im reflektierten Lichte von schmutziggrüner Farbe. Kochendes W. entzog dem Öle Spuren S-haltiger Verb. und NaOH-Lsg. Spuren von Phenolen. Der Gehalt an S betrug 0,62%. Die flüchtigen Bestandteile betragen 98,25%, Asche 0,03%, C im Rückstande 1,71%. Bei 20 mm Druck und unter Durchleiten eines schwachen Luftstromes destillierte das Öl schnell ohne merkbare Zers. bis zu 300°. Das Destillat (80% des Ganzen) war hellgelb und bei 15° fl. Durch gebrochene Dest. wurde dieses gereinigte Öl in verschiedene Anteile zerlegt, deren Olefingehalt bis 220° (bei 20 mm Druck) zunahm und zwischen 2—11% schwankte. Optische Aktivität wurde nicht beobachtet. Das Öl erwies sich als eine Mischung von Paraffinen, zumeist von hohem Mol.-Gew., mit Olefinen und wahrscheinlich Naphthenen und phenolartigen Verb. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1223—24. 16/12. [7/11*.] 1907.)

RÜHLE.

P. Phillips Bedson, *Paraffinwachs aus dem Ladysmith-Schachte der Kohlenzechen von Whitehaven*. Es ist eine braune, halbf., brennbare M. ohne Aschenbestandteile; in den flüchtigen Teilen wurden Spuren von S gefunden. Die durch gebrochene Dest. erhaltenen Anteile bestanden zumeist aus festen Paraffinen mit geringen Mengen von Olefinen. Optische Aktivität wurde nicht beobachtet. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1224—25. 16/12. [7/11*.] 1907.)

RÜHLE.

J. Thoulet, *Untersuchung eines Meeresbodens von der Küste des Ärmelkanals*. Die Bodenprobe wurde südöstlich von New-Haven in 25 m Tiefe entnommen; sie bestand zu 72,5% aus Quarz, zu 6% aus schwerem Sand, zu 2,6% aus leichtem Sand, zu 1,9% aus eisenhaltigem Ton und zu 17,00% aus Kalk. Der schwere Sand war zusammengesetzt aus pisolithartigen Limonitknöllchen, deren Hauptmenge glänzend schwarz war, während der Rest ein ziegelrotes und ockergelbes Aussehen zeigte. In sehr geringer Menge fanden sich auch kleine Zirkon- und Korundkörner vor. Der leichte, vom Elektromagneten angezogene Sand bestand aus pisolith-

artigen, ziegelroten, ockergelben und schmutzig weißen Körnern, sowie aus *Glaukonit*. Der leichte, vom Magneten nicht angezogene Sand setzte sich zusammen aus Quarz, etwas Feldspat und sehr wenig Kiesel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1241—43. [9/12.* 1907.] DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

B. Wagner, *Vergleich der Gehaltsbestimmungen von Lösungen mittels des spezifischen Gewichtes und des Zeißschen Eintauchrefraktometers*. (Vortrag auf der 12. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands am 19.—22/9. 1907 in Goslar). Vf. hat seine früheren Unterss. (Chem.-Ztg. 30. 38 u. 1181; C. 1906. I. 599 u. 1907. I. 189; sowie Ztschr. f. anal. Ch. 46. 501 u. 508; C. 1907. II. 844 u. 1018) fortgeführt u. im ganzen 114 Tabellen für die refraktometrische Gehaltsbest. von Lsgg. fertiggestellt. Die Vorzüge, welche das refraktometrische Verf. gegenüber den anderen Verff. der Best. der D. von Lsgg. besitzt, werden eingehend besprochen. (Ztschr. f. öffentl. Chemie. 13. 483—88. 30/12. 1907. Sondershausen.) RÜHLE.

Emil Westergaard, *Die Anwendung von Lovibonds Colorimeter bei der Untersuchung von Spirituosen etc.* Bei der Unters. verschiedener Branntweine nahm Vf. die übliche colorimetrische Best. des Aldehyds und Furfurols nicht durch Vergleichung der erhaltenen Farbtöne mit der Kontrolllg. vor, wobei Schwierigkeiten entstanden, sondern durch Neutralisieren, d. i. Auslöschen, derselben mit der erforderlichen Anzahl blauer und gelber Glasplatten. Vorversuche mit Lsgg. bekannten Gehalts an Aldehyd und Furfurol ergaben zunächst den Zusammenhang zwischen Aldehyd-, bezw. Furfurolgehalt und der Zahl der erforderlichen Platten. Die Ergebnisse der Verss. sind in verschiedenen Tabellen zusammengestellt. Auf denselben Grundlagen fußend, hat Vf. auch die Best. des NH_3 mit NESSLERS Reagens und der salpetrigen S. mit Metaphenyldiamin ausgeführt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1226—28. 16/12. [25/10*.] 1907. Edinburg. Heriot Watt College.) RÜHLE.

F. Epstein u. R. Doht, *Über die Verwendung von Silber bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen*. Statt der üblichen blanken Kupferspirale verwenden Vf. bei der Verbrennung N-haltiger Substanzen mit sehr gutem Erfolg eine blankte Silberspirale zur Reduktion der Stickoxyde, wie solche bereits früher von STEIN und CALBERLA (Journ. f. prakt. Ch. 107. 232; Ztschr. f. anal. Ch. 8. 83) etc. vorgeschlagen war; dieselbe bleibt stets im Rohr u. braucht nicht jedesmal reduziert zu werden. Selbst bei Körpern wie Pikrinsäure konnten richtige Zahlen für C erhalten werden, nur mußte man dann die Ag-Spirale sehr stark erhitzen, indem man an dieser Stelle die Unterlage entfernte und die Röhre nur mit einem Drahtnetz umwickelte. Bei sehr großem Halogengehalt empfiehlt es sich, auch direkt hinter das Schiffchen eine Ag-Spirale von 1—2 cm Länge zu geben, damit die andere Silberspirale durch B. von Halogensilber nicht an Wirksamkeit einbüßt. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 771—73. Dez. 1907. Wien. Lab. f. chem. Technologie org. Stoffe an d. K. K. techn. Hochschule.) DITTRICH.

Kenji Saito, *Über die Bedeutung des Bacillus coli communis als Indicator für Verunreinigung von Wasser mit Fäkalien*. Vf. benutzte zu seinen Verss. Anreicherungen in Milchzuckerbouillon. Er fand den Bac. coli comm. in allen untersuchten Brunnenwassern, wenn er mehr als 100 ccm W. verwendete. Aus der Ggw. dieses Bacillus kann man nicht ohne weiteres auf Verunreinigung des Brunnens mit Fäkalien schließen. (Arch. f. Hyg. 63. 215—36. Kyoto. Hygien. Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

F. Foerster, *Elektroanalyse*. Der Vf. gibt eine übersichtliche Zusammenfassung der neueren Arbeiten über Elektroanalyse, mit besonderer Berücksichtigung des Fortschrittes, den man der Einführung einer lebhaften Rührung des Elektrolyten verdankt. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 3—12. 3/1. 1908. [6/12. 1907.]) SACKUR.

O. Gasparini, *Elektrolytische Oxydationen in ihrer Anwendung auf die quantitative Analyse*. Die Arbeitsweise des Vfs. und die von ihm benutzten App. sind bereits früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. II. 94; Gaz. chim ital. 35. I. 501; Chem.-Ztg. 31. 641; C. 1904. II. 852; 1905. II. 522; 1907. II. 483, sowie Vf. und SCURTI, Staz. sperim. agrar. ital. 40. 150; C. 1907. II. 1116) beschrieben worden. Die vom elektrischen Strom gespaltene *Salpetersäure* bildet nach Vf. das energischste Oxydationsmittel auf feuchtem Wege, das man bis jetzt kennt. Die Methode eignet sich auch zur toxikologischen Unters. auf Mineralgifte, ferner als Ersatz der CARIUSSchen zur Best. von S und Hg in organischen Substanzen, zur Analyse von Gummi, Leder und dergl., von Rhodanverbb., zur Best. von Phosphorsäure, Kali etc. im Wein, Dünger, Boden, Samen etc., zur Analyse von Schwefel als solchem, von anorganischen S-Verbb., von Mineralien, wie Fahlerz, Pyrit, Chalkopyrit. Wegen der Einzelheiten der Methode und ihrer Ausführung sei auf die früheren Referate verwiesen.

G. SAVINI und Vf. berichten noch eingehend über die Best. des S in organ. Substanzen mittels der elektrolytischen Methode, die, weit bequemer als die CARIUSsche, selbst Verbb. wie Sulfonal, Taurin in höchstens 5 Stunden oxydiert, während bei den leichter angreifbaren Verbb. die Oxydation $\frac{1}{4}$ —1 Stunde nur dauert. Man bringt die betreffende Substanz in das Rohr, gibt vorsichtig konz. HNO_3 , D. 1,42, hinzu, elektrolysiert mit 3—4 Amp. und etwa 8 Volt, vereinigt die Fll. des Rohrs u. der Kugeln mit den Waschwässern, verdampft zur Trockne, nimmt einige Male mit W. und HCl auf u. fällt nach genügender Verdünnung mit w. BaCl_2 . Zweckmäßig benutzt man statt der gewichtsanalytischen die volumetrische Methode; man verjagt die ganze HNO_3 durch HCl, nimmt mehrmals mit W. auf und bestimmt das Cl nach VOLHARD. Die Methode von Vf. versagte nur beim *Schwefelkohlenstoff*, dagegen wurden gute Resultate erhalten bei *Sulfobenzid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$, *Taurin*, $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_3\text{SN}$, *Sulfonal*, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$, *Thiosalicylsäure*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$, *Thiosinamin*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$, *Thioharnstoff*, CSN_2H_4 , *Thialdin*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{S}_2\text{N}$, *Thiobenzamid*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NS}$, *Sulfocarbanilid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}$, *Thiosemicarbazid*, CSN_2H_6 , *Thiophen*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, *Allylsulfid*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}$, und *Senföl*, CSNC_3H_5 .

Vf. beschreibt weiter die Best. von Schwefel nach seiner Methode in *Roherdölen*, ferner von Hg in z. B. *Quecksilberdiäthyl*, von S in *Gummi elasticum* und *Ebonit*, wobei auch gleichzeitig die anderen Mineralbestandteile bestimmt werden können. 1 g Gummi im ganzen wird in dem App. mittlerer Größe mit 15—20 ccm rauchender HNO_3 zunächst vorsichtig einige Minuten mit 2—3 Amp., dann 4 bis 6 Amp. behandelt (Dauer 2—3 Stdn., bezw. bei der Best. auch der anderen Mineralbestandteile 6—7 Stdn.). Die Methode ergab mit der von HENRIQUES übereinstimmende Resultate. Auch für die Best. von S in *Leder* eignet sich nach 2 Analysen vom Vf. die neue Methode, die auch die gleichzeitige Ermittlung von Sulfocyanssäure, Salzsäure und Cyanwasserstoff gestattet. Vf. beschreibt dann weiter die Unters. von Erden, die Best. von Phosphorsäure u. Kali in Getreide, Mehl etc., in Wein, Bier etc. nach seiner Methode, ferner die Oxydation von Schwefel, sowie von Pyriten, Chalkopyrit sowie von Tetraedrit (Fahlerz). — In einem Anhang weist Vf. darauf hin, daß die bei der Elektrolyse der konz. HNO_3 sich entwickelnden Stickoxyde neben dem Oxydations- auch ein starkes Reduktionsvermögen besitzen, z. B. gegen Chlorate und Bromate, die so auf einfache Weise bestimmt werden können. Man elektrolysiert mit 3—4 Amp. und 8 Volt; nach 10—12 Min.

ist die Reduktion beendet. Bei Bromaten kann allerdings in konz. Lsgg. ein Verlust durch freiwerdendes Brom eintreten, was bei der Analyse von Chloraten nicht zu befürchten ist. Man kann aber auch bei Bromaten jeden Verlust vermeiden u. das freiwerdende Brom als Indicator benutzen, z. B. bei Anwendung einer 2%ig. Lsg. Man kann dann in den Chloriden, bezw. Bromiden das Halogen gewichtsanalytisch oder volumetrisch ermitteln. Auf Jodate ist diese Methode wegen der unvermeidlichen Verluste an Jod nicht anwendbar. (Gaz. chim. ital. 37. II. 426 bis 461. 21/11. 1907. [25/8. 1906.])
ROTH-Cöthen.

Ernst Buchwald, *Die Bestimmung des Monohydratgehaltes in höchstkonzentrierten Schwefelsäuren*. Eine bedeutende Fehlerquelle bei der Einwage der konz. H_2SO_4 , etwa durch Wasseranziehung, ist nicht zu befürchten. Dagegen ist die Titerstellung der zugrunde gelegten Normallauge, bezw. Normalsäure von wesentlicher Bedeutung u. gibt Anlaß zu größeren Differenzen. Berechnet man z. B. den Titer der zugrunde gelegten $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 mit 1 ccm $H_2SO_4 = 0,004900$ g H_2SO_4 , so ergibt sich der Prozentgehalt einer zu untersuchenden konz. H_2SO_4 mit 97,23; wird aber der Titer mit 0,004928 berechnet, so erscheint dieselbe konz. H_2SO_4 als 97,79%ig. Bei SS. mit geringerem Prozentgehalt spielt diese Verschiedenheit des Titers eine unbedeutende oder gar keine Rolle. — Die geeignetste Urtitersubstanz ist mehrfach sublimiertes Jod. Man bereitet sich eine $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 - und $\frac{1}{10}$ -n. $Na_2S_2O_3$ -Lsg., stellt ihren gegenseitigen Wirkungswert unter Zuhilfenahme von KJO_3 u. KJ (am besten ohne Stärkekleister) fest; dann bestimmt man den Titer der $Na_2S_2O_3$ -Lsg. Man wägt 0,4 g Jod nach TREADWELL, indem man es in eine in einem Wägefäßchen befindliche, sehr konz. KJ -Lsg. einträgt (aus 2 g KJ und 0,5 ccm W .) und titriert in einem mit 200 ccm W . und etwa 1 g KJ beschickten dickwandigen Kolben, in welchen man das geöffnete Wägefäßchen gleiten ließ. Durch Umrechnung ergibt sich der Titer der $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 . Zur Kontrolle der absoluten Richtigkeit dieses Titers kann man die Titerstellung entweder mit isländischem Doppelspat oder gewichtsanalytisch (Anwendung von $\frac{1}{10}$ -n. HCl statt $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 und Fällung als $AgCl$) vornehmen.

Zur Ausführung der Best. stellt man eine carbonatfreie $\frac{1}{10}$ -n. $NaOH$ auf die vorhandene $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 mittels Phenolphthalein ganz genau ein, wägt etwa 5 g der zu untersuchenden konz. H_2SO_4 genau ab, verd. vorsichtig in einem hohen Becherglase, spült die Lsg. in einen Literkolben, füllt die Fl. in eine Bürette, bestimmt (mit etwa 50 ccm) ihren gegenseitigen Wirkungswert mittels Phenolphthaleins zu der vorhandenen $\frac{1}{10}$ -n. $NaOH$ und rechnet auf ihren Prozentgehalt um. Bei Einhaltung dieser Vorschriften kann sich bei höchstkonz. Schwefelsäuren schlimmstenfalls eine Abweichung von 0,2% ergeben, was für technische Zwecke befriedigend ist. (Chem.-Ztg. 31. 1256. 18/12. 1907. Brassé.)
BLOCH.

Hugo Schulz, *Die quantitative Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn*. 5—10 ccm Harn werden mit ebensoviel rauchender Salpetersäure in einen Kjeldahlkolben von 300 ccm Inhalt gefüllt, der Kolben in schräger Stellung über einer kräftigen Gasflamme erhitzt, bis keine Dampfentw. mehr statthat und sich am Halse des Kolbens keine Flüssigkeitstropfen mehr zeigen (in etwa $\frac{1}{4}$ Stunde). Nach Abkühlen des Kolbens füllt man etwas HCl und destilliertes W . in denselben, erhitzt nochmals zum Kochen, spült quantitativ die klare, farblose Lsg. des von dem Harn zurückgebliebenen unorganischen Rückstandes in ein Becherglas und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 114—16. 30/12. 1907. Greifswald. Pharmakol. Inst. der Univ.)
RONA.

J. v. d. Bos, *Chlorbestimmung in Trinkwasser*. Titriert man in der bekannten

Weise sehr verd. Cl-Lsgg. mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg., so kann man leicht sehr große Fehler machen, wenn man nicht, nachdem man die rote Silberchromatfärbung erhalten hat, mit der Cl-Lsg. wieder bis zur Gelbfärbung zurücktitriert. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 1425—26. 7/12. [Nov.] 1907. Utrecht. Pharm. Lab.) LEIMBACH.

G. Fingerling und A. Grombach, *Über eine neue Modifikation der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in den Futterkalken nach Petermann.* Statt die Phosphorsäure aus den Futterkalken durch 15-stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln herauszuziehen, genügt nach den Verss. der Vf. $\frac{1}{3}$ -stündiges Schütteln im Rotierapp. — Die Vorschrift der Vf. für die Ausführung des PETERMANNschen Verf. ist folgende: 1 g Substanz wird in einen 200 ccm-Kolben gebracht, mit 5 ccm A. (an Stelle des lästigen und zeitraubenden Verreibens) und 100 ccm PETERMANNscher Lsg. versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. lang im Rotierapp. geschüttelt. Nach dem Schütteln wird noch eine Stunde lang unter Umschütteln bei 40° digeriert, nach dem Abkühlen mit W. auf 200 ccm aufgefüllt u. filtriert. 100 ccm werden mit 20 ccm konz. HNO_3 versetzt, bis zur Hälfte eingedampft, nach dem Erkalten mit NH_3 neutralisiert und mit 50 ccm Hallenser Lsg. versetzt. Nach dem Abkühlen wird die Lsg. mit 30 ccm Magnesiamixtur tropfenweise versetzt, eine halbe Stunde geschüttelt und die Phosphorsäure in der üblichen Weise bestimmt. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 756—60. Dez. 1907. Hohenheim. Kgl. Württ. landw. Versuchsstation.) DITTRICH.

Heinrich Struve, *Zum Arseniknachweis mit Hilfe des Marsh'schen Apparates.* Auf Grund seiner langjährigen Erfahrungen besichtigt Vf. den MARSH'schen App. mit verd. H_2SO_4 (9 : 1) und mit 15—20 g kleinen Stücken Zinkblech, wie es im Handel vorkommt, ohne Beschleunigerzusätze (CuSO_4 -Lsg. oder Cu-Späne), höchstens erwärmt er in der k. Jahreszeit das Entwicklungsgefäß (eine zweihalsige WOLFF'sche Flasche von 250 ccm Inhalt) durch Einstellen in w. W. Zur Entscheidung, ob As vorhanden ist oder nicht, genügt eine Entwicklungsdauer von 10 Minuten. — Das verwendete gewöhnliche Zinkblech enthält nur ganz selten Spuren von As, höchstens Spuren von P. Zwei verschiedene Sorten des Handels hatten folgende Zus.: Zn = 98,04 u. 98,88, Cd = 0,79 u. 0,09, Pb = 0,97 u. 0,89, S in I = 0,02, C in I = 0,18, bezw. S + C in II = 0,14%, P = Spuren. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 761—64. Dez. 1907. Tiflis.) DITTRICH.

Fr. Limmer, *Zur Analyse des Handelssiliciums. Über die Trennung von Kieselsäure und Silicium.* Über etwa 0,25—0,50 g, in einem Porzellanschiffchen befindlicher Substanz leitet man in einem schwer schmelzbaren Glasrohre bei heller Rotglut einen langsamen, trocknen, O-freien Cl-Strom. Unter langsamem Verglimmen verflüchtigen sich Si, Fe und Al. In dem bis zur Gewichtskonstanz behandelten Rückstande ist der Gehalt an SiO_2 wie üblich zu bestimmen. Durch einen Soda-Pottascheaufschluß der Substanz erhält man deren Gesamtgehalt an Si. Krystallisiertes und geschmolzenes Si wird leichter von Cl angegriffen als amorphes; bei letzterem war manchmal $3\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen, bei ersterem gewöhnlich nur $\frac{1}{2}$ —1-stdg. nötig bis der Rückstand weiß und gewichtskonstant wurde. Vielleicht ist hierfür der hohe Gehalt des amorphen Si an SiO_2 die Ursache. Nach Unterss. des Vfs. lieferten im Mittel: 3 Proben amorphes Si 23,24, 57,32 und 65,56%, 2 Proben geschmolzenes Si 11,90 und 2,35% und 2 Proben krystallisiertes Si 1,47 und 1,56% im Cl-Strome verbleibenden Rückstand. (Chem.-Ztg. 32. 42. 11/1. Freiberg i. S. Chem. Lab. der K. Sächs. Bergakad.) RÜHLE.

Max Orthey, *Die Bestimmung des Kohlenstoffes in Roheisen und Stahl.* Vf.



hat die hierfür gebräuchlichsten, sowie einige neuere Verff. einer vergleichenden Prüfung auf ihre Brauchbarkeit hin unterworfen, und dabei gefunden, daß das abgeänderte SÄRNSTRÖMSche und das Kupferammoniumchloridverf. für die gewöhnlichen Eisensorten sehr gut geeignet sind, daß die Verbrennung nach JABOULEY (*Écho des Mines et de la Métallurgie* 33. 668; *Revue générale de Chimie pure et appl.* 9. 178; C. 1906. II. 164) mit Bi_2O_3 im O-Strome bei allen Eisensorten gute Ergebnisse liefert und wegen ihrer Einfachheit empfohlen werden kann. Das Cl-Verf. ist zumeist bei Kontrollanalysen schwer zersetzbarer Legierungen anzuwenden. Die übrigen Verff. sind teils nicht genau genug, teils zu umständlich für den Betrieb. (Chem.-Ztg. 32. 31—33. 8/1. Aachen.) RÜHLE.

V. Hassreidter, *Zur volumetrischen Zinkbestimmung nach Schaffner* (cf. PROST und HASSREIDTER, *Ztschr. f. angew. Ch.* 5. 166). Verfasser wendet sich gegen die Behauptung von NISSENSON (Die Untersuchungsmethoden des Zinks. Stuttgart 1907), daß die doppelte Eisenfällung durch NH_3 unerlässlich ist und der Zinkverlust durch eine höhere NH_3 -Konzentration nicht vermindert wird, und zeigt, daß die doppelte Fällung durch das Kompensationsverf. umgangen, und die Mitfällung des Zn durch erhöhte NH_3 -Konzentration vermieden werden kann. Das Kompensationsverf. gestattet das genaue Einhalten aller Versuchsbedingungen, gibt selbst bei großen Mengen Fe, wo zweimalige Fällung nicht ausreicht, noch richtige Resultate. Das mitgefällte Zn kann auch durch verd. NH_3 nicht völlig herausgewaschen werden. Die Bleipapierprobe bei der Titration versagt nicht, wie NISSENSON meint, infolge des höheren NH_3 -Gehaltes bei dem belgischen Verf., sondern infolge zu hoher Temperatur der Lsg., sowie übermäßigem Gehalt an Ammoniumsalzen. Das Einhalten einer ziemlich niedrigen Temperatur (nicht über 20°), sowie gleichzeitige Titration von Titer- u. Analysenlsg. nebeneinander u. Prüfung beider Lsg. auf einem Streifen Bleipapier ist für die Best. von Vorteil. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 21. 66—69. 10/1.) GROSCHUFF.

Edmund Ernyei, *Bestimmung des Mangans in Trinkwässern*. Um kleinste Mengen Mn in Wasser, ohne dieses eindampfen zu müssen, zu bestimmen, benutzt Vf. das von MARSHALL (*Chem. News* 83. 76; C. 1901. I. 705) empfohlene Verfahren der Oxydation des Mn mit Persulfat. Zu 100 ccm, mittels ZnO von Fe befreiten W., werden 5 ccm 30%ig. H_2SO_4 , etwas mehr Ag_2SO_4 als zur Fällung des Cl nötig ist und 1—2 g KSO_4 zugesetzt und 20 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen wird das KMnO_4 mit KJ zersetzt u. das entstandene Jod mit $\frac{1}{100}$ -n. Thio-sulfatlg. zurücktitriert. Hiernach lassen sich noch 0,10 mg Mn in 1 l bestimmen. Die in Trinkwässern vorhandenen Stoffe (Chloride, Nitrate, Nitrite, NH_3 , organische Stoffe) üben auf die Ergebnisse keinen merklichen Einfluß aus. (Chem.-Ztg. 32. 41—42. 11/1. Budapest. Chem. u. Lebensmittel-Unters.-Anst. der Haupt- u. Residenzstadt.) RÜHLE.

J. Livingston B. Morgan und John E. Mc Whorter, *Die Bestimmung des Kohlenoxyds in atmosphärischer Luft*. (*Ztschr. f. anal. Ch.* 46. 773—76. — C. 1908. I. 171.) BLOCH.

Erich Ewers, *Über Bestimmung des Stärkegehaltes auf polarimetrischem Wege*. Gegenüber LINTNER (*Ztschr. f. ges. Brauwesen* 30. 109; *Ztschr. f. Unters. Nahrungsmittel* 14. 205; C. 1907. I. 1078) bemerkt Vf., daß die optische Aktivität der anderen Bestandteile stärkehaltiger Cerealien nicht so gering ist, um vernachlässigt werden zu können, vielmehr ist die Ausführung eines blinden Vers. zur Best. der Drehung der l. Kohlehydrate unbedingt erforderlich. Bei der Weiterführung seiner

früheren Arbeit (Ztschr. f. öffentl. Ch. 11. 407; C. 1906. I. 91) ist Vf. zu einigen Abänderungen seines Verf. gelangt. Zunächst ist für den blinden Versuch einstündige Digestion von 5 g Substanz (nur bei Kartoffeln 10 g auf 100 ccm) im 100 ccm-Kolben mit 70 ccm W. von 50°, darauffolgender Zusatz von 25 ccm Eg. und weitere halbstündige Digestion bei 50° am zweckmäßigsten. Dies gilt für Mehle und Getreide. Bei Stärke kann die angegebene Zeit auf die Hälfte abgekürzt werden; bei Kartoffelstärke insbesondere genügt W. von 35–40° und Digestion bei Zimmertemperatur und bei Kartoffeln genügt einstündige Digestion mit W. von gewöhnlicher Temperatur und halbstündige mit Eg. Bei der Ausführung des Hauptversuchs kann die Best. der Drehung von 5 g in 200 ccm wegfallen, da die Differenzen zwischen den Polarisationen 5 g : 200 ccm u. 10 g : 200 ccm die Fehlergrenzen nicht überschreiten.

Durch weitere Verss. wurde festgestellt, daß bei wechselnder Konzentration der Lsgg. eine praktisch vollkommene Übereinstimmung des spezifischen Drehungsvermögens stattfindet und dieses für:

Weizenstärke	zu +183,62	} $[\alpha]_D^{20}$ in etwa 5%ig. Lsg.
Reisstärke	„ +186,07	
Maisstärke	„ +184,19	
Kartoffelstärke	„ +186,46	

ermittelt. Die Abweichungen gegen die früher (l. c.) hierfür mitgeteilten Werte erklären sich aus der veränderten, genaueren Wasserbest. und aus der Verwendung auf wahre ccm geeichter Kolben. An mehreren Beispielen zeigt Vf. die völlige Brauchbarkeit seines Verf. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 8–19. 15/1. 1908. [7/10. 1907.] Magdeburg. Öffentl. Chem. Lab. ALBERTI und HEMPEL.) RÜHLE.

E. Parow und Fr. Neumann, *Beitrag zur Bestimmung des Stärkestoffes in Handelstärken und stärkehaltigen Produkten*. 10 g der zu untersuchenden Probe werden behufs Umwandlung in Glucose in einem 100 ccm-Kolben mit 50 ccm Kochsalz-Salzsäurelsg. (200 g NaCl in 800 ccm W. gel., mit 220 ccm 25%ig. HCl versetzt und filtriert) unter häufigem Umschwenken 1 Stunde im lebhaft kochenden Wasserbade erhitzt. Dann gibt man 10 ccm Bleiessig zu, kühlt ab und füllt zur Marke auf. Man schüttelt mit etwas reiner Tierkohle ($\frac{1}{4}$ Stunde) und polarisiert das fast wasserhelle Filtrat im 200 mm-Rohr. Die abgelesene Zahl ergibt durch Multiplikation mit einem bestimmten, empirisch ermittelten Faktor direkt den Stärkegehalt der Probe in %. Diese Polarisationsfaktoren sind bei Kreisteilung für Kartoffelstärke zu 8,288, für Maisstärke zu 8,478, für Reisstärke zu 8,497 und für Weizenstärke zu 8,420 gefunden (vergl. GSCHWENDNER, Chem.-Ztg. 30. 761; C. 1906. II. 914). (Ztschr. f. Spiritusindustrie 30. 561–62. 26/12. 1907. Berlin. Lab. d. Vereins d. Stärke-Interessenten in Deutschland.) MEISENHEIMER.

W. Plücker, *Die Untersuchung von Eiermilchnudeln*. Vf. hat, um eine bessere Grundlage zur Beurteilung von aus Milch, Eiern und Weizengries hergestellten Nudeln zu gewinnen, selbst mit u. ohne Eier u. Milch hergestellte Nudeln untersucht u. gibt die Ergebnisse seiner Verss. in Tabellen an. Zur Entscheidung der Frage, ob Vollmilch bei der Herst. der Nudeln verwendet wurde, kann die Best. der REICHERT-MEISLSchen Zahl des extrahierten Nudelfettes dienen, da dieser Wert bei Eier- u. Weizenfett sehr niedrig ist. Bei Verwendung von mit Benzoesäure, Borsäure oder Salicylsäure versetzten Eikonserven bei der Herst. von Teigwaren können bei Best. der REICHERT-MEISLSchen Zahl größere oder geringere Mengen dieser SS. in das Destillat übergehen und zu Trugschlüssen Veranlassung

geben. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 14. 748—54. 15/12. 1907. Solingen.) RÜHLE.

W. Van Rijn, *Eine einfache Bestimmung von fettartigen Bestandteilen in nicht flüssigen Stoffen* gelingt durch Ausschütteln von 1—3 g Substanz mit 50 ccm PAe. durch Eindampfen von 10 ccm der gewonnenen Lsg., Trocknen des Rückstandes bei 100—105° u. Wägen. Die Resultate stimmen z. B. für Kakaopuder gut mit denen überein, die man nach SOXHLET erhält. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 1475—77. 21/12. 1907.) LEIMBACH.

B. Kühn, *Über die Polenskezahl*. Die bedeutenden Schwankungen, die in den Werten der POLENSKESchen Zahl bei Doppelbest. des öfteren beobachtet werden können, sind lediglich auf die Beschaffenheit des Drahtnetzes zurückzuführen, das bei der Dest. der flüchtigen Fettsäuren benutzt wird. Mit einem engmaschigen Cu-Drahtnetz (0,5 mm Maschenweite) erhält man durchgehends etwas niedrigere Werte, als bei der Dest. über freier Flamme, doch liegen die beiderlei Werte bei den vom Vf. angeführten Beispielen sämtlich innerhalb der von POLENSKE für reines *Butterfett* gegebenen Grenzen u. zeigen bei Doppelbest. nur geringe Schwankungen. Mit einem weitmaschigen Fe-Drahtnetz (1,5 mm Maschenweite) erhält man dagegen viel höhere Werte, die bei den vom Vf. zusammengestellten Beispielen bis zu zwei Einheiten von den mittels Dest. über dem Cu-Drahtnetz und über freier Flamme ermittelten Werten der Parallelbest. abweichen und sämtlich einen mehr oder minder großen Gehalt an Cocosfett vortäuschen. Die zu den einzelnen POLENSKESchen Zahlen gehörigen REICHERT-MEISSLschen Zahlen dagegen entsprechen einander. Diese Unterschiede in den POLENSKESchen Zahlen sind nicht in dem Wesen des Butterfettes begründet, da bei Schweinefett und Cocosfett die gleichen Unterschiede zu beobachten sind, sie beruhen auch nicht auf der Dauer der Dest., wie die angeführten Verss. zeigen. Vermutlich sind sie auf die größere Wärmekapazität und das geringere Wärmeleitungsvermögen des Fe gegenüber dem Cu zurückzuführen, wodurch bei Verwendung des Fe-Drahtnetzes eine größere Hitzewrgk. als bei der Dest. über einem Cu-Drahtnetz und über freier Flamme eintritt. Infolgedessen gehen bisher nicht für flüchtig gehaltene Fettsäuren mit über, wodurch die Erscheinung, daß bei abnorm hohen POLENSKESchen Zahlen die übergegangenen unl. Fettsäuren stets fest sind, ihre Erklärung finden würde.

Vf. schlägt deshalb vor, entweder über freier Flamme zu destillieren, wie bereits GOSKE (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 13. 491; C. 1907. I. 1641) und ARNOLD (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 14. 147; C. 1907. II. 1099) anregen, oder besser über einem Cu-Drahtnetz von bestimmter Beschaffenheit (0,5 mm Maschenweite). (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 14. 741—48. 15/12. 1907. Stettin. Chem. Lab. d. K. Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

Paul Stoepel, *Erkennung echter Macis*. Macispulver, das oft aus Mischungen der Banda- und Bombayware besteht, wird am einfachsten auf letztere wie folgt geprüft: 0,5 g des Pulvers werden mit 5 ccm absol. A. unter häufigem Umschütteln 15 Minuten digeriert. Mit dem Filtrate wird ein Stück Filtrierpapier getränkt und nach dem Trocknen mit sd. Barytwasser übergossen. Das getrocknete Filtrierpapier zeigt bei Bandamacis eine helle, gelbbräunliche, bei Bombaymacis eine ziegelrote Farbe. Mit k. Barytwasser tritt die Rk. weniger deutlich hervor. Ähnlich wie gegen Barytwasser verhalten sich die Farbstoffe gegen Kalkwasser, NaOH und KOH. Die mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ resultierenden Farbtöne sind mehr rötlich, die mit Alkalilaugen mehr braun. SS. verändern den Farbstoff nicht. (Apoth.-Ztg. 23. 34. 11/1. Gehen, Thür.) HEIDUSCHKA.

Adolf Jolles, *Über die quantitative Bestimmung der Pentosen im Harn*. Vf. verwendet hierfür die von ihm zur quantitativen Best. von Pentosen ausgearbeitete titrimetrische Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 36; C. 1906. I. 706 und Ztschr. f. anal. Ch. 45. 196; C. 1906. I. 1676), welche sich auf die Überführung derselben in Furfurol gründet. Da im normalen Harn, wie Vf. an einer großen Zahl untersuchter Proben zeigt, Substanzen, welche bei Dest. mit HCl Körper mit Aldehydcharakter geben, nicht oder nur in ganz geringen Mengen (unter 0,1%) vorkommen, aus pathologischen Harnen Aceton, Acetessigsäure und andere Disulfit addierende Körper sich schon durch Kochen mit verd. Essigsäure entfernen lassen, kann man die Pentosen durch Dest. mit HCl isolieren und nach Überführung in die Disulfitverb. durch Zurücktitrieren des nicht verbrauchten Disulfits die Menge derselben ermitteln. Vf. belegt die Brauchbarkeit seiner Methode durch Analysen von Harnen, denen bestimmte Mengen Pentosen zugesetzt waren. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 764—71. Dez. 1907. Wien. Chem.-mikroskop. Lab. von M. u. AD. JOLLES.) DITTRICH.

Ferdinand Jean, *Untersuchung des Erythrosins. Bestimmung von Jod und Chlor in organischen Verbindungen*. Das Erythrosin (*Tetrajodfluoresceinkalium*) wird oft mit 5% „Rose bengale“ (*Tetrajoddichlorfluoresceinkalium*) versetzt, um die Fluoreszenz des Erythrosins aufzuheben und mit NaCl zwecks besserer Löslichkeit des Farbstoffes. In Frankreich ist dieses Gemisch zum Färben von Pastillen, Bonbons, Sirupen u. dgl. erlaubt, in Amerika dagegen nicht. Vf. berichtet daher über eine Methode, die Anwesenheit von Rose bengale im Erythrosin nachzuweisen. Das Verf. besteht darin, den fraglichen Farbstoff einmal ohne Zusatz zu veraschen, ein anderes Mal unter Zusatz von gleichen Mengen Na_2CO_3 und K_2CO_3 , sowie der 10—12-fachen Menge reiner gebrannter Magnesia. Ist das Erythrosin frei von organisch gebundenem Chlor, so ergeben die Cl-Bestst. beider Aschen dasselbe Resultat; im anderen Falle, d. h. bei einem Zusatz von Rose bengale ist der Cl-Gehalt der MgO-Asche ein höherer.

In je 50 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten wss. und mit Essigsäure neutralisierten Auszüge dieser Aschen soll zunächst das Jod nach PISANI in der Weise bestimmt werden, daß man nach Zusatz von 1 ccm Jodstärkelsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. Silberlsg. titriert; zieht man von dem Gesamtsilberverbrauch die zum Entfärben des 1 ccm Jodstärke nötige Ag-Menge ab, so erhält man die für J gebrauchten ccm Ag-Lsg. — In je weiteren 50 ccm der Lsgg. titriert man dann Cl u. J. mit derselben Ag-Lsg. in Ggw. von Kaliumchromat; man erhält so die dem J u. Cl entsprechende Anzahl ccm der Ag-Lsg. Zieht man hiervon die bei den ersten zwei Titrationen für Jod gebrauchten ccm ab, so erhält man die für Cl gebrauchten ccm Silberlsg. — Die Methode wird an 2 Beispielen erläutert. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 419—20. 15/12. 1907.) VOLLAND.

A. W. K. de Jong, *Ekgoninbestimmung in Java Coca*. Um Fehler zu vermeiden, wie sie der Ekgoninbest. in Java Coca nach GRESHOFF (Pharmaceutisch Weekblad 44. 961; C. 1907. II. 1023) infolge der Mitbestimmung von NaCl , Na_2CO_3 , NH_4Cl u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ anhaften, löst man die abgewogene Menge saure Alkaloide in Ä. auf, schüttelt die äth. Lsg. ein paar Male mit W. aus, destilliert den Ä. ab und behandelt den Rückstand nach den Angaben von GRESHOFF. Das salzsaure Ekgonin in der wss. Lsg. bestimmt man besonders. Bei Beurteilung der Ekgoninbest. ist zu beachten, daß das saure Alkaloid sich aus Cocain, Cinnamylcocain und Isatropylcocain zusammensetzt. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 42—43. 11/1. 1908. [Okt. 1907.] Buitenzorg.) LEIMBACH.

H. Garner Bennett und C. D. Wilkinson, *Die Analyse von Gerbstoffen*. Der

Säuregehalt von Gerbbrühen. Teil I. Zur Prüfung der Methoden zur Best. des Säuregehaltes von Gerbbrühen werden künstliche Lsgg. von bekannter Zus. nach verschiedenen Verff. untersucht. Das Holzkohleverf. von SIMAND, das noch jetzt die offizielle Methode der A. L. C. A. ist, ist schon früher als unbefriedigend erkannt worden. Dagegen ist die Kalkwassermethode von PROCTER, bei welcher 10 ccm der filtrierten Lsg. mit Kalkwasser bis zur beginnenden Trübung versetzt werden, im allgemeinen brauchbar, wenn man, um sicher eine Endrk. zu erhalten, etwas reines Tannin zur Lsg. gibt. Zwar gibt die Methode keine theoretischen Resultate, doch sind diese unter allen anderen am besten und übereinstimmend. Verss. mit Gallussäure ergaben, daß etwas mehr Kalkwasser verbraucht wird, als zur Neutralisierung der Carboxylgruppe nötig ist, aber nicht so viel, wie eine weitere Hydroxylgruppe verlangen würde. Wenn also die so gefundenen Zahlen nur empirisch sind, so geben sie doch mit Sicherheit diejenige Säuremenge an, welche l. Ca-Salze zu bilden vermag, womit gerade eine sehr wichtige Funktion dieser SS. zum Ausdruck gebracht wird. Es wäre zweckmäßig, diese Resultate in ccm gesättigten Kalkwassers auf 10 ccm der Gerbbrühe anzugeben. Die Chininmethode von HOPPENSTEDT (Collegium 1907. 77; C. 1907. I. 1228), die Gelatinefällungsmethode von KOCH und die Magnesiamethode von KOHNSTEIN und SIMAND bewähren sich nicht.

Vielleicht kann aber in der Anwendung von Bleioxyd eine Untersuchungsmethode gefunden werden. Digeriert man 3 g Bleioxyd mit 100 ccm der sauren Gerbbrühe, so werden alle SS. gefällt bis auf Essigsäure, Ameisensäure und Milchsäure, welche als basische Salze in Lsg. bleiben. 20 ccm des Filtrats titriert man mit $\frac{1}{10}$ -n. $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. in Ggw. von Essigsäure und fügt zu anderen 20 ccm das dem verbrauchten $K_4Fe(CN)_6$ äquivalente Volumen einer $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 . Nach Zusatz von etwas Natriumsulfat erwärmt man etwas und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH in Ggw. von Phenolphthalein. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1186—88. 30/11. [28/10.*] 1907; Collegium 1907. 441—47. 21/12. [9/12.] 1907. Leeds. Univ. Leather Industries Departm.)

FRANZ.

Jan Jedlička, *Einige Bemerkungen zur Analyse des Eichenholzextraktes nach der neuen offiziellen Methode.* Das neue offizielle Schüttelverf. liefert mit Eichenholzextrakt gleichmäßige, bei Doppelbestst. gut übereinstimmende Werte; es erfordert weniger Zeit und gibt einen um 1,7% höheren Gehalt an Nichtgerbstoffen, als das Filterverf. Es empfiehlt sich, das Lösliche chromierten Hautpulvers für sich zu bestimmen und in Abzug zu bringen und, um möglichst gleichmäßige Ergebnisse zu erzielen, den Cr-Gehalt auf 1—1,5% Cr, bezogen auf trockenes Hautpulver, zu erhöhen. (Collegium 1908. 14—20. 11/1. 1908. [17/12. 1907.] Mitrovitz. Lab. d. Eichenholzextraktfabrik.)

RÜHLE.

H. Schlegel, *Zur Untersuchung und Beurteilung der Abziehbilder.* Für die Herstellung von Abziehbildern kommen folgende Farben zur Verwendung: Rot: Krapplacke, Blau: Meloriblau (Berlinerblau), Gelb: chromsaures Pb in Verb. mit $PbSO_4$, Grün: Gemenge von Berlinerblau und Chromgelb. Mischöne werden ebenfalls mit diesen Farben bereitet, sie können nur als Ölmalerei verwendet werden. Die Herst. der Bilderbogen erfolgt ausschließlich auf dem Wege des Steindruckes. Die Bilder werden gedeckt und ungedeckt hergestellt. Die Deckschicht wurde früher durch Einreibung des ganzen Bogens mit Bleiweiß erzeugt, jetzt verwendet man Lithopone; da diese Deckung nicht alle Vorzüge der Bleiweißdeckung besitzt, werden in letzter Zeit vorzugsweise ungedeckte Bilder fabriziert.

Auf Grund der bestehenden Gesetze ist Vf. der Ansicht, daß die Abziehbilder wegen eines Pb-Gehaltes nicht kurzweg zu beanstanden sind, sondern es muß festgestellt werden, daß das Pb in einer anderen Verbindungsform als chromsaures

oder schwefelsaures Pb vorhanden ist. Das zur Deckung eventuell verwendete Bleiweiß läßt sich dadurch erkennen, daß man über die Bildfläche einen Strich mit einer ca. 10%ig. Na_2S -Lsg. macht. Ist Pb vorhanden, so entsteht sofort ein brauner bis schwarzer Strich, während sich das Chromgelb nur allmählich bräunt. Weitere Anhaltspunkte für eine Bleiweißdeckung erhält man auf folgende Weise: 100 qcm Bildfläche werden mit 10 ccm 10%ig. Essigsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann filtriert und der Rückstand mehrmals mit je 10 ccm W. digeriert. In diesen Lsgg. wird dann das Pb wie gewöhnlich nachgewiesen. Spuren von Pb können auch bei bleiweißfreien Bildern infolge ihres PbSO_4 -Gehaltes gelöst werden. So wurden bei 2 Proben mit Bleiweiß gedeckter Bilder 20,0, bezw. 39,1 mg Pb, bei 5 Proben ungedeckter Bilder 1,2—6,5 mg Pb gefunden. Quantitativ läßt sich auf diese Weise das vorhandene Bleiweiß nicht bestimmen. Sollte eine solche Best. nötig sein, so kann nur die Best. aller vorhandenen Pb-Verbb. zum Ziele führen. (Pharm. Zentralhalle 49. 1—3. 2/1. Nürnberg.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

Paul Spiess u. Alfred Chatelan, *Apparate und Verfahren zur Konzentrierung wässriger Flüssigkeiten*. Die Entfernung des W. aus Salz-, Zucker-, Glycerin-(Seifenunterlauge-) Wollschweißlaugen-, Leimbrühen und allgemein aus Fl., die feste oder fl. Stoffe, namentlich organischer Art, gelöst oder suspendiert enthalten, bereitete bisher große Schwierigkeiten. Vff. haben nun ein durch Patent geschütztes Verf. ausgearbeitet, das die Verdampfung von Fl. zur Konzentrierung und Gewinnung der gelösten oder suspendierten Stoffe in billiger Weise ermöglicht und die B. übelriechender Gase oder Dämpfe, sowie das damit oft verbundene starke Schäumen vermeidet. Die zu konzentrierende Fl. wird mit oberhalb 100° sd. aromatischen KW-stoffen, z. B. Toluol erhitzt, das entstehende Gemisch von KW-stoff u. W. abdestilliert, worauf der KW-stoff in bekannter Weise aus dem Kondensat abgeschieden und wieder verwendet wird. Es hat sich gezeigt, daß der Kp. des Toluols (111°) bei Anwesenheit von (nassem) W.-Dampf ganz bedeutend — auf ca. 78° — herabsinkt. Die Ausführung des Verfahren kann vorteilhaft derart erfolgen, daß das Toluol einen Abfluß für die zu behandelnde Fl. bildet, und daß hierdurch die Entw. übelriechender Gase und Dämpfe vermieden wird.

Ferner besprechen Vff. eine Apparatur, die sich für die *Extraktion und Ausschüttelung verschiedenartiger wss. Lsgg. in der Hitze* bei Laboratoriumsarbeiten bewährt hat. Auch hierbei findet das binäre Gemisch (W. + Toluol) Verwendung. Durch dessen Kp.-Erniedrigung und die Anwesenheit von Toluoldämpfen wird die Flüchtigkeit mancher Körper mit W.-Dampf reduziert. Außerdem führt die mit dem neuen App. ermöglichte Ausschüttelung in der Hitze unter gleichzeitiger Konzentration der auszuschüttelnden Fl. schneller zum Ziele, als z. B. die entsprechende Arbeit im HAGEMANNschen Extraktionsapp. — Bezüglich der Einzelheiten und Figuren sei auf die Originalarbeit verwiesen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 1—6. 33—40. 1/1. u. 15/1.) VOLLAND.

L. Darapsky, *Enteisung von Grundwasser nach dem Verfahren von Deseniss und Jacobi*. Das Verf. beruht im wesentlichen darauf, daß ein reichlich bemessener Luftstrom zugleich mit dem W. das Sandfilter durchläuft und hierbei das gel. Fe oxydiert und zurückgehalten wird. Vf. beschreibt die nötige Apparatur an einigen Beispielen und geht auf die besonderen Betriebsverhältnisse näher ein. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 1160—64. 28/12. 1907. Hamburg.) RÜHLE.

E. Erdmann, *Die Chemie und Industrie der Kaliumsalze*. Der erste Teil behandelt die mineralogischen, chemischen u. physikalischen Forschungen über die Kaliumsalze. Insbesondere werden die Mineralien, vor allem die selten vorkommenden u. die B. und Wechselzerlegung der Salze unter besonderer Berücksichtigung der VAN'T HOFFSchen Unterss. beschrieben. Der zweite Teil behandelt die Verarbeitung der Salze in den chemischen Fabriken, nämlich die Darst. der von den Kalifabriken gelieferten Kaliumsalze u. Kieserite und anderer Erzeugnisse der Kalifabriken und die Verwendung der Fabrikate der Kaliindustrie. Die Abhandlung enthält Figuren n. ein Literaturverzeichnis. (Festschrift zum X. Allgemeinen Deutschen Bergmannstages. Berlin 1907. 121 Seiten. Sep. v. Vf.) MEUSSER.

H. Meyer, *Keramische Industrie*. Bericht über Neuheiten und gegenwärtigen Stand. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 257—73. Juli 1907.) BLOCH.

Reinhold Rieke, *Über die Schmelzbarkeit von Kalk-Tonerde-Kieselsäuremischungen*. Vf. formte aus gefälltem Calciumcarbonat, gemahlener Tonerde, gemahlendem Quarzsand mit Hilfe von Stärkekleister Kegel nach Art der Segerkegel und verglich den F. mit dem von Z-Kegeln in einem elektrischen Ofen mit feinkörniger Kohlewiderstandsmasse unter Einhalten einer annähernd gleichbleibenden Erhitzungsgeschwindigkeit (so daß je zwei aufeinanderfolgende Nummern der Vergleichskegel in 4—5 Minuten umgingen). Diese „Kegelschmelzpunkte“ stellen nur ein willkürlich gewähltes Stadium der Erweichung dar und sind durchaus nicht immer proportional derjenigen Temperatur, bei der vollständige Dünflüssigkeit der betreffenden Massen eintritt. Vf. teilt einige Versuchsreihen mit, bei denen bei konstantem Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ (1:1, 1:2, 1:3 und 1:4) die Kalkmenge von 0,1—12 Mol. CaO auf 1 Mol. Al_2O_3 variiert wurde. Wie die graphische Darst. der Verss. im Original zeigt, treten Maxima u. Minima auf, die auf bestimmte, größtenteils noch nicht bekannte Doppelsilicate hinzudeuten scheinen. Maximum der Kegelschmelzpunkte (die Zahlen vor der Klammer geben Nummer der Z-Kegel): $Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 38$ (etwa 1850°); $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2CaO - 28$ (1550°). — $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - 36$ (1780°); $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot CaO - 18$ —19 (1515°); $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4CaO - 19$ (1525°). — $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 - 33$ (1725°); $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot CaO - 15$ —16 (1450°); $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2CaO - 10$ (1350°); $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4CaO - 7$ (1285°); $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 6CaO - 19$ —20 (1530°). — Minima: $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot CaO - 9$ —10 (1340°); $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 3CaO - 11$ (1360°). — $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 0,45CaO + 15$ (1440°); $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2CaO - 7$ (1280°); $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 5,9CaO + 13$ (1400°). — $2Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot CaO - 14$ —15 (1420°); $4Al_2O_3 \cdot 12SiO_2 \cdot 7CaO + 9$ (1340°); $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 3CaO - 6$ —7 (1270°); $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5CaO + 6$ (1265°); $2Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 13CaO - 19$ (1525°). — Die Versuchsreihe mit $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 0,1$ —10 CaO verläuft mehr kontinuierlich; Minimum $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 3CaO$ bei Z-Kegel 5 (etwa 1225°). — Alle mehr als 50% CaO enthaltenden Mischungen zerrieseln nach vorheriger Schmelzung bei langsamen Erkalten vollständig zu einem mikrokrystallinen Pulver. (Sprechsaal 1907. Nr. 44. 45 u. 46; nach Stahl u. Eisen 28. 16—19. 1/1. Charlottenburg. Chem.-techn. Versuchs-Anstalt d. Kgl. Porzellan-Manufaktur.) GROSCHUFF.

C. Montemartini, *Über die Hydratation der Zemente*. (Vgl. L'Industria Chimica 7. 169. 185. 217; C. 1907. II. 1713.) Anschließend an seine früheren Arbeiten, teilt Vf. eine Reihe neuer Verss. mit, sie ergeben folgendes: Läßt man einen Strom von trockenem CO_2 auf wasserfreien Zement einwirken, so verändert sich derselbe nicht, pulverförmiger vorher mit W. behandelter Zement gibt dagegen W. ab u. nimmt etwas CO_2 auf. — Ein mit W. gesättigter, CO_2 -freier Luftstrom wirkt bei 70—75° auf wasserfreien Zement nicht ein, wohl aber auf pulverförmigen, vorher mit W. behandelten Zement, indem W. hinweggeführt wird. — Ein feuchter CO_2 -Strom

verändert weder bei mäßigen Temperaturen (bis 212°) wasserfreie Zemente, noch bei Temperaturen über ca. 70° pulverförmige, vorher mit W. behandelte. Aus den Resultaten der aufgeführten Verss. ergibt sich, daß beim Durchlüften die Einw. des Wasserdampfes derjenigen der CO₂ vorangehen muß. CO₂ wirkt nur ein, wenn ein Überschuß von labilem W. vorhanden ist. — Wasserdampf allein vermehrt bei pulverförmigen, vorher mit W. behandelten Zement die Menge des festgebundenen W. (L'Industria Chimica 7. 321—27. 1/12. 337—39. 16/12. 1907. Turin. Polytechnikum.) HEIDUSCHKA.

Bernh. Neumann, *Elektrometallurgie in wässriger Lösung*. Bericht über die Fortschritte Juli—Dez. 1907, die sich im wesentlichen auf die Metallraffination erstrecken. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 25—29. 17/1. 1908. [22/12. 1907.] Darmstadt.) SACKUR.

A. Schleicher u. G. Schultz, *Untersuchungen über das Rosten von Eisen*. Ausgehend von der Frage, ob Guß- oder Schmiedeeisen stärker rosten, untersuchten Vf. die Spannungsdifferenz zwischen isoliert in W. aufgehängten Metallstücken (bezw. Metall und Kohle.) Die Spannungsänderungen geben mit chemischen Vorgängen (B. von Schlieren, die wahrscheinlich aus Ferrihydroxyd bestehen, sowie von Rostflecken hauptsächlich am negativen, von Gasblasen am positiven Pol) Hand in Hand. Der Rostprozeß kann daher als ein elektrochemischer Vorgang aufgefaßt werden. Schmiedeeisen gegenüber Gußeisen, ferner Kohle, die stärker verrostete Platte bilden die Anoden. Beim Schließen u. Öffnen des Stromkreises tritt Polarisation, bezw. Depolarisation ein. Bei zwei verrosteten Platten fiel die anfangs beträchtliche Spannung allmählich auf Null, während die Fl. sich mit Schlieren anfüllte. — Bei einer blanken und einer rostigen Platte fiel die Spannung erst auf ein Minimum, stieg dann (B. von Schlieren auch an der rostigen Platte) allmählich weit über den Anfangswert, sank dann nach Erreichen eines Maximalwertes (z. B. 0,36 Volt bei 0,00018 Amp.) auf Null (wie beim vorigen Fall) herab. Wird die negative Platte wiederholt blank gemacht, die positive an der Luft getrocknet, so sind Anfangsspannung und Minimum bei jeder Wiederholung höher. — Einen ähnlichen Verlauf der Spannungskurven zeigt blankes Eisen gegen Kohle. Eine isolierte Eisenplatte rostet stärker als eine mit Kohle leitend verbundene. — Bei zwei blanken (guß- oder schmiedeeisernen) Platten ist der Vorgang nur graduell von dem mit einer rostigen u. einer blanken Platte verschieden (das Minimum geht über Null hinaus; Polwechsel). — Bei zwei blanken, einer Guß- und einer Schmiedeeisenplatte stieg die Spannung zuerst, fiel dann fast auf Null, stieg wieder und blieb dann konstant. Gußeisen sendet mehr Schlieren aus und rostet (von zweiten Spannungsanstieg ab) stärker als Schmiedeeisen. (Stahl u. Eisen 28. 50—53. 8/1. München. Chemisch-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Studie über die industrielle Krystallisation des Zuckers. In reinen Zuckerlsgg. wird der Gehalt an Saccharose ausgedrückt durch die Gleichung $S = E \cdot c$, wobei E die Wassermenge in 100 Tln. der Lsg., c den Koeffizienten von HERZFELD bedeutet. Für unreine Lsgg. ist diese Gleichung abzuändern in $S = E \cdot c + \varphi(n)$. Die Funktion $\varphi(n)$ ist die „entsättigende Kraft“ des vorhandenen Nichtzuckers; sie gibt die Menge Saccharose an, welche eine gesättigte Saccharoselsg. noch aufnehmen vermag, wenn in ihr die Nichtzucker menge n gelöst wird. Durch eine Anzahl von Verss. mit Nichtzuckerstoffen der Zuckerrübe wird die Funktion zu $0,32 \cdot n$ bestimmt; die obige Gleichung geht demnach über in $S = E \cdot c + 0,32 \cdot n$, welche für alle Temperaturen und alle Konzentrationen des Nichtzuckers gültig bleibt. Der Faktor von n ist früher (FRADISS, Bull. et l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 20. 298) in genügender Übereinstimmung zu 0,4 ermittelt worden. — Mit

Hilfe der angeführten Gleichung wird der Wasser- u. Saccharosegehalt gesättigter Zuckerlsgg. von verschiedenem Reinheitsgrade zwischen 30 u. 95° berechnet und in einer Tabelle wiedergegeben.

Im zweiten Teile der Arbeit wird an der Hand der gefundenen Gleichung das Problem der *Krystallisation der Saccharose* aus reinen und unreinen Lsgg. bei Änderungen der Temperatur u. der Konzentration mit besonderer Berücksichtigung der Übersättigungserscheinungen theoretisch erörtert. Der dritte Teil beschäftigt sich mit der Anwendbarkeit der abgeleiteten Sätze auf die verschiedenen Verff. der Zuckergewinnung in der Praxis. Die Einzelheiten der sehr umfangreichen Abhandlung müssen im Original nachgesehen werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 337—92. Okt. 1907.) MEISENHEIMER.

J. Davidsohn u. G. Weber, *Herstellung neutraler Seifen*. Vf. schlagen vor, für die Herst. neutraler Seifen die überschüssige Lauge nach dem Sieden und Abrichten mittels Ammoniums Salze zu beseitigen. Sie verfahren bei ihren Versuchen folgendermaßen: In Proben der fertig gesottenen Seifen wird das freie Alkali bestimmt. Zu diesem Zwecke lösen die Vf. 10 g der Probe in ca. 50%ig. A. und verfahren im übrigen genau nach ihrer früher (Seifensieder-Ztg. 34. 41; C. 1907. I. 1353) angegebenen Methode. Dann wird die dem freien Alkali entsprechende Menge NH_4Cl zugesetzt und die Seife so lange gesotten, bis der NH_3 -Geruch verschwindet. — Alle so erhaltenen Seifen waren vollkommen neutral und frei von Salmiak und NH_3 . Eine frische Schnittfläche, mit HgCl_2 betupft, zeigte keine Gelbfärbung u. ebenso gab Quecksilberoxydulnitratlsg. keine Schwärzung. (Seifensieder-Ztg. 35. 2—4. 1/1. Berlin. Lehrinst. f. d. Seifenind.) HEIDUSCHKA.

Ernest Lazuech, *Physikalisch chemische Theorie des Färbens*. Vf. sucht den Färbvorgang auf osmotische Verhältnisse zurückzuführen. Bezeichnet P den osmotischen Druck im Färbbad, p in der Faser, V und v die zugehörigen Volumina, m einen von der Natur der Faser abhängigen konstanten Faktor, so muß zur Erzielung eines Übergangs der Moleküle oder Ionen aus der Lsg. in die Faser die Bedingung $P > m p v$ bestehen. Vf. erörtert einige Möglichkeiten, wie Temperaturänderung, Dissoziationsverschiebung in der Lsg., um P zwecks Färbung der Faser zu vergrößern oder zwecks Entfärbung zu verkleinern. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 433—34. 29/12. 1907. Paris.) LÖB.

Hugo Kühn, *Die wichtigsten, für die Lack- und Firnisfabrikation in Betracht kommenden Kopale*. Vf. gibt eine kurze Schilderung der Gewinnung u. Zusammensetzung der Kopale. Außerdem beschreibt er die einzelnen Handelssorten näher, die in afrikanische, amerikanische, Kauri- und Manila-Kopale eingeteilt werden. (Pharm. Zentralhalle 49. 23—26. 9/1.) HEIDUSCHKA.

Ch. Coffignier, *Über die Löslichkeit der halbhartten afrikanischen Kopale*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1143; C. 1907. I. 517.) Studiert wurden der Benguela-, der weiße u. rote Angola-, der Kongo- u. Sierra-Leone-Kopal. I. *Benguela-Kopal* (aus Guinea), D^{16} . 1,058, erweicht bei 65°, F. 165°, SZ. 123,1, KÖTTSTORFERSche Zahl 157,1. II. *Weißer Angola-Kopal*, D^{17} . 1,055, erweicht bei 45°, F. 95°, SZ. 127, KÖTTSTORFERSche Zahl 159,9. III. *Roter Angola-Kopal*, D^{17} . 1,066, erweicht bei 90°, F. oberhalb 300°, SZ. 128,3, KÖTTSTORFERSche Zahl 131,8. IV. *Kongo-Kopal*, D^{17} . 1,061, erweicht bei 90°, F. 195°, SZ. 132,3, KÖTTSTORFERSche Zahl 131,8. V. *Sierra-Leone-Kopal*, D^{19} . 1,072, erweicht bei 60°, F. 130°, SZ. 110,2, KÖTTSTORFERSche Zahl 123,4. Ungel. blieben in der Siedehitze, in % ausgedrückt, in:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Alkohol	16,50	15,10	38,60	25,30	62,30
Holzgeist	46,90	46,70	68,00	55,30	49,20
Amylalkohol	0,90	1,40	7,00	2,20	4,80
Äther	43,70	27,30	51,20	48,30	47,80
Chloroform	47,30	43,70	65,70	59,60	52,40
Benzol	65,60	50,50	70,00	60,10	56,90
Aceton	24,80	5,40	5,50	45,80	40,30
Terpentinöl	68,80	69,40	77,00	68,20	71,40
Benzaldehyd	14,10	4,30	lösl.	48,70	1,50
Anilin	0,90	3,50	2,30	lösl.	0,70
Amylacetat	1,20	2,70	4,20	0,90	lösl.
CCl ₄	74,00	61,30	77,70	66,10	70,90

Nach LIVACHE ist der Angola-Kopal in Cajeputöl völlig l. Nach den Bestat. des Vfs. ist der weiße Angola-Kopal in sd. Cajeputöl zu 9,90%, der rote zu 15,60% unl. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1131—43. 5/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

M. M. Richter, *Die Riemenelektrizität als Brandstifterin*. Die Tatsache, daß in letzter Zeit mehrfach Explosionen in verschiedenen Industrien mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Riemenelektrizität zurückgeführt werden müssen, hat den Vf. veranlaßt, die hier obwaltenden Umstände einer kritischen Prüfung zu unterziehen. Die Art der Unters. ist im Original nachzusehen; die Resultate sind die folgenden: Das Potential an der Riemenscheibe selbst war Null, in der Mitte des Riemens etwa 13000 V. Die Funkenstrecke der in Abständen von 20 Sek. erfolgenden Entladungen betrug 2—3 cm. Das Eisen wurde negativ, der Riemen positiv erregt. Die Erregung differierte beständig und stand im direkten Verhältnis zur Tourenzahl. In der Praxis waren die beobachteten Spannungen durchweg hohe. Baumwollriemen erregen sich erheblich geringer als Lederriemen. Bei einer zum Polieren von Aluminiumbronze benutzten Poliermühle war die Erregung bei 100 Touren die gleiche, ob der Riemen leer oder voll lief. Die Annahme, daß die Riemenelektrizität auf Reibung (Riemenrutsch) beruht, kann daher nicht mehr aufrecht erhalten werden, wahrscheinlich ist die Erregung lediglich auf Abheben des Riemens zurückzuführen.

Wahrscheinlich ist eine Reihe von *Gas- u. Staubexplosionen* auf Riemenelektrizität zurückzuführen. Sicher bekannt und vom Vf. persönlich beobachtet sind Benzinentzündungen in den chemischen Waschanstalten bei schnelllaufenden Zentrifugen mit unterem Riemenantrieb. Wahrscheinlich ist auch die von BUNTE und EITNER ausgesprochene Ansicht richtig, daß die Riemenelektrizität in der Brauindustrie beim Pichen der Fässer mit maschinell betriebenen Einspritzapparaten als Explosionsursache anzusehen ist. Ob die Riemenelektrizität auch beim Stampfen und Polieren der Aluminiumbronze eine Rolle spielt, läßt der Vf. dahingestellt sein. — Es gelingt, die Riemenelektrizität durch Imprägnieren mit hygroskopischen Verbb., besonders *Glycerin*, zu vernichten. Nach einem Gutachten des Vfs. hat das Bestreichen der Außenseite des Riemens mit säurefreiem Glycerin (1:1 W.) wöchentlich einmal zu geschehen. Das Glycerin wirkt auf die Riemen auch konservierend. (Chem.-Ztg. 31. 1255—56. 18/12. 1907. Karlsruhe.) BLOCH.

M. Philip, *Über Chromgerbung*. (Referat für die Versammlung des Württemb. Bez.-Ver. des Ver. deutscher Chemiker am 11/10. 1907.) Überblick über die Entw. und die wissenschaftlichen Grundlagen der Chromgerbung und Besprechung des Einbad- u. Zweibadverf. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 10—13. 3/1. 1908. [19/11. 1907.]) RÜHLE.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 191547 vom 19/1. 1906. [28/10. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Alkoxyacetylverbindungen von Alkoholen der hydroaromatischen Reihe.* Die Alkohole der hydroaromatischen Reihe, wie *Santalol*, *Menthol*, *Borneol* usw. haben für ihre therapeutische Verwendung den Nachteil, daß sie einen intensiven Geruch und außerdem unangenehme Nebenwirkungen besitzen. Es wurde nun gefunden, daß die Alkyloxyacetylverbb. dieser Körper die wichtigen u. therapeutisch wertvollen Wirkungen der hydroaromatischen Alkohole noch vollständig aufweisen. Infolge ihrer Geruch- und Geschmacklosigkeit, sowie ihrer Fähigkeit, sich leicht zu spalten, sind die neuen Produkte zu innerlicher und äußerlicher Verwendung sehr gut geeignet. Die schädlichen Nebenwirkungen der freien Alkohole sind darin fast vollkommen verschwunden. Die neuen flüssigen Körper haben vor den festen Carbonaten von Alkoholen der hydroaromatischen Reihe den Vorzug, daß sie nicht nur wie diese geschmacklos, sondern auch so leicht spaltbar sind, daß sie, wie oben erwähnt, äußerlich verwendet werden können. Zur Darst. der Verbb. verfährt man in der Weise, daß man die hydroaromatischen Alkohole mit Alkyloxyessigsäuren oder ihren Derivaten nach einer der für die Darst. von Acetaten üblichen Methoden verestert. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Äthylglykolybornol*, $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, aus Borneol, Pyridin und Äthoxyessigsäurechlorid, farb- und geruchlose Fl., Kp_{20} . 175—178°. — *Äthoxyessigsäuresantalol-ester*, Kp_{20} . 185—190°. — *Methoxyessigsäurementholester*, farb- und geruchlose Fl. von schwach aromatischem Geschmack, Kp_{10} . 140°.

Kl. 17g. Nr. 191916 vom 27/3. 1903. [9/12. 1907].

René J. Lévy, Paris, *Verfahren zur Zerlegung von Luft in Stickstoff und Sauerstoff.* Das Verf. benutzt, wie schon ältere Verff., das stickstoffreiche, aus der Zerlegung der fl. Luft in ihre Bestandteile herrührende und wieder verflüssigte Gas zum Waschen der im Rektifikationsapp. aufsteigenden, schon sehr sauerstoffreichen, aber nur noch wenig Stickstoff enthaltenden Gase, um aus denselben mittels der stickstoffreichen Fl. die letzten Stickstoffmengen herauszunehmen (vgl. Patente 158838 und 180014, C. 1907. I. 1470), und zwar erhält man diese stickstoffreiche Fl., indem man durch die Expansion des Gases selbst eine teilweise Wiederverflüssigung des stickstoffreichen Gases oder des aus der Zerlegung unter Druck herrührenden Stickstoffs bewirkt.

Kl. 17g. Nr. 192594 vom 21/9. 1902. [3/12. 1907].

Georges Claude, Paris, *Verfahren zur Verflüssigung von Gasen.* Die *Verflüssigung schwer kondensierbarer Gase, insbesondere von Luft* geschieht in an sich bekannter Weise durch Leistung äußerer Arbeit in einer Expansionsmaschine und unter Anwendung des Gegenstromprinzips und kennzeichnet sich durch eine solche Führung des expandierten Gases, daß es zunächst einen Teil seiner Kälte zur Verflüssigung eines nicht zur Expansion bestimmten, bereits abgekühlten Teiles des komprimierten Gases, der sich im Zustand der Ruhe befindet, verwendet und dann erst der Gegenstromvorrichtung zugeführt wird, damit in dieser der andere zur Expansion bestimmte Teil des Gases nicht so tief abgekühlt wird, daß während der Expansion sein Wärmegrad wesentlich tiefer liegt, als die kritische Temperatur zu liegen kommt oder er sich in der Maschine verflüssigt. Dabei kann die Expansion des Gases mehrstufig erfolgen, so daß nach jeder einzelnen Expansion ein Teil der vom expandierten Gas erzeugten Kälte zur Verflüssigung eines nicht zur Expansion

bestimmten Teiles des komprimierten Gases verwendet wird. Auch kann die Verwendung der Expansionskälte zur Verflüssigung eines Teiles des komprimierten Gases während der Expansion selbst vorgenommen werden. Ferner kann dem zu verflüssigenden Gase mehr Kälte zugeführt werden, als zur Verflüssigung allein erforderlich ist, damit die bei der Entnahme des fl. Gases auftretende Verdampfung eingeschränkt wird.

Kl. 18a. Nr. 194042 vom 26/5. 1906. [9/1. 1908].

Alphons Custodis, Düsseldorf, *Verfahren zum Verhütten von Gicht- und Erzstaub durch Einführen mittels des Gebläsewindes in den Hochofen*. Dies Verf., welches bisher zur Verschmierung der Formen und zu Verschlackungen im Hochofen führte und daher zu keinem brauchbaren Resultate führte, wird nun dahin verbessert, daß der Staub fein vermahlen, mit Koks, Kohle oder sonstigem Brennstoff, z. B. Naphtha, gemischt und mit Hilfe eines Zerstäubers in die Windleitungen des Hochofens eingeführt wird. Es wird so eine Reduktion des Eisens erzielt, schon bevor es in die eigentliche Schmelzzone gelangt.

Kl. 18a. Nr. 194716 vom 1/8. 1906. [27/1. 1908].

Montague Moore, Melbourne u. Thomas James Heskett, Brunswick (Austr.), *Verfahren zum Schmelzen und Verarbeiten von in einem besonderen Reduktionsofen erhaltenem Eisenschwamm in einem Schmelzofen unter einer Schlackendecke*. Um die Wiederoxydation des *Eisenschwamms* selbst unter der Schlackendecke durch deren Gehalt an Ferriverbb. zu verhindern, ist es erforderlich, diese in Ferriverbb. überzuführen, was nun dadurch erzielt werden soll, daß man der Schlacke von Zeit zu Zeit festen Kohlenstoff oder ein anderes Reduktionsmittel zusetzt, welches eine größere Verwandtschaft für Sauerstoff besitzt, als Eisen für Sauerstoff hat. Anstatt festen Kohlenstoff der Schlacke zuzusetzen, kann man auch aus Kohlenstoff hergestellte Ziegel als Ausfütterung für den Schmelzofen benutzen, so daß diese mit der Schlacke in Berührung kommen. Bei der Herst. von *Flußstahl* wird der vorher in einem besonderen Ofen reduzierte *Eisenschwamm* und fester Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltiges Material etwa in gleichen Mengen miteinander vermischt und das Ganze durch Teer o. dgl. zu Ziegeln von genügender Dichte geformt, die in der Schlacke im Ofen untersinken, wodurch ein Bad von hochcarburiertem Eisen gebildet wird, welches das Schmelzen des in den Ofen weiter eingeführten Eisenschwammes bedeutend erleichtert. Die Mengen des hochcarburierten Eisens im Ofen und des zugeführten reduzierten Eisens richten sich nach der Qualität des herzustellenden Stahls, so daß also jeder Grad von Kohlenstoffgehalt im Stahl erhalten werden kann. Vorzugsweise wird ein Überschuß an Kohlenstoff in den Ziegeln verwandt, und zwar zum mindesten so viel, um das in den Ziegeln enthaltene Eisen mit Kohlenstoff zu sättigen und außerdem, um die das Metall bedeckende Schlackenschicht in den Ferrozustand überzuführen. Ist dies nicht der Fall, so muß unter Umständen noch fester Kohlenstoff dem Metallbade im Schmelzofen zugesetzt werden.

Kl. 18b. Nr. 192818 vom 15/1. 1905. [6/12. 1907].

Société de Moya & Cie., Paris, *Verfahren zur Herstellung von Flußeisen und Flußstahl*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß es bei der Herst. von *Flußstahl* und *Flußeisen* unter Verwendung der bekannten *Desoxydationsmittel* (Spiegeleisen oder Ferromangan) und unter späterer Rückkohlung in der Gießpfanne möglich ist, die Mengen des zur Desoxydation des fl. Eisens nötigen *Ferromangans* oder *Spiegeleisens* bedeutend herabzusetzen und eine für die Beschaffenheit oder das Gefüge des Metalls günstigere Rückkohlung zu erzielen, wenn in die Birne oder den Ofen

vor Einleitung des Prozesses oder während desselben in das Gefäß oder den Ofen *Alkalisalze* (z. B. *Chlornatrium* oder *salpetersaure Salze*), welche die Schlacke verflüssigen, in geeigneten Mengen eingeführt werden, worauf die *Kohlung* in der Gießpfanne durch Kohle (Holzkohle, Koks, Anthrazit) erfolgt.

Kl. 22b. Nr. 188193 vom 15/4. 1905. [3/1. 1908].

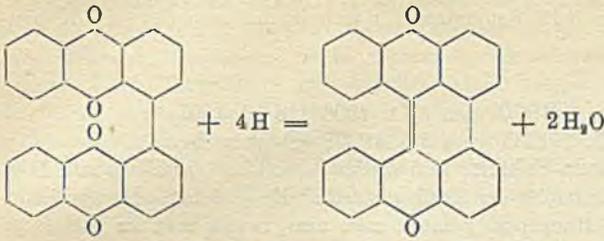
(Zus.-Pat. zu Nr. 172609 vom 26/3. 1904; vgl. C. 1906. II. 646.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. Weitere Unterss. über die Einw. von Alkalien auf die *Benzanthronderivate* haben gezeigt, daß ebenso wie die im Hauptpatent 172609 verwendeten *Kondensationsprodukte aus β -Aminoanthrachinon und Glycerin* auch die entsprechenden *Kondensationsprodukte aus den Homologen* der in den Patt. 171939. 176018. 176019 u. 181176 (vgl. C. 1906. II. 573. 1787. 1788 und 1907. I. 1002) verwendeten Ausgangsmaterialien oder aus den *Halogensubstitutionsprodd.* der im Patent 176018 verwendeten *Anthrachinonderivate* und ihrer Homologen, oder aus *α -Aminoanthrachinon* oder *α -Aminoanthrachinonderivaten* befähigt sind, bei der Behandlung mit Alkalien Küpenfarbstoffe zu liefern. Nähere Angaben über diese Prodd. finden sich im franz. Pat. 349531 vom 21. Dez. 1904, ferner im 2. Zusatz 4494 vom 22. Februar 1905, im 3. Zusatz 4685 vom 20. März 1905 und im 5. Zusatz 5045 vom 22. Juni 1905 zu dem genannten franz. Patent. Eine Ausnahme von diesem Verhalten zeigen die gemäß dem Pat. 187495 (vgl. C. 1907. II. 1367) aus *Oxyanthrachinon* u. *Glycerin* gewonnenen *Oxybenzanthrone*, sowie die *Nitrobenzanthrone* des 8. Zusatzes 6435 vom 25. Juni 1906 zum franz. Pat. 349531 und die *Aminobenzanthrone*, indem es nicht gelingt, diese Verbb. nach dem Verf. des Pat. 172609 durch Behandlung mit kautischem Alkali in Küpenfarbstoffe umzuwandeln. — Der aus *Methylbenzanthron* erhaltene Küpenfarbstoff färbt aus der Küpe die vegetabilische Faser in lila Tönen; die Farbe der Hydrosulfitküpe ist violett mit starker Fluorescenz; die Lsg. in konz. Schwefelsäure grünblau, in Nitrobenzol violett. — Der *Farbstoff aus α -Benzanthronchinolin* (aus *α -Aminoanthrachinon* durch Kondensation mit *Glycerin*, Auskochen des Rohprod. mit verd. SS. und Fälln mit Alkalien) stellt, in Hydrosulfit gelöst und durch Luft wieder ausgefällt und getrocknet ein in h. W. u. Natronlauge unl., violettschwarzes Pulver dar; l. in konz. Schwefelsäure schmutzig olivengrün, in 23%ig. Oleum grün, in Nitrobenzol und Chinolin grün. Mit Natronlauge und Hydrosulfit gibt er in der Wärme eine blauviolette Küpe, in der die vegetabilische Faser in blauen Tönen von hervorragender Echtheit angefärbt wird. — Der *Farbstoff aus Chlorbenzanthron* (aus *β -Chloranthrachinon* und *Glycerin* oder einem seiner Anhydride, bezw. Ä. oder Ester der letzteren oder des *Glycerins*) ist ein in W., verd. SS. und in Alkali unl. blauschwarzes Pulver; l. in konz. Schwefelsäure schmutzig violettbraun, in 23%ig. Oleum schmutzig braun, in Eg. swl. bordeauxrot, in Nitrobenzol und Chinolin ll. schön rotviolett und mit intensiv dunkelroter Fluorescenz. Mit Natronlauge und Hydrosulfit gibt der Farbstoff eine blaurote Küpe, die die vegetabilische Faser mit blauvioletter Farbe anfärbt; die Farbe wird nach dem Waschen und Trocknen blau.

Kl. 22b. Nr. 190799 vom 7/2. 1906. [22/11. 1907].

Roland Scholl, Kroisbach b. Graz (Österreich), Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten aus α -Dianthrachinonyl. Das *α -Dianthrachinonyl*, $C_{28}H_{14}O_4$ (franz. Pat. 357239), und dessen Derivate wie *Tetrabrom- α -dianthrachinonyl* und *2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl* ergeben beim Behandeln mit sauren Reduk-

tionsmitteln, gemäß nebenstehender Formulierung, eine *neue Klasse von Anthracenderivaten*, welche sich



mittelsrauchender Schwefelsäure in Farbstoff-sulfosäuren überführen lassen, die Wolle aus saurem Bade in echten Tönen anfärben. — Das aus α -Dianthrachinonyl in schwefelsaurer Lsg. durch Behandeln mit metall.

Kupfer, Nickel, Eisen, Zink u. dgl. erhaltene Prod. stellt gewaschen und bei 150° getrocknet ein braungelbes Pulver dar, unl. in W., in wss. Alkalien und SS., ll. in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, swl. in tiefsiedenden, organischen Mitteln. Durch Umkrystallisieren aus Xylol oder Nitrobenzol erhält man ihn in gelbbraunen Krystallen. — Das in gleicher Weise aus Tetrabrom- α -dianthrachinonyl erhaltene Prod. ist ein gelbbraunes, grün in konz. Schwefelsäure, gelbbraun in höher sd. organischen Lösungsmitteln l. Pulver, das aus 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl (aus 1-Jod-2-methylanthrachinon u. Kupferpulver erhaltene Rohschmelze) erhaltene Prod. ist ll. grün in konz. Schwefelsäure, schwieriger und gelbbraun l. in sd. Xylol oder Nitrobenzol.

Kl. 22b. Nr. 191111 vom 3/6. 1906. [12/11. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung gelber Küpenfarbstoffe*. Dem Verf. liegt die Beobachtung zugrunde, daß sich die *Acetylderivate der halogensubstituierten 1-Aminoanthrachinone*, z. B. das *1-Diacetamino-2,4-dibromanthrachinon* in neue gelbe bis orangegelbe Küpenfarbstoffe überführen lassen, die sich durch gute Echtheitseigenschaften auszeichnen, wenn man die genannten Acetylprodd. einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Die Rohfarbstoffe lassen sich durch Extrahieren mit Nitrobenzol oder durch Erhitzen mit Natriumhypochloridlg. reinigen. Um die Farbstoffe direkt in reinerer Form und in besserer Ausbeute zu erhalten, wird die Farbstoffbildung in Ggw. von Lösungs-, bezw. Verdünnungsmitteln, wie Nitrobenzol, Naphthalin oder dergleichen vorgenommen, event. unter gleichzeitigem Zusatz von Kondensationsmitteln, wie Natriumacetat, Kaliumacetat, Bleiacetat, Natriumcarbonat, gebranntem Kalk, Bleioxyd, Natriumacetat + Kupferchlorür etc. Die erhaltenen Prodd. sind außerordentlich wl. in organischen Lösungsmitteln, unl. in Natronlauge, l. in Schwefelsäure mit roter bis braunroter Farbe. Mit alkal. Hydrosulfidlg. bilden sie Küpen von gelbbrauner Farbe, aus denen Baumwolle zunächst in trüb-braunen Tönen angefärbt wird. Beim Waschen mit W. werden die Färbungen rasch grünlichgelb, um dann allmählich — rascher durch Einführen in verd. Natriumhypochloridlg. — in Orange überzugehen. Die fertigen Färbungen werden beim Betupfen mit neutraler Hydrosulfidlg. blau. — Die als Ausgangsmaterialien dienenden *Acetylhalogen-1-aminoanthrachinone* lassen sich darstellen durch Behandeln der *Halogen-1-aminoanthrachinone* mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid nach den üblichen Methoden. Man kann z. B. so verfahren, daß man das Halogenaminoanthrachinon mit 5–10 Tln. Essigsäureanhydrid kocht, bis die anfangs rote Farbe der Lsg. in Gelb übergegangen ist; nach dem Erkalten sind die Acetylprodd. abgeschieden. In der Regel erhält man hierbei Gemische von Mono- u. Diacetylderivaten, die durch fraktionierte Krystallisation trennbar sind. Diese Trennung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich, da sowohl die Mono wie die Diacetylverbb. u. demnach auch die Gemische derselben Farbstoffe liefern. Die *Acetylkörper* krystallisieren in gelben

Blättchen oder Nadeln, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie beim Verseifen z. B. mit Schwefelsäure, in die entsprechenden Halogenaminoanthrachinone zurückverwandelt werden, dagegen beim Schmelzen für sich in die beschriebenen Küpenfarbstoffe übergehen.

Kl. 22b. Nr. 192970 vom 6/11. 1906. [18/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 191111 vom 3/6. 1906; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von gelben Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. Zu gleichen oder ähnlichen Farbstoffen wie nach dem Hauptpat. gelangt man nun, wenn man an Stelle der halogensubstituierten 1-Acetaminoanthrachinone die aus diesen Körpern oder aus halogenfreien 1-Acetaminoanthrachinonen durch Behandlung mit Säurechloriden, wie Phosphoroxo-, Phosphorpenta- oder Sulfurylchlorid erhaltlichen Prodd. verwendet. Die genannten Einwirkungsprodd. sind schwache Basen, die sich in Schwefelsäure mit roter Farbe lösen; sie unterscheiden sich hierdurch von den Acetylaminoanthrachinonen, deren Lösungsfarbe in Schwefelsäure gelb ist. Verdünnt man die schwefelsaure Lsg. langsam mit W., so fallen aus ersteren Lsgg. die Basen unverändert aus, während man aus den Lsgg. der Acetylderivate infolge von Verseifung die Aminoanthrachinone erhält. Ferner zeichnen sich die erwähnten Prodd. vor den Acetylderivaten durch ihre viel geringere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus. Die Darst. dieser Körper kann auch in der Weise erfolgen, daß man die Acetylierung und Säurechloridbehandlung zu einer Operation vereinigt, indem man z. B. das 1-Aminoanthrachinon oder dessen Halogenderivate mit Phosphoroxychlorid anrührt, Essigsäureanhydrid hinzufügt und erwärmt, bis die Rk. beendigt ist. Die Farbstoffe aus den nach vorst. Verf. aus 1-Aminoanthrachinon, 1-Amino-2,4-dichlor-, bezw. -dibromanthrachinon erhaltenen Umwandlungsprodd. färben Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe orangegelb und sind einander sehr ähnlich.

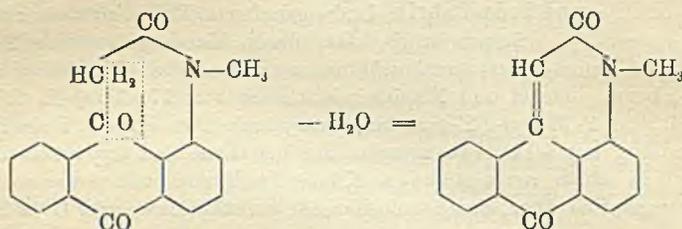
Kl. 22b. Nr. 191731 vom 1/3. 1903 [22/11. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172464 vom 1/3. 1903; vgl. C. 1906. II. 645.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe. Das Verf. des Hauptpat. läßt sich nun auch in der Weise ausführen, daß man an Stelle der dort verwendeten α -Polyaminoanthrachinone hier *p*-Aminooxyanthrachinone, bezw. *p*-Aminomethoxyanthrachinone mit Sulfosäuren oder Carbonsäuren primärer aromatischer Amine in Ggw. von essigsauerm Zinnoxidul kondensiert. Der beispielsweise aus *p*-Diaminoanthrasulfindimethyläther u. *p*-Toluidinsulfosäure erhaltliche Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure schwach grün, welche Lsg. beim Verdünnen mit W. blau wird. Ungebeizte Wolle wird in saurem Bade blau gefärbt. — Der aus *p*-Aminomethoxyanthrachinon (dargestellt durch aufeinander folgendes Nitrieren und Reduzieren von dem nach Pat. 75054 [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. R. 819, bezw. C. 94. II. 607] erhaltlichen α -Methoxyanthrachinon) und *p*-Toluidinsulfosäure unter Anwendung von Phenol oder Glycerin als Lösungsmittel erhaltene Farbstoff kann durch Überführen in das wl. Kalksalz gereinigt werden. Er entspricht in seinen Eigenschaften vollständig dem aus *p*-Diaminoanthrachinon u. *p*-Toluidinsulfosäure nach dem Beispiel III des Hauptpat. erhaltenen Prod. Wird Essigsäure als Lösungsmittel angewendet, so entsteht ein blaues Zwischenprodukt, das ebenfalls identisch ist mit dem entsprechenden Farbstoff aus *p*-Diaminoanthrachinon. An Stelle von *p*-Aminomethoxyanthrachinon kann mit demselben Erfolg das in der Patentschrift 94396 (vergl. C. 98. I. 543) erwähnte *p*-Aminoxyanthrachinon verwendet werden.

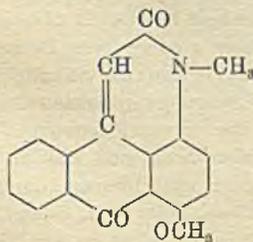
Kl. 22b. Nr. 192201 vom 23/3. 1906. [13/11. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten*. Die Acetylverbindungen von sekundären α -Alkylamino-, bezw. Arylaminoanthrachinonen lassen sich, wie gefunden wurde, durch Behandlung mit Alkalien (alkal. reagierende Kondensationsmitteln) leicht in neue Anthracenderivate überführen, die als Farbstoffe, bezw. als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von Bedeutung sind. Die Rk. verläuft unter Wasserabspaltung und gleichzeitiger innerer Kondensation (wahrscheinlich Pyridonringbildung), z. B. nach folgendem Schema:



Zur Darst. der als Ausgangsmaterialien dienenden Acetylverb. kocht man z. B. die Amine mit dem doppelten bis fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid, läßt die Lsg. erkalten, worauf sie sich krystallinisch abscheiden. Sie werden sämtlich durch schwaches Erwärmen mit konz. Schwefelsäure verseift. Die Patentschrift nennt von diesen Acetylverb. folgende: *Acetyl-1-methylaminoanthrachinon*, gelbe Krystalle, Lsg. in Pyridin: gelb, in konz. Schwefelsäure: orange. *Acetyl-1-methylamino-4-bromanthrachinon*, grünlichgelbe Krystalle, Lsg. in Pyridin: gelblich, in konz. Schwefelsäure: orange. *Diacetyl-1,5-dimethyldiaminoanthrachinon*, orangegelbe Krystalle, Lsg. in Pyridin: gelb, in konz. Schwefelsäure: gelb. *Acetyl-1-methylamino-4-nitroanthrachinon*, orange Prismen, Lsg. in Pyridin: gelblich, in konz. Schwefelsäure: gelblich. *Acetyl-1-p-tolylaminoanthrachinon*, orange Krystalle, Lsg. in Pyridin: gelb, in konz. Schwefelsäure: orange. *1-Acetylmethylamino-4-p-tolylaminoanthrachinon*, graunrote Krystalle: Lsg. in Pyridin: rot, in konz. Schwefelsäure: schmutziggrün. *1-Acetylmethylamino-4-dimethylaminoanthrachinon*, rote Blättchen, Lsg. in Pyridin: rot, in konz. Schwefelsäure: gelblich.

Von den hieraus durch Kochen mit Natronlauge, bezw. Natriummetall und Methylalkohol erhaltenen Kondensationsprod. nennt die Patentschrift die folgenden: *Kondensationsprod. aus Acetyl-1-methylaminoanthrachinon*, aus Pyridin gelbe Nadeln, Lsg. in Pyridin: gelb, in konz. Schwefelsäure: gelb mit gelber Fluorescenz. *Kondensationsprod. aus Acetyl-1-methylamino-4-bromanthrachinon*, aus Nitrobenzol gelbbraune Nadeln, Lsg. in Pyridin: grünlichgelb; in konz. Schwefelsäure: gelb, ohne Fluorescenz. *Kondensationsprod. aus Diacetyl-1,5-dimethyldiaminoanthrachinon*, orange Nadeln, Lsg. in Pyridin: orangegelb, in konz. Schwefelsäure: gelblich mit himmelblauer Fluorescenz. *Kondensationsprod. aus Acetyl-1-methylamino-4-nitroanthrachinon*, gelbe Nadeln, Lsg. in Pyridin: gelb, in konz. Schwefelsäure: gelb mit grüner Fluorescenz. *Kondensationsprod. aus Acetyl-1-p-tolylaminoanthrachinon*, gelbe Krystalle, Lsg. in Pyridin: gelb, in konz. Schwefelsäure: gelb, ohne Fluorescenz. *Kondensationsprod. aus 1-Acetylmethylamino-4-p-tolylaminoanthrachinon*, bronzeglänzende Krystalle, Lsg. in Pyridin: violettrot, in konz. Schwefelsäure: violettrot, auf Zusatz von Borsäure kupferrot. *Kondensationsprod. aus 1-Acetyl-*



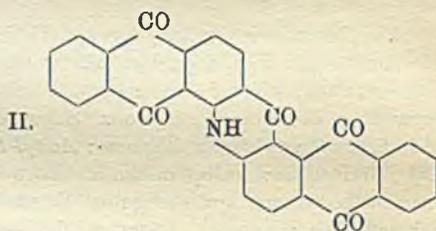
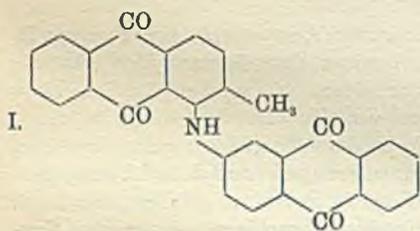
methylamino-4-dimethylaminoanthrachinon (Chlorhydrat), gelbbraune Prismen, Lsg. in Pyridin: karmoisinrot, in konz. Schwefelsäure: gelb, auf Zusatz von Borsäure gelb fluoreszierend.

Das Chlorhydrat des Kondensationsprod. aus 1-Acetylmethylamino-4-dimethylaminoanthrachinon färbt ungebeizte Wolle u. tannierte Baumwolle violettrot.

Für das Kondensationsprodukt aus Acetyl-1-methylamino-4-nitroanthrachinon wird die nebenstehende Konstitutionsformel gegeben.

Kl. 22b. Nr. 192436 vom 28/10. 1906. [2/12. 1907].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines orangeroten Küpenfarbstoffs*. Das durch Kondensation von 2-Chloranthrachinon mit 1-Amino-2-methylantrachinon, z. B. in Nitrobenzollösung mittels Kupferchlorür-, bzw. -chlorid und Natriumacetat nach Pat. 174 699 (vgl. C. 1906. II. 1225) erhaltliche 2-Methyl-1,2'-diantrachinonylamin der Formel I. geht nun bei der Behandlung mit Alkalien zweckmäßig bei Ggw. von Oxydationsmitteln, z. B. Bleioxyd in einen orangeroten Küpenfarbstoff von außerordentlich wertvollen Eigenschaften über, dem vermutlich die Konstitutionsformel II. zukommt.



Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure braungelb, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er selbst beim Kochen außerordentlich wj. In Alkali ist er vollkommen unl. Mit alkalischen Reduktionsmitteln, z. B. Natriumhydrosulfit u. Natronlauge, liefert er eine violette Küpe, aus welcher Baumwolle violett angefärbt wird; die violette Farbe geht an der Luft, beim Waschen oder noch schneller durch Oxydationsmittel, wie z. B. Natriumhypochlorit, in ein Orangerot von großer Echtheit über. Für den Farbstoff ist das Färbeverf. des Pat. 139 834 (vgl. C. 1903. I. 743) anwendbar.

Kl. 22b. Nr. 192484 vom 3/11. 1906. [2/12. 1907].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe*. Dem Verf. liegt die Beobachtung zugrunde, daß Oxyanthrachinone in alk. Lsg. durch Formaldehyd in neue Verbb. übergeführt werden, welche jedoch infolge ihrer Unlöslichkeit tinktoriell ohne Bedeutung sind. Behandelt man dagegen die Oxyanthrachinone oder deren Derivate bei Ggw. von Alkali mit Formaldehyd und schwefligsauren Salzen, so entstehen in glatter Rk. neue Körper, die sich von den Ausgangsprodukten durch ihre leichte Löslichkeit in W. unterscheiden und der verschiedensten Verwendung fähig sind. So stellt der Farbstoff aus Hexaoxyanthrachinon ein in W. bläulichrotes, ll. und mit Kochsalz. Glaubersalz etc. wieder ausfällbares, dunkelbraunes Pulver dar. Mit verd. Natronlauge liefert er blaue, mit konz. Schwefelsäure violette, mit verd. Schwefelsäure rote Lsgg. In Eg. ist er selbst in der Hitze nur spurenweise l. Er eignet sich ganz besonders zum Baumwolldruck, wobei er — mit Metallbeizen kombiniert — leuchtende Drucke von hervorragenden Echtheitseigenschaften liefert. Ebensoleche Farbstoffe erhält man aus anderen Oxy-

anthrachinonen, wie *Hexacyanin* (*Hexaoxyanthrachinon*), *Cyanin R* (*Pentaoxyanthrachinon*, *Alizarinbordeau* (*Tetraoxyanthrachinon*, *Chinalizarin*) etc.

Kl. 22b. Nr. 193121 vom 31/10. 1906. [23/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158287 vom 29/9. 1903; vgl. C. 1905. I. 843.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung blauer bis grüner Farbstoffe der Anthracenreihe*. Das Verf. des Hauptpat. und des Pat. 158474 (vgl. C. 1905. I. 844) zur Darst. von *Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe* verläuft nun ebenso glatt, wenn man an Stelle von Metallsalzen die *Metalle* selbst verwendet. Beschrieben ist die Darst. des *Indanthrens* aus *1,2-Aminobromanthrachinon*, des grünblauen Farbstoffs des am. Pat. 801418 aus *1,4-Aminoxy-2-bromanthrachinons* und desselben Farbstoffs aus *1-Amino-2-brom-4-oxyanthrachinon* und eines neuen Farbstoffs aus *1,4-Diamino-2,3-dichloranthrachinon*; derselbe stellt ein bronzeglänzendes Krystallpulver dar, unl. in W. und verd. SS., wl. auch in hochsiedenden, organischen Solvenzien mit grüner Farbe. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist grün; beim Verdünnen der Lsg. mit W. scheiden sich grüne Flocken aus. Ungebeizte Baumwolle wird in der Küpe in lebhaften grünen Tönen angefärbt.

Kl. 22c. Nr. 192529 vom 20/11. 1906. [2/12. 1907].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Gallocyanine mit Aminen*. Bei der bekannten *Kondensation der Gallocyanine mit Aminen* entspricht die Ausbeute nur der Hälfte des angewandten Gallocyanins, da die andere Hälfte des Gallocyanins durch den freiwerdenden Wasserstoff reduziert wird. Dies durch Beigabe von Oxydationsmitteln zu verhindern, gelingt nicht, weil das Oxydationsmittel zur Oxydation des Amins verbraucht wird. Dagegen gelangt man nur zu theoretischer Ausbeute, wenn die Kondensation bei Ggw. eines *aromatischen Nitrokohlenwasserstoffs* vollzogen wird. Die Menge der anzuwendenden Nitroverb. kann in weiten Grenzen variieren.

Kl. 22c. Nr. 192971 vom 1/9. 1906. [10/12. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffs aus Gallocyanin*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß, wenn man die Base des *Gallocyanins* in wss. Suspension erhitzt, die Base eines neuen Farbstoffs entsteht, der in seinen Eigenschaften vom Gallocyanin durchaus verschieden ist und wesentliche technische Vorzüge bietet. In Form des salzsauren Salzes ist der neue Farbstoff erheblich leichter l. als das Gallocyanin und zeichnet sich auch durch seine röttere und klarere Nuance vor letzterem aus. In seinen Rkk. ist er vom Gallocyanin dadurch charakteristisch unterschieden, daß er im Gegensatz zu letzterem in verd. Sodalsg. unl. ist und sich in Salzsäure von 20° Bé. rein blau löst, während Gallocyanin bekanntlich in roter Farbe darin in Lsg. geht. Getrocknet stellt der neue Farbstoff (Chlorid) ein dunkelgrünes, in W. u. Eg. mit rotvioletter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe l. Pulver dar. Die freie Base ist ein in W. unl., dunkelolives Pulver, das beim Reiben Metallglanz annimmt und sich in Eg. mit blauvioletter bis blauer Farbe löst. Praktisch verfährt man bei Darst. des neuen Farbstoffs in der Weise, daß man Gallocyaninbase oder deren Alkalisalze in wss. Suspension oder Lsg. erhitzt, bis eine Probe sich in Salzsäure von 20° Bé. mit rein blauer Farbe löst. Statt bei der Darst. des neuen Farbstoffs von der fertigen Base des Gallocyanins auszugehen, verfährt man zweckmäßiger in der Weise, daß man die Base in der Reaktionsflüssigkeit selbst herstellt, indem man die Lsg. oder Suspension des Farbstoffs mit

der entsprechenden Menge eines mineralsäurebindenden Mittels, wie Soda, Ammoniak, Natriumacetat usw., versetzt. — Hierbei ist zu bemerken, daß ein Überschuß der alkal. wirkenden Mittel von keinem nachteiligen Einfluß ist.

Kl. 22c. Nr. 193472 vom 17/11. 1906. [21/12. 1907].

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Herstellung von violetten und blauen Wollfarbstoffen der Safranreihe. Die bisher nicht beschriebenen, die Nitrogruppe enthaltenden und violette Wollfarbstoffe darstellenden Safraninderivate werden nun erhalten, wenn man bei der Synthese der Safranine von *p*-Nitro-*p*¹-aminodiphenylaminsulfosäuren ausgeht, diese mit sekundären oder tertiären Aminen, bezw. deren Sulfosäuren zu dem Indamin oxydiert und das letztere durch Einw. primärer aromatischer Basen, bezw. deren Sulfosäuren und eines Oxydationsmittels in Safraninsulfosäuren überführt. Die so erhaltenen Nitrosafraaninsulfosäuren lassen sich weiter durch Einw. reduzierender Mittel in Farbstoffe überführen, bei denen die violette Nuance der Nitrofarbstoffe nach Blau hin verschoben wird. Für den glatten Verlauf der Rk. ist es von Wert, wenn das primär entstehende Indamin in der Kälte oder beim Erwärmen l. ist, weil nur unter diesen Umständen die Safraninbildung beim Zusammenoxydieren mit einem Amin oder einer Aminosulfosäure rasch u. leicht verläuft. Ist daher bei der B. des Indamins der eine Komponent ein nicht sulfuriertes Produkt, wie z. B. Dimethylanilin, so wendet man als zweiten Komponenten nicht die Monosulfosäure, sondern die Disulfosäure des Nitroaminodiphenylamins an. Die Reduktion der erhaltenen nitrierten Safranine läßt sich sowohl mit sauren Reduktionsmitteln, wie z. B. Eisen und Salzsäure, als auch in neutraler Lsg., z. B. mit Eisenpulver allein, aber auch mit alkal. Reduktionsmitteln, wie z. B. Schwefelnatrium, ausführen. Die Lsgg. der Nitrofarbstoffe in W. besitzen eine dunkelrote oder bläulichrote Farbe, die auf Zusatz von einigen Tropfen konz. Natronlauge tiefblau oder graublau wird, während durch Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure nur wenig Veränderung eintritt. In A. sind die Farbstoffe im allgemeinen swl.; die Farbe dieser Lsgg. entspricht derjenigen der wss. Lsgg. — Die Lsgg. der Aminofarbstoffe in W. sind tiefblau oder rot-, bezw. bläulichviolett; durch Zusatz von etwas konz. Natronlauge werden diese Färbungen etwas röter und stumpfer, während durch einige Tropfen konz. Salzsäure ein starker Umschlag nach Rot eintritt. In A. sind diese Farbstoffe teils swl., teils zll.; die Farbe der Lsgg. entspricht derjenigen der wss. Lsgg. Gegen konz. Schwefelsäure zeigen beide Farbstoffe das typische Safraninverhalten, d. h. sie lösen sich mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Eis erst blau und dann rot wird.

Kl. 22a. Nr. 191863 vom 30/1. 1902. [27/11. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung eines violetten Schwefelfarbstoffs. Während man durch Behandlung des *p*-Dioxydiphenylamins mit Polysulfiden trübe blaue Farbstoffe von ziemlich geringer Intensität und Affinität erhält und auch das nächst höhere Homologe *p*-Oxyphenyl-*p*₁-oxytolylamin (aus *p*-Aminophenol und *o*-Cresol) ganz ähnliche Farbstoffe liefert, wird nunmehr das *p*-Oxyphenyl-*p*₁-oxyxylylamin durch Polysulfide in einen violetten Farbstoff verwandelt, der eine hervorragende Affinität zur Faser und eine bis jetzt von keinem Schwefelfarbstoff erreichte Intensität besitzt. Das *p*-Oxyphenyl-*p*₁-oxyxylylamin wird durch Reduktion des Indophenols aus *p*-Aminophenol und *p*-Xylenol (CH₃:CH₃:OH = 1:4:5) gewonnen, doch kann auch gleich das Indophenol selbst der Schwefelalkalischmelze unterworfen werden. Das in üblicher Weise aus *p*-Xylenol u. *p*-Aminophenol in Form des Natriumsalzes erhaltene Indophenol bildet grünglänzende Krystalle. Das aus

der wss. Lsg. mit Salzsäure gefällte freie Indophenol ist ein zinnoberrotes, in A., Ä., Bzl. mit roter Farbe ll. Krystallpulver. Versetzt man die warme alkoh. Lsg. mit h. W. bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich beim Erkalten das Indophenol in roten Krystallen, F. 154°, ab. Die Reduktion des Indophenols kann mit Schwefelnatrium oder anderen Reduktionsmitteln, wie z. B. Zinkstaub, ausgeführt werden; das so erhaltene p-Oxyphenyl-p₁-oxyxylylam in ist ein in k. W. swl., in h. W. etwas leichter l., farbloser Körper, F. 158°; ll. in verd. SS. und Alkalien; alkalische Lsgg. oxydieren sich rasch an der Luft. In A., Ä. ist der Körper ll., in Lg. swl. — Der in üblicher Weise als Natriumsalz gewonnene Schwefelfarbstoff bildet kleine, bräunlich metallglänzende Krystalle, die in W. violett l. sind; durch Schwefelnatriumzusatz wird die Lsg. blau. Durch SS. wird aus den Lsgg. des Natriumsalzes die freie Farbsäure als rotvioletter Nd. gefällt. In konz. Schwefelsäure löst sich die Farbstoffsäure mit blauvioletter Farbe. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle bei Ggw. von Schwefelnatrium in echten, tiefvioletten Tönen.

Kl. 22a. Nr. 192530 vom 4/10. 1906. [9/11. 1907].

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe. Behandelt man Arylsulfoderivate des Aminoxydiphenylamins der folgenden allgemeinen Formel: OH——NH——NH·SO₂·R, z. B.

p-Toluolsulfo-p-amino-p'-oxydiphenylamin, mit Natriumpolysulfid, so entstehen zunächst geschwefelte Prodd., welche Baumwolle in schwefelnatriumhaltigem Bade in blauen Tönen anfärben, jedoch nicht säureecht sind. Die so erhaltenen Prodd. sind in W. ll. und enthalten noch den Arylsulforest. Werden sie aber mit konz. Mineralsäure (Schwefelsäure) behandelt, so wird die Arylsulfogruppe abgespalten, und es entstehen Farbstoffe, welche Baumwolle in schönen blauen, nicht mehr säureempfindlichen, licht- und waschechten Tönen anfärben und erheblich größere Färbekraft und schönere Nuancen als die aus p-Oxy-p'-aminodiphenylamin durch Verschmelzen mit Alkalipolysulfid direkt erhaltenen bekannten Farbstoffe besitzen.

Kl. 22e. Nr. 191112 vom 16/8. 1906. [7/11. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffs. Ein Wolle in saurem Bade echt rot färbender, in W. rot l. Farbstoff wird nun erhalten, wenn man rauchende Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf Methylthiosalicylsäure, C₆H₄(COOH)²(S·CH₃)², einwirken läßt. Der Prozentgehalt der rauchenden Schwefelsäure kann hierbei in weiten Grenzen schwanken; je hochprozentiger die S., um so leichter u. bei um so niedriger Temperatur findet die Farbstoffbildung statt.

Kl. 22e. Nr. 192682 vom 26/2. 1907. [11/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 191097 vom 18/10. 1906; vgl. früheres Zus.-Pat. zu Nr. 191098, C. 1907. II. 2096.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung von Küpfenfarbstoffen. Das als Indirubin beschriebene Kondensationsprod.

von Indoxyl mit Isatin von der Konstitution C₆H₄C = CNH liefert bekanntlich beim Behandeln mit alkal. Reduktionsmitteln eine Küpe, aus welcher aber Baumwolle wegen zu geringer Affinität des Farbstoffs zur Faser nur in wertlosen Lilanuancen von sehr schlechter Waschechtheit angefärbt wird. Durch Einführung von Halogen in das Mol. des Indirubins werden nun neue wert-

volle Küpenfarbstoffe erhalten, die gegenüber Indirubin den großen Vorteil wertvoller violetter bis heliotropartiger Nuancen von großer Intensität und Lebhaftigkeit und infolge gesteigerter Affinität zur Faser vorzügliche Echtheitseigenschaften aufweisen. Unter den Halogenen hat sich namentlich das Brom als wertvoller Substituent erwiesen. Die Einführung desselben in das Mol. des Indirubins geschieht durch Behandeln des letzteren mit Brom und bromabgebenden Substanzen am besten unter Verwendung indifferenter Lösungs-, bezw. Verdünnungsmittel, vorzugsweise Nitrobenzol. Der so aus annähernd gleichen Teilen erhaltene Farbstoff stellt gewaschen und getrocknet ein violettes Krystallpulver dar. In konz. Schwefelsäure ist dasselbe mit grünblauer Farbe l. (namentlich beim Erwärmen); auf Zusatz von W. zur Lsg. erfolgt Ausscheidung rotvioletter Flocken. Rauchende Schwefelsäure löst unter B. einer Sulfosäure mit prachtvoll violetter Farbe. Beim Ausgießen der Lsg. in W. tritt B. einer rotvioletten Lsg. ein, aus welcher die *Farbstoff-sulfosäure* auf Wolle in lebhaften Lilanancen aufgeht. In Anilin und Nitrobenzol löst sich der neue Farbstoff schon in der Kälte ziemlich leicht, in der Hitze spielend mit violetter Farbe, in Bzl. in der Kälte kaum, in der Wärme ziemlich leicht mit rotvioletter Farbe, in A. auch in der Hitze nur schwer ebenfalls mit rotvioletter Farbe. Beim Behandeln mit alkalischen Reduktionsmitteln wird eine hellgelbe Küpe erhalten, aus welcher ungebeizte Baumwolle in intensiven violetten Färbungen von guter Waschechtheit und vorzüglicher Chlorechtheit angefärbt wird. Bei Anwendung größerer Mengen Brom werden höher bromierte Produkte erhalten. Ein solches stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein braunviolettes Krystallpulver dar. Dasselbe löst sich in konz. Schwefelsäure, namentlich beim Erwärmen mit grüner Farbe. Aus der Lsg. fällt W. den Farbstoff in Form bordeauxroter Flocken aus. Rauchende Schwefelsäure löst den Farbstoff mit Lilafärbung, auf Zusatz von W. und Erwärmen tritt schön violetter Farbe Lsg. ein; aus der Lsg. geht die gebildete Farbstoff-sulfosäure mit lebhafter Lilanance auf Wolle auf. In A. und Bzl. ist der neue Farbstoff auch in der Hitze so gut wie unl. Anilin löst in der Kälte kaum, in der Wärme ziemlich leicht mit rotvioletter Farbe, Nitrobenzol in der Kälte nur sehr schwer, in der Hitze leicht mit prachtvoll violetter Farbe. Beim Behandeln mit alkalischen Reduktionsmitteln wird ebenfalls eine hellgelbe Küpe erhalten, aus welcher Baumwolle in lebhaften violetten Tönen angefärbt wird, welche beim kurzen Seifen der Färbungen bei 90° in eine sehr lebhaft, durch vorzügliche Echtheitseigenschaften ausgezeichnete Heliotrop-nuance übergehen.

Kl. 22e. Nr. 193150 vom 21/12. 1906. [14/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182260 vom 14/11. 1905; vgl. I. Zus.-Pat. zu Nr. 182261, C 1907. II. 867.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs*. Ein blauer Küpenfarbstoff wird nun nach dem Verf. des Hauptpat. unter Umständen in violetten, bronzeglänzenden Nadeln erhalten, wenn an Stelle von Isatin dessen *Chlorid* mit *3-Oxy-(1)thionaphthen*, bezw. seiner Carbonsäure (*3-Oxy-(1)thionaphthen-2-carbonsäure*) in molekularen Mengen, unter Ausschluß von W., kondensiert wird.

Kl. 22o. Nr. 193272 vom 3/1. 1907. [18/12. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffs*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich *Anthranol* mit *Isatinchlorid* schon beim einfachen Erhitzen, vorteilhaft unter Verwendung eines Verdünnungsmittels, zu einem Farbstoff kondensiert, der wohl in W. unl. ist, aber

durch Reduktionsmittel in Form seiner Leukoverb. in Lsg. geht. Aus der Lsg. nehmen Textilfasern die Leukoverb. auf und färben sich bei Zutritt der Luft in schönen echten roten Tönen an. Der neue Farbstoff ist unl. in W., ll. mit roter Farbe in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie Ä., A., Bzl., Eg. Beim Erwärmen in wss. Suspension mit Reduktionsmitteln, wie z. B. *Hydrosulfit*, geht er mit gelber Farbe in Lsg., aus welcher sich bei Luftzutritt der Farbstoff wieder abscheidet.

Kl. 22r. Nr. 192485 vom 4/1. 1907. [11/12. 1907.]

Scherfenberg & Prager, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen roter, orangener oder violetter Nuancen aus Eisenoxydsalzen*. Ohne Anwendung der bisher erforderlichen hohen Temperaturen werden nun Farbstoffe von oranger, roter oder violetter Nuance, besonders schönem Feuer und großer Deckkraft, ohne daß freie Säuren entweichen, dadurch erhalten, daß *Eisenoxydsalze*, z. B. *Eisenvitriol*, mit *Erdalkalien* in trockenem Zustande innigst in solchen Verhältnissen vermahlen werden, daß sich schon während des Vermahlens in Ggw. des Krystallwassers und der Feuchtigkeit der zur Verwendung kommenden Materialien ein basisches Eisensalz bildet. Das erhaltene Gemenge beginnt bereits bei verhältnismäßig niederen Temperaturen, beispielsweise 200°, sich umzusetzen, worauf das gebildete Eisenoxydul beim weiteren Erhitzen rasch in die Eisenoxydstufe übergeht, welche die Färbung des Gemisches hervorbringt. Bei der während des Glühens stattfindenden Rk. zwischen dem Eisensalz und dem Erdalkali wird die ganze S. des Eisensalzes gebunden und es entweicht keine freie S., so daß die Ausübung des Verf. in einem beliebigen Calciniergefäße vorgenommen werden kann. Als Verdünnungsmittel, welche bei dem Verf. sehr gut angefärbt werden, können dem Gemenge vor dem Erhitzen *Erdalkalisulfate*, wie *Gips*, *Magnesiumsulfat*, und zwar am besten solche, welche durch Fällung, z. B. aus dem *Bisulfat der Salpetersäurefabrikation* mittels Kalk erhalten sind, beigemischt werden. — Durch Beigabe von Chlorsalzen zu der zu calcinierenden Mischung werden violett nuancierte Farbstoffe erhalten.

Kl. 22r. Nr. 192531 vom 24/8. 1906. [11/12. 1907.]

Joannes Claude Antoine Meyer, Lyon, Frankr., *Verfahren zur Herstellung von Zinksulfid aus zinkhaltigen Mineralien*. Das Verf. bezweckt die Erzeugung eines gut deckenden und deshalb von gefärbten Metallsulfiden (Blei, Cadmium, Zinn, Eisen, Mangan) frei sein müßenden *Zinksulfids*, als Bleiweißersatz, u. beruht auf der Beobachtung, daß beim Fällen aus essigsaurer Lsg. bei Ggw. von Bleiacetat nicht, wie beim Fällen aus saurer Lsg. zuerst Zink und dann erst Eisen fällt, sondern daß die Einw. des Schwefelwasserstoffs umgekehrt ist, daß also zunächst Eisen mit Bleisulfid und erst dann Zinksulfid niedergeschlagen wird. Um die Rk. vollständig in diese Bahn zu lenken, muß die Bleimenge größer sein, als die Eisenmenge und mindestens 2% von derjenigen des Zinks betragen, oder es muß eine kleine Menge *Schwefelsäure* zugegen sein. Wenn die verwendeten *Zinkmineralien* nicht selbst Blei enthalten, so müssen also *bleihaltige Erze* zugesetzt werden, vorteilhafterweise in genügender Menge, um einen Schwefelsäurezusatz überflüssig zu machen. Die in Essigsäure aufzulösenden Zinkmineralien (Carbonate oder Sulfide) werden natürlich wie üblich vor dem Behandeln mit genügend verd. *Essigsäure* geglüht.

Kl. 22r. Nr. 192722 vom 25/12. 1906. [6/12. 1907.]

Edward Charles Ludwig Kressel, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von Kalkfarben*. Um eine möglichst gleichmäßig gefärbte *Kalkfarbe* zu erzielen, wird

eine *alkoholische* oder dergleichen Lsg. des betreffenden Farbstoffes in eine mit Rührwerk versehene Vakuumvorrichtung gefüllt und diese nach Ingangsetzen des Rührwerkes mit gemahlenem *Ton* (z. B. mit *Augit*) beschickt. Nachdem das Rührwerk die ganze Mischung zu einem gleichmäßigen Brei verarbeitet hat, wird das Vakuum eingesetzt und das Lösungsmittel behufs Rückgewinnung und Erreichung einer allmählichen Auffärbung verdampft und kondensiert. Die zurückgebliebene M. ergibt die gewünschte Farbe in trockenem, mahlfähigem Zustande.

Kl. 22g. Nr. 191552 vom 27/10. 1905. [11/11. 1907].

S. Diesser, Chemisches Laboratorium und Versuchsstation für Handel und Industrie, Zürich, *Verfahren zur Auflösung von Horn und hornhaltigen Körpern*. Zweck des neuen Verf. ist, *Keratin* und *keratinhaltige Substanzen*, wie *Horn* und *Hornabfälle*, behufs Weiterverarbeitung in Lsg. zu bringen. Um dies zu erreichen, werden die genannten Körper mit *Fett- oder Harzsäuren*, oder mit fett- oder harzsäurehaltigen Substanzen, wie *eingekochtem Leinöl*, *Leinölsäure*, *Holzölsäure*, *Harzsäure*, in der Wärme mit oder ohne Druck behandelt. Die danach herzustellenden Erzeugnisse sollen zunächst in der *Firnis-, Lack- und Malerfarbenfabrikation* als Zusatz zu Bindemittel oder Farbkörper behufs Erzielung größerer Widerstandsfähigkeit gegen die Wrkg. der Atmosphärien oder Einfluß chemischer Agentien dienen. Eine weitere Verwendung sollen die Prodd. in der Elektrotechnik finden als *Isolierlacke*, dann aber auch als *Isolierkörper*, unter Nutzbarmachung bekannter Oxydations- oder Polymerisationsvorgänge bestimmter Öle.

Kl. 22g. Nr. 192080 vom 26/1. 1907. [22/11. 1907].

Hermann Bruhn u. Carl Timpke, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung eines Farbenbindemittels aus Isländisch Moos*. Um ein sofort verwendbares und vorrätig zu haltendes Farbebindemittel aus *Isländisch Moos* zu erhalten, wird das Moos stark geröstet und dann pulverisiert, zweckmäßig auch noch mit einer kleinen Menge Soda vermischt. Das erhaltene Produkt ist insofern verwendungsbereit, als es nur mit der Farbe vermischt und unter Umrühren mit sd. W. übergossen zu werden braucht, um eine streichfertige Farbe zu liefern. Das gemahlene Präparat kann, soweit es sich nicht auflöst, im Anstrich bleiben; ein Sieben oder Filtrieren wie bisher ist nicht nötig, denn die etwa ungelöst gebliebenen Teile sind infolge der vorangegangenen Pulverisation so fein zerteilt, daß sie im Anstrich nicht sichtbar werden. Das Verf. bedingt auch eine große Ersparnis an Isländischem Moos, die unter Umständen 75% betragen kann.

Kl. 22g. Nr. 192642 vom 27/5. 1906. [5/12. 1907].

Albert Winther, Leipzig, *Malerfarben, die als Bindemittel Alkalisilicate enthalten*. Malerfarben, die als Bindemittel *Alkalisilicate* enthalten und die neben dem Farbpigment noch Glas- oder Mineralpulver enthalten können, werden leicht an der Luft zu rasch dick und zähflüssig, was ihre Verwendung namentlich bei größeren Arbeiten erschwert. Das soll nun durch einen Zusatz von Alkalisulfat zum Bindemittel verhütet werden.

Kl. 22i. Nr. 189515 vom 1/12. 1905. [9/11. 1907].

The Gum Tragasol Supply Company Limited, Hooton, England, *Verfahren zur Gewinnung von Tragasolgummi aus Johannisbrotkernen*. Um einen möglichst wenig gefärbten *Tragasolgummi* aus Johannisbrotkernen zu gewinnen, werden die gespaltenen Kerne zweckmäßig nach Entfernung der Keime mit W. unter Zusatz eines den Farbstoff der Schale unl. machenden Körpers, wie *Formaldehyd* oder *Trioxymethylen*, und zwar zuerst bei gewöhnlicher und dann bei erhöhter Tempe-

ratur unter wiederholtem Wasserzusatz ausgelaugt, worauf die entstandene Lsg. von den festen Rückständen, zweckmäßig durch Auspressen, getrennt wird. Dabei kühlt man den aus der Presse ausfließenden Gummi rasch, zweckmäßig unter Umrühren, ab, um eine gleichmäßige Verteilung des zugesetzten Körpers in der Fl. aufrecht zu erhalten.

Kl. 22i. Nr. 190658 vom 24/9. 1905. [8/11. 1907].

Alexander Bernstein, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes aus Casein*. Zur Herst. eines Klebstoffes von hoher Bindekraft aus Casein wird zuerst das feuchte Casein entweder in der Magermilch selbst oder nach Ausscheidung aus der Magermilch durch Hinzufügung von *Alkalien* oder alkalischen Salzen in bekannter Weise in Lsg. gebracht. Hierauf wird das Chlorid eines Metalles, wie z. B. *Calcium-, Barium- oder Magnesiumchlorid* im Überschuß zugefügt und alsdann *Natron- oder Kaliwasserglas*. Hierbei tritt das Casein in Verb. mit den Metallen des zugefügten Chlorids, und ferner entsteht eine wechselseitige Zersetzung des Chlorids u. des Wasserglases, indem sich Chlornatrium bzw. -kali bildet und die Silicatverb. des im Chlorid enthaltenen Metalles. Letztere Verb., wie z. B. *kieselsaure Magnesia*, würde sich ohne Ggw. des gelösten Caseins als unl. Körper abscheiden. Unter den vorliegenden Verhältnissen aber gehen die *Silicate der Metalle* in einen *kolloidalen Zustand* über, ähnlich wie die Lsg. des Caseins, u. die Mischung beider Substanzen erhöht die Klebekraft der Caseinlsg. Dem so gewonnenen Klebstoff können die bekannten Zusätze von Glycerin, Harzen und anderen für diesen Zweck benutzten Stoffe gemacht werden. Der eingetrocknete Klebstoff bildet einen festen und undurchsichtigen Körper, welcher ähnlich wie Leim in k. W. quillt und in w. W. l. ist.

Kl. 22i. Nr. 192344 vom 4/1. 1906. [24/12. 1907].

Wladimir Ssodikow, St. Petersburg, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelleim*. Verf. zur Herstellung und Eigenschaften des *Schwefelleims (Thioglutin)* vgl. C. 1907. I. 1437.

Kl. 23a. Nr. 190959 vom 18/2. 1905. [15/11. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 185987 vom 21/1. 1904; vgl. C. 1907. II. 1765.)

Norddeutsche Wollkammerlei & Kammgarnspinnerei, Bremen, *Verfahren zur Herstellung von Fettmischungen*. Es hat sich bei weiterer Bearbeitung des Hauptpatentverf. ergeben, daß sich auch bei Verwendung von wollethaltigen Produkten an Stelle von Wollfett wasseraufnahmefähige Fettmischungen erhalten lassen, wenn man die von der Knochenkohle absorbierten wasseraufnehmenden Fettteile anstatt mit A., Ä. od. dgl. Lösungsmitteln mit Wollfettlsgg. oder sonstigen Fettlsgg. auszieht.

Kl. 23b. Nr. 191839 vom 13/10. 1906. [6/12. 1907].

Curt Koettnitz, Deuben, Bez. Dresden, *Verfahren zur Abscheidung von Asphalt und asphaltartigen Stoffen aus Mineralölen und Mineralölrückständen*. An Stelle der bisher zur *Abscheidung von Asphalt* u. dgl. aus namentlich deutschen, aber auch ausländischen Rohölen benutzten Stoffe, wie Benzin und Fuselöl, sollen nun mit Vorteil *Essigsäureester* (Essigsäurepropyl-, -butyl-, -amylester), insbesondere aber *Essigsäureäthylester*, benutzt werden. Beim innigen Vermischen der Rohöle u. dgl. mit diesen Estern fallen die *Asphaltstoffe* sofort aus u. können in einem Asphaltkessel abgezogen u. dort durch schwache Erwärmung (Kp. des Essigesters 77°), event. im Vakuum, von etwa noch anhaftenden Essigätherresten befreit werden. Der sich dabei ergebende Rückstand ist eine tiefschwarze, wachsartige M. (*Kabelwachs*), welche sich

besonders zu *Isolierzwecken* eignet. Das im Essigester gelöste Öl wird nach einem zweiten Kessel abgelassen, in welchem beide Stoffe ebenfalls durch schwache Dest. getrennt werden, wobei infolge des niedrigen Kp. des Essigesters das Öl ohne jede Zers. erhalten wird.

Kl. 23c. Nr. 191399 vom 8/4. 1905. [2/12. 1907].

Jarig Philippus Van der Ploeg, Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung wässeriger Emulsionen von schweren Kohlenwasserstoffen u. dgl.* Zwecks Herst. von *Stauböl* oder *Schmieröl* können nun die *schweren Mineralöle* durch Zusatz von *stickstoffhaltigen organischen Basen*, wie *Pyridin*, *Chinolin* oder *Alkaloiden*, wasserl. u. emulgierbar gemacht werden, wenn durch gleichzeitigen Zusatz von *Ammoniak* oder *wss. alkal. reagierender Lsgg. anorganischer oder organischer Alkaliverbb.* eine schwach alkal. Rk. der Lsg. herbeigeführt wird.

Kl. 23c. Nr. 191840 vom 4/4. 1907. [7/12. 1907].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 10/12. 1906 gewährt worden.)

Edward Goodrich Acheson, Stamford (Ontario, Canada), *Verfahren zur Überführung von fettigem Graphit in eine mit Wasser und Öl gut mischbare Form.* Um fettigen Graphit, welcher bekanntlich die Neigung besitzt, sich zu räumlich meßbaren Teilchen zu verbinden oder *Flocken* zu bilden, in eine mit W. und Öl gut mischbare Form zu bringen, und dadurch als *Schmiermittel* besser verwendbar zu machen, wird nun der *Graphit* mit einer *tanninhaltigen Lsg.* (Galläpfel, Teeblätter, Catechu, Sumach, Tannenrinde, Eichenrinde und viele andere Rinden, Blätter, Nüsse, Hölzer oder Stoffe, welche Rkk. wie das Tannin zeigen) oder einem *Extrakt von Stroh* behandelt. Sowohl in wss. Suspension als auch in Mischung mit Öl bildet der so *entflockte* Graphit ein gutes *Schmiermittel*, in erster Form z. B. vorteilhaft zum Schmieren der *Zylinder von Dampfmaschinen.*

Kl. 23a. Nr. 191113 vom 25/6. 1905. [27/11. 1907].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der franz. Anm. vom 19/12. 1904 gewährt worden.)

Maurice Nicloux, Paris, *Verfahren zur Verseifung von Ölen u. Fetten mittels Ricinussamen oder Cytoplasma bei vorherigem Zusatz eines neutralen Mittels.* Die *Verseifung von Fetten u. Ölen* mittels *Ricinussamen* u. dergl., welche von NICLOUX verschiedentlich beschrieben ist (vergl. u. a. Pat. 141413 u. 188511, C. 1903 II. 1301 u. 1907. II 1766), soll nun noch durch Beigabe einer Lsg. von *Calcium- u. Magnesiumsulfat* ergiebiger gemacht werden.

Kl. 23a. Nr. 191238 vom 14/3. 1905. [27/11. 1907].

Fratelli Lanza, Turin, *Verfahren zur Zerlegung des aus Fetten u. fetten Ölen gewonnenen Fettsäuregemisches in Ölsäure und feste Fettsäuren.* An Stelle durch Abpressen der *Ölsäure* soll nun das *Fettsäuregemisch* durch Vermischen mit einer wss. Lsg. von *Sulfoölsäure* (durch Behandeln von *Ölsäure* mit 66%ig. Schwefelsäure erhalten) geschieden werden. Beim Stehen einer solchen Mischung von *Fettsäuregemischspänchen*, *Schabsei* u. dgl. und wss. *Sulfoölsäure* sammelt sich auf der Oberfläche der Fl. die *Ölsäure* zu einer lichten, mit *Schaum* bedeckten Schicht, u. unter dieser die *Hauptmenge der festen Fettsäuren (Palmitin- und Stearinsäure)* in *kleinkrystallinischer Form.* Der Rest der festen Säuren findet sich fein zerteilt schwebend in der unterstehenden wss. *Sulfoölsäurelösung.*