

Apparate.

Eugen Müller, *Ein Gasentwicklungsapparat für analytische Zwecke*. Der App., Fig. 13, besteht wesentlich aus einem U-Rohr mit zwei oder auch nur mit einem eingeschliffenen Stöpsel und Gasentbindungsrohr, welches an das U-Rohr angeschmolzen ist. Dem entwickelten Gase kann auch ein höherer Druck gegeben werden, als er der verhältnismäßig kleinen Flüssigkeitssäule entspricht, indem man den Stöpsel *b* schließt. — Der App. wird in vielen Fällen den KIPPSchen App. mit Vorteil ersetzen. (Chem.-Ztg. 31. 1257. 18/12. 1907. Königsberg, österr. Schlesien.)

BLOCH.

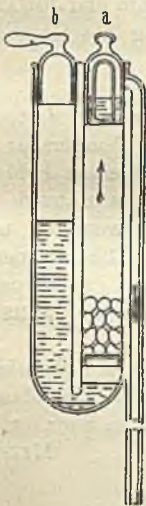


Fig. 13.



Fig. 14.



Fig. 15.

Philip Blackman, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdichten*. Der zu verwendende App. (Fig. 14) besteht aus einem zylindrischen Gefäß von bekanntem Inhalt, das an der einen Seite in eine graduierte, mit Hahn verschließbare Capillare ausläuft. Der Hahn wird durch einen kurzen Quecksilberfaden gedichtet; ein anderer kurzer Quecksilberfaden sperrt die Capillare gegen das weitere Gefäß ab; die so abgesperrte Luftmenge gibt in ihrem Volumen den Druck im App. an. Eine gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz wird in einem kleinen Rohr auf der anderen Seite des Gefäßes eingeführt, worauf der App. durch einen fest zu bindenden Stopfen geschlossen wird. Man erhitzt nun im Dampf einer genügend hochsd. Fl. und liest ab, wenn das Volumen der Manometerluft konstant geworden ist. Ist ρ der Atmosphärendruck, t die Temperatur, L Anfangs- u. l Endvolumen

im Manometer, H und h entsprechend die Räume der Capillare unterhalb des absperrenden Quecksilbers, V das Volumen des Gefäßes und w das Gewicht der Substanz, und befindet sich der ganze App. im Dampf, dann rechnet man nach der

Formel:
$$\frac{760 \cdot w \cdot l (273 + t)}{273 \cdot \rho \cdot (V + h) \left(L - l - \frac{H \cdot l}{h} \right)}$$
, andernfalls ist eine Korrektur wegen des

herausragenden Endes des App. nach den mittleren Temperaturen von h und l erforderlich. Eine besonders günstige Form des App. zeigt Fig. 15. Eine Vereinfachung der Berechnung ist noch dadurch möglich, daß man den App. so einrichtet, daß $H = 0$ wird und h vernachlässigt werden kann. (Chem. News 96. 223—24. S/11. 1907.) FRANZ.

W. Henwood Harvey, *Eine staubfreie, histologische Reagenflasche*. Über den Hals der Glasflasche ist eine kleine Glasglocke gestülpt, durch die eine gewöhnliche Pipette eingeschmolzen hindurchgeführt ist. Die Flasche kann von F. P. RITTERSHAUS & Co., London, bezogen werden. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 24. 280. 17/12. [18/9.] 1907. Cambridge. England. Pharmakol. Lab.) LEIMBACH.

Max Speter, *Geschichte der Erfindung des Liebig'schen Kühlapparates*. Es wird der Nachweis erbracht, daß schon vor LIEBIG als erster ein anonymer Franzose, dann CHRISTIAN EHRENFRIED WEIGEL in Greifswald und JOHANN GADOLIN in Åbo in Finnland sich eines Kühlers unter Anwendung des Gegenstromprinzips bedienten. (Chem.-Ztg. 32. 3—5. 1/1. Berlin.) BLOCH.

A. Démichel, *Fehler infolge Ausdehnung der Aräometer*. Bestimmt man die D. von Fll. mit Hilfe des Aräometers bei einer anderen Temperatur als 15° , auf welche das Instrument geeicht ist, so begeht man einen kleinen Fehler, der durch die Ausdehnung des Glases bedingt ist. Beträgt die Temperaturabweichung mehrere Grade, so kann der dadurch veranlaßte Fehler bei Verwendung umfangreicher Aräometer das Resultat immerhin merklich beeinflussen. Die mit dem Aräometer überhaupt erreichbare Genauigkeit wird häufig überschätzt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 507—9. Nov. 1907.) MEISENHEIMER.

A. Démichel, *Praktische Verwendung des Aräometers von Fahrenheit*. Mit Hilfe dieses Instruments kann man die D. von Fll. bis auf einige Einheiten der fünften Dezimale genau bestimmen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 509 bis 511. Nov. 1907.) MEISENHEIMER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. A. Lorentz, *Das Licht und die Struktur der Materie*. Der Vf. spricht in einem zusammenfassenden Vortrage von der *Auflösungsgrenze des Mikroskops*. Gegenstände, die einige Wellenlängen voneinander entfernt liegen, können unter günstigen Bedingungen noch in ihrer wirklichen Gestalt gesehen werden (Grenze ca. 1μ). KOHLER und V. ROHR haben im Zeisswerk ein Mikroskop konstruiert für *ultraviolettes Licht*. Das optische System besteht aus amorphem Quarz, die Lichtquelle ist ein elektrischer Funke zwischen Cd-Drähten. Nur Licht von der Wellenlänge $0,275 \mu$ wird benutzt. An die Stelle der Netzhaut tritt eine Camera. Die Auflösbarkeit ist für dieses Mikroskop doppelt so groß als für ein gewöhnliches. — Ultramikroskopisch kann man noch kleinere Gegenstände zwar nicht mehr abbilden, aber doch sichtbar machen. Das Gesichtsfeld stellt dann einen Sternenhimmel im Kleinen

vor. Die Methode ist um so geeigneter, je verschiedener das Brechungsvermögen von Medium und ultramikroskopischen Teilchen ist. Bei guter Beleuchtung lassen sich Goldteilchen von 3—6 $\mu\mu$ noch wahrnehmen. Die BROWNSche Molekularbewegung, deren Erklärung im einzelnen nach der Ansicht des Vf. schwierig ist, läßt sich im Ultramikroskop gut verfolgen. Daß es wirklich einmal gelingt, Moleküle zu sehen, ist äußerst unwahrscheinlich. Da das Licht aber an jedem Molekül Zerstreuung erleidet, muß selbst ein vollkommen staubfreier („optisch reiner“) Körper Zerstreuungsphänomene zeigen. Man kann berechnen — auf Grund der Elektronentheorie —, daß die Stärke eines gelben Lichtbündels nach dem Durchlaufen von 100 km Luft von der gewöhnlichen D. auf die Hälfte gesunken ist. Von der Schwächung, die das Licht eines Sternes am Horizont gegen seine Stellung im Zenith erfährt, kommt etwa ein Drittel auf die Zerstreuung der Luftmoleküle selbst. Die blaue Himmelsfarbe scheint von der stärkeren Zerstreuung des kurzwelligeren blauen Lichtes durch die Luftmoleküle herzurühren. Der *Lichtäther* scheint keine körnige Struktur zu haben, wie die atmosphärischen Gase, sonst könnte kein Sonnenlicht zu uns gelangen.

Schließlich spricht der Vf. von den *Lichtschwingungen*, welche die *Atome* und *Moleküle* der Körper selbst aussenden. Bei sich bewegenden Lichtquellen gibt die Verschiebung der Linien ein Mittel zur Messung der Geschwindigkeit an die Hand. So hat J. STARK nachweisen können, daß bei den Kanalstrahlen die Atome selbst die Schwingungszentren sind, und daß bei vielen Elementen das Linienspektrum ausschließlich durch Teilchen mit positiver elektrischer Ladung erzeugt wird. MICHELSON hat aus der Breite der Spektrallinien Schlüsse auf die Geschwindigkeiten der Molekularbewegung gezogen, die mit unseren sonstigen Anschauungen vollständig übereinstimmen. Dasselbe tat SCHÖNROCK. Das DOPPLERSche Prinzip ist also mehrfach für die Messung von molekularen Größen nutzbar gemacht worden. So kann man Größen, die sich auf ein Molekül beziehen, messen, auch wenn das Molekül selbst immer unsichtbar bleiben wird. Neben optischen Überlegungen hilft die Theorie der Wärmestrahlung zum Eindringen in die Welt des Unsichtbaren. Die beste Verteidigung der Atomistik liegt in ihrer Fruchtbarkeit und Zweckmäßigkeit. Wir nehmen viele Dinge, die wir nicht sehen, als real an. (Naturw. Rundsch. 22. 637—40. 12/12. 649—52. 19/12. [7/4.*] 1907. Leiden.)

W. A. ROTH-Greifswald.

O. Kuhn, *Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich?* Replik gegen WALD (Chem.-Ztg. 31. 769; C. 1907. II. 1470; daselbst weitere Literaturangaben). Dem Vf. bleiben WALDs Behauptungen über die besprochenen Verhältnisse nach wie vor unverständlich. Wie soll man stöchiometrische Gesetze auffinden, ohne die Bestandteile der behandelten chemischen Verbb. zu kennen? — Daß sich die Atomhypothese durch geringfügige Abänderungen allemal neu entdeckten Tatsachen hat anpassen lassen, ist ein Vorzug, kein Vorwurf. Welche neuen Tatsachen liegen denn vor, die sich nur gewaltsam mit der Atomtheorie in Einklang bringen lassen? Die WALDchen Ausführungen ergeben die Notwendigkeit stöchiometrischer Beziehungen nur dann, wenn man Umsetzungen ins Auge faßt, bei denen mehr Bestandteile als Verbb. im Spiele sind; in allen anderen Fällen versagen sie. Nicht nur die chemischen Rkk. führen zu den stöchiometrischen Beziehungen, sondern schon die Betrachtung einer Anzahl von chemischen Verbindungen mit einem oder mehreren gemeinsamen Bestandteilen. WALDs Auseinandersetzungen sind kein Beweis dafür, daß man diese Verhältnisse und Beziehungen ohne Hypothese erklären kann. (Chem.-Ztg. 32. 55—56. 15/1. Turin.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Delauney, *Studie über gewisse Beziehungen zwischen den Atomgewichten der einfachen Körper*. Den At.-Geww. scheint der Ausdruck ($A^3 : n$) zuzukommen, in

welchem A u. n ganze Zahlen sind. Auf diese Weise können die Gewichte genau ausgedrückt werden, z. B. $\text{He} = 2^2:1$, $\text{Hg} = 20^2:2$, $\text{C} = 6^3:3$, $\text{K} = 14^2:5$, $\text{Mo} = 24^2:6$, $\text{Be} = 8^3:7$, $\text{Si} = 16^2:9$, $\text{As} = 30^2:12$, $\text{Br} = 39^2:19$ etc. Die untereinander Analogien aufweisenden Körper besitzen gleiche, annähernd gleiche oder regelmäßig ansteigende Divisoren, z. B.: $\text{Cd} = 15^2:2$, $\text{Hg} = 20^2:2$, $\text{Zn} = 14^2:3$, $\text{Li} = 13^2:24$, $\text{Rb} = 47^2:26$, $\text{Cs} = 61^2:28$, $\text{Be} = 8^3:7$, $\text{Sr} = 35^2:14$, $\text{Ba} = 62^2:28$. Bisweilen besitzen indessen Körper, welche einander ähnlich sind, verschiedene Divisoren und solche, welche voneinander verschieden sind, die gleichen oder nahezu die gleichen Divisoren. Diese Schwierigkeit scheint zu verschwinden, wenn man den obigen Ausdruck durch den allgemeineren $[(Aa)^3:na^3]$ ersetzt, in dem a eine ganze Zahl bedeutet. Man kann z. B. auf diese Weise Na ($22^2:21$) und K ($14^2:5$) einander nähern, wenn man für das letztere $a = 2$ setzt, wodurch es in ($28^2:20$) verwandelt wird. Die ein und derselben Familie angehörenden Körper besitzen anscheinend regelmäßige und s. Divisoren, z. B.:

Bor	11 ² :11	Silicium	16 ² : 9
Scandium	23 ² :12	Titan	17 ² : 6
Yttrium	34 ² :13	Cerium	29 ² : 6
Lanthan	50 ² :18	Fluor	19 ² :19
Aluminium	25 ² :23	Brom	39 ² :19
Kohlenstoff	12 ² :12	Chlor	45 ² :57
Zirkon	33 ² :12	Jod	85 ² :57

(C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1279—80. [16/12.* 1907.]

DÜSTERBEHN.

Eduard Jordis, *Über die metallische Form der Metalloide*. In den Zwischengliedern zwischen den metallischen und nichtmetallischen Elementen sind die Zustände, die man als metallisch oder metalloïdisch bezeichnet, von den äußeren Umständen abhängig. Nur neun Elemente sind nicht in einem metallischen Zustande bekannt, zeigen aber z. T. in Legierungen und Verbb. metallische Eigenschaften. Der metallische Zustand ist also häufiger, als es anfangs scheint.

Auf passiven Metallen scheint eine unsichtbare Haut besonderer Art zu entstehen. Eine Elektrode aus einem Metall muß ein sehr hohes Potential haben. Ist der Sauerstoff auf dem passiven Metall in *metallischer Form* niedergeschlagen, so erklären sich die beobachteten Erscheinungen leicht. Das Verhalten eines solchen Überzuges ist von der Natur des Grundmetalles abhängig; die Legierungsfähigkeit und die Geschwindigkeit des „Versinkens“ bestimmen die Dicke des notwendigen Überzuges, der die Eigenschaften des Grundmetalles vollständig verdeckt. Davon hängen auch die Formen der Kurven bei steigender und fallender EMK. ab. Unter diesen Gesichtspunkten ergibt sich in Übereinstimmung mit dem Experiment, daß sich *anodische Passivität* um so leichter erzeugen läßt, je mehr Sauerstoff an die Elektrode gelangt, d. h. in alkal. Lsg. leichter als in saurer, falls nicht oxydierende Stoffe anwesend sind. Die kathodische Passivierung ist nicht genügend durchgearbeitet. Man müßte passive Metalle herstellen können, wenn es gelingt, den passivierenden Körper während der Herst. mit dem Metall zu legieren, z. B. das Metall bei Ggw. von Sauerstoff erzeugte und hielte, ohne es direkt zu oxydieren (bei erhöhter Temperatur?). Außer Sauerstoff müßten noch weitere Metalloide passivierend wirken können.

Die Werte der *Überspannung* für die einzelnen Metalle folgen weder der Spannungsreihe, noch dem periodischen System; sie werden durch die Annahme einer Legierung wahrscheinlicher; ebenso die spezifischen Wrkkg. des Elektrodenmetalles bei elektrochemischen Prozessen. Der Überzug ist H oder O je nach der Art des Prozesses. Die „Okklusion“ und ähnliche Prozesse sind sehr labil. Die

kathodische Legierung von Metall und Metalloid (in metallischem Zustand) erfolgt leicht. — Die „Einschlüsse“, die später in nichtmetallischem Zustand wieder frei werden, können im Metall nur in metallischem Zustand vorhanden sein. Es kann sich nicht um „Mutterlaugeneinschlüsse“ handeln, da sie z. T. erst durch scharfes Glühen auszutreiben sind. Solche Einschlüsse, die wie isomorphe Beimengungen wirken, sind allgemein beobachtet (cf. die Atomgewichtstabelle von RICHARDS und seinen Mitarbeitern). COHEN hat nachgewiesen, daß das *explosive Antimon* das SbCl_3 nicht als solches enthält. Da das explosive Sb glänzend, wie poliert erhalten wird, ist es nicht unwahrscheinlich, daß es mit dem schwarzen amorphen Sb von STOCK u. SIEBERT identisch ist. Der Vf. betrachtet die *hochpolierten Metalle* als amorph, auch das abgeschreckte, vorher geflossene *edle Kupfer* von LE BLANC. Daß das aus SbF_3 -Lsgg. erhaltene Sb wenig Halogen enthält, zum Unterschied gegen das aus anderen Haloidlsgg. dargestellte, ist nicht verwunderlich, da anzunehmen ist, daß Fluor die geringste Neigung hat, die metallische Form anzunehmen. Der Vf. hält es für ausgemacht, daß die Abscheidung der amorphen, explosiven α -Form des Sb mit der B. der Legierung zwischen Halogen und Sb zusammenhängt.

Viele Oxyde, Sulfide, Nitride, Carbide etc. besitzen metallisches Aussehen und Leitvermögen, naß dargestellt, haben sie andere Eigenschaften. Die erstere Art könnte als Legierung zweier metallischer Formen zu betrachten sein, in denen kein stöchiometrisches Verhältnis der Komponenten mehr nötig ist. Wenn sich farbiges (nichtmetallisches) Hornsilber in die dunkle (metallische) Modifikation umwandelt, entweicht Chlor. Aus metallischen Sulfiden kann Schwefel extrahiert werden. Der metallische Zustand kann auch bei mehr als zwei Komponenten bestehen, z. B. im technischen Eisen. Fein verteilte, reduzierte Metalle können sehr wohl mit H und O legiert sein; erst beim Glühen tritt H_2O aus.

Arbeiten, die die Anschauungen des Vfs. der experimentellen Prüfung unterziehen sollen, sind im Gang. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 2241—45. 27/12. [15/10.] 1907. Erlangen. Chem. Univ.-Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Luigi Mascarelli, *Einige Betrachtungen über die Gleichgewichte in ternären Systemen*. Die Erstarrungskurve in einem binären Gemisch kann, auch ohne ein ausgesprochenes Maximum zu zeigen, die B. eines Additionsproduktes anzeigen, falls nämlich die Stabilität des Prod. mit der Temperatur sehr variiert, und die Verb. beim Aufsteigen auf der Erstarrungskurve zerfällt. In diesem Fall kann man dem binären System eine dritte Komponente zufügen, die sich mit keiner der alten Komponenten oder deren Verb. verbindet und mit keinem der Körper isomorph ist. Durch den Zusatz wird die Erstarrungstemperatur erniedrigt, so daß sich das der Verb. zwischen den ersten Komponenten entsprechende Maximum ausbilden kann. Der dritte Körper kann ein geeignetes Lösungsmittel sein, aus dem dann die Verb. erhalten werden kann. Der Vorgang wird in den üblichen ROOZEBOOMschen Dreiecksdiagrammen dargestellt und an deren Hand nochmals behandelt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 691—94. 17/11. 1907. Bologna. Lab. f. allgem. Ch. a. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Battelli und A. Stefanini, *Über die Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und dem osmotischen Druck*. Replik gegen SELLA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 384; C. 1907. II. 1769). Die Vff. halten ihre Formel aufrecht. Wenn zwei genügend verd. Lsgg. die gleichen Oberflächenspannungen haben, haben sie auch merklich gleiche Dampfspannung und daher gleichen osmotischen Druck. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 663—67. 17/11. 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Padoa, *Bemerkungen zu einer Notiz über die Kristallisationsgeschwindigkeit*

isomorpher Mischungen. BOGOJAWLENSKI u. SBACHAROW haben (Schriften d. Dorpater Naturf.-Ges. 15. 197; C. 1907. I. 1719) gegen die Resultate des Vfs. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. I. 329; C. 1904. I. 1596) polemisiert. Die Resultate beider Arbeiten widersprechen sich aber keineswegs, soweit sie vergleichbar sind. Der Vf. hat nur mit geringen Konzentrationen gearbeitet, die russischen Forscher mit binären Mischungen in allen Verhältnissen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 695—96. 17/11. 1907. Bologna. Lab. f. allgem. Chem. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. Nernst, *Zur Theorie der galvanischen Polarisation; Anwendungen zur Berechnung der Reizwirkungen elektrischer Ströme.* Die Konzentrationsänderungen, die an der Grenze zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln infolge elektrolytischer Überführung auftreten, sind, wie Vf. schon früher (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1899. 104) wahrscheinlich gemacht hat, für gewisse physiologische Prozesse maßgebend. Nach Ableitung der für einige Grenzfälle gültigen Differentialgleichungen, die sich der auszugsweisen Wiedergabe entzieht, gibt Vf. einige Anwendungen. Unter der Annahme, daß die Reizschwelle erreicht wird, sobald an der Grenzfläche des Protoplasmas der Zellen durch den Strom eine Konzentrationsdifferenz $A = C - C_0$ hervorgerufen wird, stellt Vf. für die Wrkg. von Wechselstrom und den Reizeffekt durch konstanten Strom einfache Formeln auf, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind. Die von ZEYNEK (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1899. Heft 7), NERNST und BARRATT (Ztschr. f. Elektrochem. 10. 664; C. 1904. II. 931) REISS (PFLÜGEE's Arch. d. Physiol. 117. 578; C. 1907. II. 8) ausgeführten Verss. haben die Theorie des Vfs. für Wechselstrom gut bestätigt. Für konstanten Strom liegen Verss. von WEISS (Archives italiennes de Biologie 35. III. 1) vor, der auch eine Formel für die Größe der Reizung aus seinen Daten abgeleitet hat. Auch diese fügen sich gut der Formel des Vfs., die auch den Verss. von LAPIQUE (Journ. de Physiologie et Pathologie [Juli 1907] 9) aufs beste entspricht, während hier die Formel von WEISS versagt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Acad. Wiss. Berlin 1908. 3—13. [9/1.*])

LÖB.

Harry C. Jones u. J. Newton Pearce, *Messung der Dissoziation durch Gefrierpunktniedrigung und Leitfähigkeit.* — *Beitrag zur Hydrattheorie. Die ungefähre Zusammensetzung der Hydrate, die von einer Anzahl von Elektrolyten gebildet werden.* (19. Mitteilung.) Durch frühere Arbeiten von JONES und seinen Mitarbeitern ist festgestellt worden, daß die Ionen in wss. Lsgg. zu einem größeren oder geringeren Teile hydratisiert sind. Die vorliegende Unters. soll einen weiteren Beitrag zu dieser Frage liefern und bringt sorgfältige Messungen über den Gefrierpunkt und die Leitfähigkeit bei 0° der Lsgg. folgender Elektrolyte: Calciumchlorid, Strontiumchlorid, Magnesiumchlorid, Bariumchlorid, Calciumnitrat, Strontiumnitrat, Magnesiumnitrat, Bariumnitrat, Kobaltchlorid, Kobaltnitrat, Kupferchlorid, Kupferniträt, Nickelnitrat, Aluminiumchlorid, Natriumbromid, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, und zwar in Konzentrationen zwischen 0,01 und 2,0 n. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Kurven und Tabellen wiedergegeben. Berechnet man die Molekularniedrigung des Gefrierpunktes aus der Leitfähigkeit, so müßte man unter allen Umständen ein Abnehmen mit wachsender Konzentration finden. Demgegenüber beobachtet man bei allen Elektrolyten zunächst ein Sinken und dann ein starkes Ansteigen. Die aus der Leitfähigkeit und den Gefrierpunkten berechneten Dissoziationsgrade stimmen nur bei Bariumnitrat und Kaliumchlorid überein. Die Ursache dieser Abweichungen sind in der B. von Hydraten seitens der Ionen zu sehen. Zur Berechnung der Anzahl von Wassermolekeln, mit denen sich ein Ion zu einem Hydrat verbindet, wird folgendes Verf. eingeschlagen (vgl. JONES u. BASSET, Amer. Chem. Journ. 33. 534; 34. 290; C. 1905. II. 194. 1617). Unter der

Annahme, daß die Leitfähigkeit den richtigen Dissoziationsgrad angibt, wird aus der beobachteten Gefrierpunkterniedrigung die wirkliche osmotische Konzentration (g-Molekeln in 1000 g W.) berechnet u. mit der analytisch bekannten verglichen. Die erstere ist stets größer, u. aus der Differenz ergeben sich die Anzahl Wassermolekeln, die an die Ionen als Hydratwasser chemisch gebunden sein müssen. Wahrscheinlich sind im wesentlichen nur die Kationen hydratisiert. Es ergibt sich, daß die Zahl der von einem Ion gebundenen W.-Molekeln mit steigender Konzentration abnimmt, bis sie einen konstanten Wert erreicht. Dieses Hydratationsvermögen der Salze geht parallel mit ihrer Fähigkeit, im festen Zustand Hydrate zu bilden. Je kleiner das Atomvolumen des Kations ist, um so größer ist ihr Hydratationsvermögen, und um so kleiner im allgemeinen ihre Wanderungsgeschwindigkeit. Diese muß mit der Größe der Oberfläche des Ions zusammenhängen u. wird daher in den verdünntesten Lsg., in denen die Hydratation größer ist als in den konzentrierteren, kleiner sein als in diesen. Die Anzahl der Hydratmolekeln schwankt bei den einzelnen Salzen zwischen sehr weiten Grenzen. Für Kupfernitrat wird sie z. B. in 0,025 n. Lsg. zu 195,2, in 2,0 n. Lsg. zu 17,32 berechnet. (Amer. Chem. Journ. 38. 683—743. Dez. [Mai] 1907. JOHNS HOPKINS University.) SACKUR.

B. L. Vanzetti, *Diffusion von Elektrolyten in wässriger Lösung*. Der Vf. arbeitet mit *Alkalihaloiden* und *Silbernitrat*. Die Beweglichkeit der Halogenionen nimmt bekanntlich mit steigendem At.-Gew. von Cl' zum Br' ein wenig zu, von Br' zum J' ein wenig ab. Mit gelatinierten Lsgg. kann hier nicht gearbeitet werden. Eine \square gebogene, enge Capillare wird, mit reinem W. gefüllt, als Heber in zwei Schälchen mit Alkalisalz und AgNO_3 gesetzt, wobei darauf geachtet wird, daß das Flüssigkeitsniveau in beiden Schälchen genau das gleiche ist. Nach einiger Zeit entsteht in dem Heber ein kleiner Nd., der sich nach der Seite des langsamer diffundierenden Salzes hin ausdehnt. Die Schenkel des Hebers müssen gleich lang sein, gleich tief eintauchen, und die Lsgg. müssen die gleiche D. haben (1,1238 bei 28° bei den quantitativen Verss.). Auf Heber von 100 mm Länge umgerechnet, erscheint der Nd. von AgCl 55,4, der von AgBr 54,6, der von AgJ 52,3 mm von der AgNO_3 -Lsg entfernt. Nach der Beweglichkeit der Ionen $\left[\frac{\text{Ag}' + \text{NO}_3'}{2} \right]$ gegen $\left[\frac{\text{K}' + \text{Cl}'}{2} \right]$ etc.] sollten sich die Ndd. 52,9, 53,3 und 53,1 mm von der AgNO_3 -Lsg. entfernt bilden. Die Abweichungen vom Befund sind gering und erklären sich z. B. beim AgCl aus der relativen Löslichkeit dieses Salzes. Die *Diffusionsgeschwindigkeiten von Kaliumchlorid, -bromid und -jodid* sind also fast identisch. Wenn die Diffusionsgeschwindigkeit des KCl i gesetzt wird, ist die des NaCl 0,8337, während sich aus den Ionenbeweglichkeiten 0,8376 berechnet. — Die Methode des Vfs. ist sicherer, als die Verss. mit gelatinierten Lsgg. Sie soll weiter zur *Best. von Diffusionsgeschwindigkeiten* benutzt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 696—702. 17/11. 1907. Mailand. Lab. f. org. Chem. der Landwirtsch. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Bose, *Über eine neue Dampfdruck-Interpolationsformel*. Die modernen Dampfdruckinterpolationsformeln von NERNST, DUPRÉ-RANKINE u. JULIUSBURGER werden rekapituliert, speziell die Arbeit von NERNST (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 1; C. 1906. II. 398). Der Vf. findet, daß die Formel:

$$\log p = A' + B' \frac{1}{T} + C' \frac{1}{T^2} + D' \frac{1}{T^3}$$

der Formel von NERNST: $\log p = A + BT + C \log T + D \frac{1}{T}$ meist erheblich überlegen ist, wenigstens soweit es sich um die genaue Darst. beschränkter Teile der Dampfdruckkurve handelt, sowie um Extrapolation gegen die kritische Temperatur hin. Der Vf. hat die Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate aus allen für das Intervall -20 und $+100^\circ$ geltenden Daten im LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Aufl., berechnet, und zwar für *Äthylalkohol, Wasser, Fluorbenzol, Methylacetat, Äthylformiat, Normalpentan, Chlor und Äthyläther*. Die mittleren relativen Abweichungen zwischen den beobachteten u. den nach beiden Formeln berechneten Werten sind für A. am größten; bei allen Stoffen, außer Ä., schmiegt sich die Formel des Vfs. den Experimentaldaten weit besser an als NERNSTs Formel. Der Gang der einzelnen Abweichungen vom Betund ist für beide Formeln ähnlich. Bei tiefer Temperatur berechnen sich zu kleine Dampfdrucke, bei Zimmertemperatur ist die Abweichung klein oder Null; bei ca. 60° berechnen sich wieder meistens zu kleine Werte. Das betrachtete Intervall ist 0,19 bis 0,29 der gesamten Dampfdruckkurve (vom absoluten Nullpunkt bis zum kritischen Punkt). Ausgenommen beim A. und Ä. liegen die Abweichungen zwischen den beobachteten u. den nach der Formel des Vfs. berechneten Werten innerhalb der Versuchsfehler der Messungen. Die Beobachtungen für das Fluorbenzol scheinen die genauesten, die für Chlor u. Normalpentan die ungenauesten zu sein. Für W. ist die THIESENSche Formel (Ann. der Physik [4] 67. 690. 1899) allen überlegen. (Physikal. Ztschr. 8. 944 bis 951. 15/12. [27/10.] 1907.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Bose, *Zur Thermodynamik inhomogener Gemische. II.* Teilweise nach Verss. von B. May Clark. (cf. Physikal. Ztschr. 8. 87; C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1227; C. 1907. I. 1091.) Bei unbegrenzter Mischbarkeit zweier Fl. ergeben sich für den Zusammenhang von Mischungswärme und Zus. stetige Kurven, bei partiell mischbaren Fl. bilden die Sättigungsgrenzen Unstetigkeitsstellen, zwischen denen aber die auf das Gramm Gemisch berechnete Wärmetönung streng linear verläuft, wie der Vf. ableitet. Es liegen genaue Verss. vor über *Wasser-Isobutylalkoholgemische* bei Mitteltemperaturen von $20,8^\circ$, $50,7^\circ$, $60,7^\circ$. Bei $20,8^\circ$ enthalten die beiden gesättigten Phasen 10, bzw. 83% Isobutylalkohol, bei $50,7^\circ$ 8, bzw. 82, bei $60,7^\circ$ 6,5, bzw. 81% . Der lineare Verlauf wird mit geringen Abweichungen gefunden, die bei den höheren Temperaturen etwas größer werden. Bei der B. von 1 g der gesättigten Lsg. von Isobutylalkohol in W. werden bei den drei Temperaturen $+2,85$, $+0,44$ und $-0,13$ cal. entwickelt, bei der B. von 1 g der gesättigten Lsg. von W. in Isobutylalkohol $-1,97$, $-3,61$, $-4,36$ cal. Die Kurve für Isobutylalkoholwasser wird mit den früher gefundenen für die niedrigeren Homologen verglichen. Die Mischungswärme für gleich konz. Lsgg. nehmen mit dem Mol.-Gew. der Alkohole ab.

Aus zwei Mischungswärmen, bei denen dieselben beiden im Gleichgewicht stehenden Phasen, aber in verschiedenen Mengenverhältnissen gebildet werden, können die Dampfdruckanteile der beiden Komponenten getrennt erhalten werden. Die Formeln werden ausführlich entwickelt. Qualitativ sind die für die Partialdruckkurven abgeleiteten Formeln mit den Tatsachen vollständig im Einklang. Die berechnete Totaldampfspannung stimmt bei allen Temperaturen mit den von KONOWALOW gefundenen Werten sehr gut überein. (Physikal. Ztschr. 8. 951—57. 15/12. [22/10.] 1907. Danzig-Langfuhr. Phys.-Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)
W. A. ROTH-Greifswald.

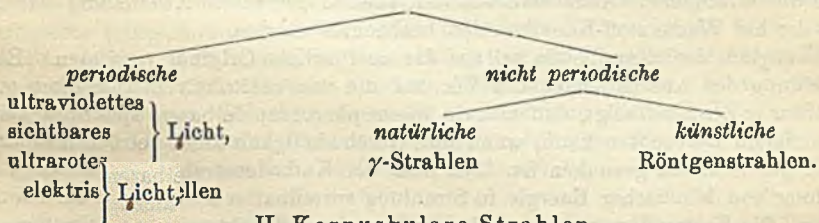
H. Greinacher, *Über die Klassifizierung der neueren Strahlen. Antrittsvorlesung.* Man hat Ätherwellen, materielle Strahlungen und Elektronenstrahlungen zu unterscheiden; letztere beiden faßt man auch als korpuskulare Strahlungen zusammen. Die

wichtigsten *Elektronenstrahlungen* sind die Kathodenstrahlen. Das Verhältnis Ladung zu Masse ist für Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten und für eine Reihe anderer korpuskularen Strahlungen das gleiche. Die Masse eines Kathodenstrahlteilchens ist ca. $\frac{1}{3000}$ des Wasserstoffatoms; ihre Geschwindigkeit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{3}$ der Lichtgeschwindigkeit. Weniger rasch bewegen sich die „weichen Kathodenstrahlen“ fort, die bei geringerer Spannung aus den oxydbedeckten Kathoden frei werden. Erhitzte Oxyde senden auch ohne Elektrizität Elektronenschwärme aus; Metalle, wenn ultraviolettes Licht auftritt (lichtelektrischer Effekt). All diese Strahlen sind langsamer als die eigentlichen Kathodenstrahlen, sonst diesen sehr ähnlich. Die von radioaktiven Stoffen ausgehenden Elektronen haben etwa $\frac{1}{100}$ der Lichtgeschwindigkeit (δ - oder weiche β -Strahlen). Bei den geschwindigsten β -Strahlen des Radiums hat man für das Verhältnis von Ladung zu Masse kleinere Werte gefunden, als gewöhnlich. Man nimmt die Größe der Ladung als eine universelle Naturkonstante an, während die Masse mit der Geschwindigkeit zunimmt; die Masse ist zum Teil nur scheinbar. Das Elektron besitzt keine Masse im mechanischen Sinne, sondern nur elektrische Bewegungsenergie. Die Elektrizität ist also, wie früher angenommen, ein Fluidum, aber aus kleinen Quanten zusammengesetzt.

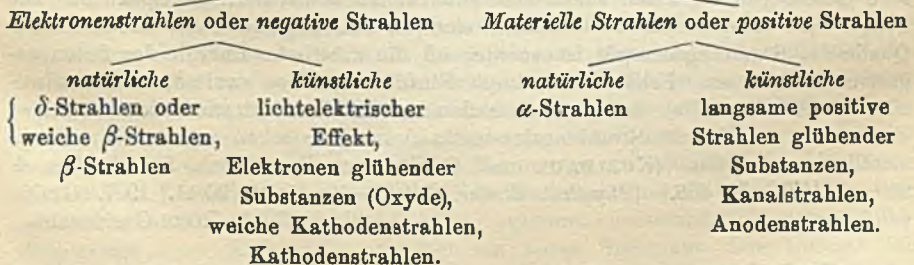
Die *materiellen Strahlen* haben positiv geladene, relativ schwere Träger. Die Kanalstrahlen sind komplexer Natur. Nach dem DOPPLERSchen Prinzip ist ihre Geschwindigkeit etwa $\frac{1}{1000}$ der Lichtgeschwindigkeit; ihre Träger scheinen positiv geladene Gasmoleküle zu sein. Die α -Strahlen der radioaktiven Substanzen sind Atomsplitter; manche sind Heliumatome; ob alle, ist noch nicht entschieden. Ihre Geschwindigkeit steigt bis zu $\frac{1}{10}$ der Lichtgeschwindigkeit. Die Zus. der Anodenstrahlen ist einfach: Teilchen der Anode, während die Kanalstrahlen aus dem Gas vor der Kathode stammen.

Röntgen- und γ -Strahlen sind Ätherbewegungen, man hat die Röntgenstrahlen als künstliche γ -Strahlen bezeichnet. Andere Forscher halten sie für elektrisch

I. Ätherstrahlen



II. Korpuskulare Strahlen



neutrale, materielle Teilchen. Der Vf. spricht die *Röntgenstrahlen* als unperiodische, kurze Ätherwellen an, die sich mit Lichtgeschwindigkeit fortsetzen und durch die

Kathodenstrahlen erzeugt werden, wie die β -Strahlen die γ -Strahlen erzeugen. Umgekehrt erzeugen die Röntgen- und die γ -Strahlen beim Auftreffen auf eine feste Substanz sekundäre Kathoden-, resp. β -Strahlen. Je härter die Röntgenstrahlen sind, desto mehr nähern sie sich den γ -Strahlen.

Der Vf. gibt obiges Schema. (Naturw. Rundsch. 23. 17—19. 9/1. 29—31. 16/1. Zürich.)
W. A. ROTH-Greifswald.

J. Stark, *Beziehung des Dopplereffektes bei Kanalstrahlen zur Planckschen Strahlungstheorie*. Aus der Beobachtung des Dopplereffektes an Kanalstrahlen konnte geschlossen werden, daß die Träger der Emissionszentren der Serienlinien ein- und mehrwertige positive Atomionen sind. Die Strahlen müssen eine bestimmte Geschwindigkeit besitzen, um die Serienlinien emittieren zu können. Der Vf. hält an seinen, von anderer Seite bestrittenen Folgerungen (Ann. der Physik [4] 23. 798; C. 1907. II. 1148) fest, besonders da sie die PLANCKSche Strahlungstheorie bestätigen, wonach für jede Schwingungszahl n eines Energieelementes e gilt: $e = 6,55 \times 10^{-27}$ erg. sec. $\times n$. Das darauf beruhende PLANCKSche Verteilungsgesetz gibt die Energieverteilung im Normalspektrum sehr genau wieder. Der Vf. hat aus den PLANCKSchen Gesetzen weiter mit dem Experiment übereinstimmende Folgerungen ziehen können (S. 435). Die Verwandlung von kinetischer Energie schneller Atomionen (Kanalstrahlen) in Strahlungsenergie ihrer gebundenen Elektronen erlaubt eine weitere experimentelle Prüfung des PLANCKSchen Elementargesetzes. Dieser Vorgang findet statt, wenn das Elektronen mitführende Atomion mit einem materiellen Teilchen zusammenstößt, und die Stoßdauer der Periode der Elektronenschwingung im Atomion ähnlich ist. Eine Diskussion des Vorganges an der Hand des Elementargesetzes verlangt — in Übereinstimmung mit dem Befund —, daß zwischen der ruhenden Linie und dem Streifen der bewegten Intensität im Doppereffekt bei Kanalstrahlen ein Intensitätsminimum auftritt. Das ist beobachtet worden bei H, Hg, N, C, O, He, Li, Na. Auch quantitativ bewahrt sich die Beziehung zwischen dem Strahlungskoeffizienten und der Breite des Minimums. Auch eine von der Theorie geforderte Zweiteilung des Effektes ist bei Wasserstoff-Kanalstrahlen beobachtet worden.

(Bezüglich der Einzelheiten sei auf das ausführliche Original verwiesen.) Eine Anwendung der Anschauungen des Vfs. auf die von radioaktiven Elementen ausgesandten α -Strahlen zeigt, daß man in ihrem photographierbaren Spektrum keine Lichtemission beobachten kann, wenn ihre Geschwindigkeit nicht beträchtlich unter 10^9 cm pro Sekunde gesunken ist. Der Stoß der Kathodenstrahlen ist für die Verwandlung von kinetischer Energie in Strahlung vorteilhafter als der Stoß der Kanalstrahlen. Die Verwandlung von thermischer Energie an den Atomionen in Strahlungsenergie liefert ein diskontinuierliches Serienspektrum, für welche das KIRCHHOFFSche Gesetz gilt; an freien Elektronen entsteht ein kontinuierliches Spektrum. Die Träger der Hauptserien der Alkalien sind zweifellos positive Atomionen. Die Quelle der Strahlungsenergie ist vorwiegend die kinetische Energie der freien negativen Elektronen. Erhöht man durch Einführung eines zweiten, stärker dissoziierten Alkalimetalles in die Bunsenflamme die Konzentration der negativen Elektronen, so wird die Strahlungsintensität des vorher schon anwesenden Alkalimetalls stark erhöht. (KURLBAUM und G. SCHULZE Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 239; C. 1906. II. 486.) (Physikal. Ztschr. 8. 913—19. 15/12. [30/11.] 1907. Greifswald.)
W. A. ROTH-Greifswald.

C. Fredenhagen, *Die Emissionsursache der Hauptserienlinien der Alkalimetalle und des Dopplereffektes an den Kanal- und Anodenstrahlen*. Der Vf. polemisiert gegen GEHRCKE und REICHENHEIM (Physikal. Ztschr. 8. 724; C. 1907. II. 1960),

deren Verss. erwiesen haben sollen, daß die Träger der Emission der D-Linien positiv geladene Natriumatome seien. Der Vf. hält dem Beobachtungen von LENARD entgegen. Auch die entsprechenden Verss. u. Auseinandersetzungen von STOCK werden kritisiert. Der Vf. hält an seiner Ansicht fest, daß der Sauerstoff bei der Emission der Linien eine Rolle spielt. GEHRCKE und REICHENHEIM haben beobachtet, daß der Anodenstrahl mit zunehmendem Vakuum unsichtbarer wird, was sich nach den Anschauungen des Vfs. durch die Abnahme der Sauerstoffkonzentration leicht erklärt. Der Vf. führt eine Rechnung durch, wie groß der Dopplereffekt sein müßte, wenn Na-Atome oder NaO-Moleküle die Emissionsquelle sind. Doch sind die Experimente nicht genau genug, um eine Entscheidung herbeizuführen. (Physik. Ztschr. 8. 927—29. 15/12. [9/10.] 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

Karl Kurz, *Die Beeinflussung der Ergebnisse luftelektrischer Messungen durch die festen radioaktiven Stoffe der Atmosphäre.* Unter den festen radioaktiven Stoffen der Atmosphäre versteht der Vf. den aktiven Beschlag, der sich auf negativ geladenen Drähten absetzt. Seine Anwesenheit beeinflußt die luftelektrischen Messungen, die in den hierzu üblichen Apparaten von GERDIEN, EBERT und ELSTER und GEITEL vorgenommen worden sind, um einige Prozente. Dagegen sind die Versuche von SCHERING (Dissertation, Göttingen 1904) von diesem Fehler frei, da sie nicht mit gesättigten oder ungesättigten Strömen, sondern mit sogenannten „freien“ Strömen ausgeführt sind, bei denen die Stromstärke proportional der Feldstärke ist. Die theoretischen und experimentellen Einzelheiten der Abhandlung bieten im wesentlichen physikalisches Interesse. (Ann. der Physik [4] 24. 890 bis 930. 31/12. [14/11.] 1907. München. Phys. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Joseph de Kowalski, *Über Phosphoreszenz bei tiefer Temperatur.* Alkoh. Lsgg. der Nitrate seltener Erden zeigen bei der Temperatur der fl. Luft nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (Quecksilber-Quarz-Lampe) starke, mit der Natur der Erden in der Farbe wechselnde Phosphoreszenz. Er- und Nb-Salze gaben zur spektralen Unters. zu schwache Wrkgg., während das Sm-Salz ein Emissionsspektrum mit einer Serie sehr feiner Linien aufwies. Auch organische Körper zeigen in A. bei der Temperatur der fl. Luft nach der Bestrahlung lebhaft Phosphoreszenz, so *Phenanthren, Anthracen, Anthrachinon*. Die Intensität der Lumineszenz ist von der Konzentration abhängig. Bei Anthracen und Anthrachinon tritt mit der Verdünnung eine geringe Abnahme ein, Phenanthren zeigt in 0,2%iger Lsg. ein Optimum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1270—72. [16/12. 1907*].) LÖB.

F. Stähli, *Gesetzmäßigkeiten im Aufbau der Spektren.* Schon LOCKYER fand, daß das Spektrum eines elektrischen Lichtbogens zeigt, daß der zentrale Teil des Bogens ein weniger homogenes Licht aussendet als der Rand. Ein Zusammenhang zwischen den Schwingungen der Körperatome und ihrer Teile oder Komplexe zeigt sich in dem Auftreten von Serien in den Spektren. Manche Wasserstofflinien, die in BALMERS Formel enthalten sind, konnten nur in Sternspektren aufgefunden werden. Die Zerlegung der Spektren der Alkali- und Erdalkalimetalle in Hauptserie und Nebenserien wird auseinandergesetzt. Die Emission der verschiedenen Serien hängt von der Temperatur der Flamme ab. Die Träger der Hauptserie sind elektrisch-neutrale Atome, die der Nebenserien Atome, die durch Verlust von ein oder mehr Elektronen positive Ladung besitzen. Jeder Entwicklungsstufe (Abdissoziation eines Elektrons) entspricht ein neues Spektrum. Die Unterss. der letzten Zeit, bei denen man zu neuen Linienspektren gelangt ist, werden zusammengestellt. (Cf. GOLDSTEIN Physikal. Ztschr. 8. 674; C. 1907. II. 1381.) — Schließlich werden die Zusammenhänge zwischen den Spektren verschiedener, aber nahe

verwandter Elemente besprochen. (Cf. RUNGE und PRECHT.) (Apoth.-Ztg. 23. 51 bis 53. 18/1. Bern.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Jean Becquerel, *Über den Einfluß von Temperaturänderungen auf die Absorption in festen Körpern.* (Forts. der Arbeiten in C. 1907. II. 279. 574. 1382.) Nur durch die Temperatur erleiden die Absorptionsbanden der Krystalle seltener Erden. — wie auch Uran- und Erbiumgläser — beträchtliche Veränderungen. Qualitative Verss., daß stark gefärbte Körper bei tiefen Temperaturen farblos werden (Schwefel, Fluor, Chlor, Brom, Jod) sind alt, spektroskopische Messungen erst neueren Datums. Die Elektronentheorie erklärt, daß sich die Absorptionsgebiete fester Körper bei der Erwärmung verschieben. Der Vf. findet bei seinen Messungen als Gesetz: daß die Breite der Banden eine Temperaturfunktion ist und zum größeren Teile auf der Wärmebewegung beruht. Bei sinkender Temperatur nehmen sämtliche Banden an Breite ab. Bei Temperaturerniedrigung erfolgt meist eine Verschiebung der Banden nach den kürzeren Wellenlängen hin; nur manche Banden des Xenotims und wenige Banden der anderen untersuchten Krystalle (Tysoit, Parisit) verschieben sich im entgegengesetzten Sinne. Zwischen den durch ein Magnetfeld u. den durch Temperaturveränderung hervorgebrachten Verschiebungen besteht anscheinend keine Beziehung; ebensowenig zwischen Breite einer Bande und ihrer Verschiebung. Banden, die in verschiedenen Hauptspektren eines und desselben Krystalls merklich dieselbe Lage einnehmen, und Banden, welche einander in den analogen Gruppen verschiedener ähnlich zusammengesetzter Krystalle entsprechen, erfahren ganz oder fast die gleichen Verschiebungen. Neben dem Einfluß der Temperaturänderung ist noch der der resultierenden Volumenänderung in Betracht zu ziehen. Die anomale Dispersion wird untersucht. Bezüglich der ausführlich geschilderten Methoden sei auf das Original verwiesen. Das Verhältnis der mittleren Dämpfungen der Schwingung der absorbierenden Elektronen bei Zimmertemperatur und der Temperatur der fl. Luft ist fast gleich dem Verhältnis der Quatratwurzeln aus den betreffenden absoluten Temperaturen. Die Breite der Banden ist der mittleren Translationsgeschwindigkeit der Moleküle proportional. Die Banden der Phosphoreszenzemission und die Absorptionsbanden der Uranylsalze erfahren bei Temperaturänderung ganz ähnliche Veränderungen wie die Absorptionsbanden der vom Vf. untersuchten Krystalle der seltenen Erden.

Bei den festen Körpern muß die im allgemeinen ziemlich beträchtliche Breite der Banden aller Wahrscheinlichkeit nach zum größeren Teile von einer sehr großen Anzahl von Zusammenstößen zwischen den Molekülen herrühren. (Physikal. Ztschr. 8. 929—42. 15/12. [7/9.] 1907.)
W. A. ROTH-Greifswald.

G. A. Hemsalech und C. de Watteville, *Über die auf elektrischem Wege erhaltenen Flammenspektren.* In eine ausgehöhlte, hoch erhitzte Kohlelektrode wird eine Mischung der zu untersuchenden Substanz entweder mit Borsäure oder mit Natriumsilicat in geschmolzenem Zustande gebracht. Die erste Mischung eignet sich mehr zur Unters. der ultravioletten Region, die letztere für den weniger brechbaren Teil. Die bekannten Spektren der Kohle u. der außer der zu untersuchenden Substanz vorhandenen Stoffe können leicht berücksichtigt werden. Man arbeitet entweder mit Funkenstrom oder mit dem Flammenbogen. Ersterer ist geeigneter, wenn die zu prüfenden Stoffe metallisch sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1266—68. [16/12. 1907*].)
LÖB.

B. De Muynck, *Über die Leitfähigkeit von Gasgemischen im Augenblick ihrer Explosion.* Daß ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff bei seiner Explosion leitfähig ist, steht außer Zweifel. Da es aber nicht ausgeschlossen erscheint, daß

das bei der Explosion entstehende W. die Leitfähigkeit verursacht, so hat Vf. auch Gemische von Kohlenoxyd und Luft und von Kohlenoxyd u. Sauerstoff in wechselndem Verhältnis einer Unters. unterzogen. Die Explosionen erfolgten in einem Messingzylinder (Fig. 16), der von R aus evakuiert und von R' aus mit dem Gasgemisch gefüllt wurde; zwischen A und B, eingeschmolzenen Pt-Drähten, schlug der Entzündungsfunke durch. Die Leitfähigkeit wurde mittels eines Stromes gemessen, dessen Zuführungen man einerseits an den Metallzylinder, andererseits an einen gut isolierten, diesen axial durchziehenden, vergoldeten Cu-Draht F anlegte.



Fig. 16.

Die Explosionsflamme von CO ist elektrisch leitfähig. Wenn die erste Explosion bemerkbar höhere Werte gab als die späteren, so muß das zum guten Teil auf eine besondere Wrkg. der Elektroden zurückgeführt werden. Bei Mischungen des CO mit gleichem oder größerem Volumen O ist die Leitfähigkeit gering, bei Mischungen von 2 Tln. CO mit 1 Tl. O ist sie zehnmal so groß. Bei allen Verss. zeigte sich der Ausschlag größer, wenn der Strom vom Draht zur Röhre ging als umgekehrt. Ein bemerkbarer Einfluß der Trockenheit der Gase auf die Größe der Abweichung wurde nicht beobachtet. Mit Zunahme des Druckes vergrößert sich die Abweichung. Bei gleichbleibendem Druck wächst die Abweichung mit der elektromotorischen Kraft. Eine selbst leichte Erhitzung der Messingröhre vermehrt die Leitfähigkeit beträchtlich. Zur Erklärung der in der Explosionswelle CO + O beobachteten elektrischen Leitfähigkeit genügt die Annahme, daß sich eine sehr geringe Menge calorischer Energie, die durch die Explosion frei geworden ist, in elektrische umgewandelt hat. Die Explosionsflamme darf man sich nicht einem bestimmten OHMSchen Widerstand vergleichbar vorstellen, sondern als gebildet aus Teilchen, die Elektrizität umformen können, wobei aber ihre Anzahl von der Dauer der Explosion unabhängig ist. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 901—28. Dez. [12/10.*] 1907. Loewen. Univ.)

LEIMBACH.

J. Rosenthal, Zerlegung hochkomplizierter chemischer Verbindungen im schwankenden magnetischen Kraftfeld. Leitet man durch ein Solenoid einen Gleichstrom unter Einschaltung eines elektrolytischen Unterbrechers, oder bringt man es in den Nebenschluß eines Flammenbogens mit einer veränderlichen Selbstinduktion u. einer Kapazität, so entstehen bei 5—10 Amp. Schwingungen, die auf hochmolekulare, in das Solenoid gebrachte Substanzen chemisch wirksam sind. Für jeden Stoff besteht eine bestimmte zur Rk. erforderliche Frequenz, die für Stärke zwischen 440 und 480 Schwingungen in der Sekunde liegt. Unterbrochener Gleichstrom u. Wechselstrom verhalten sich darin gleich. Stärkekleister wird in dieser Anordnung allmählich dünnflüssig, verliert seine J-Rk., löst sodann $\text{Cu}(\text{OH})_2$, schließlich reduziert er Cu-Salzlsgg. stark. Es findet also eine hydrolytische Spaltung der Stärkemolekeln statt, ganz in der Weise und Reihenfolge, wie durch die Wrkg. diastatischer Fermente. In ähnlicher Weise werden Proteine in Albumosen und Peptone zerlegt. Vf. schließt aus seinen Verss., daß die verschiedensten hochkompliziert gebauten Stoffe, die durch Enzyme hydrolytisch spaltbar sind, in ganz analoger Weise durch bestimmte elektromagnetische Schwingungen zerlegt werden. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 20—26. [9/1.*].)

LÖB.

Anorganische Chemie.

K. A. Hofmann, *Anorganische Chemie*. Bericht über die neuesten Fortschritte im 4. Quartal 1907. (Chem. Ztschr. 7. 13—18. 15/1. München.) BLOCH.

E. Briner u. E. Durand, *Ozonbildung durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen bei tiefen Temperaturen*. Es wurde die bereits früher angegebene Versuchsanordnung (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 694; 145. 248; C. 1907. I. 1484 II. 1305) benutzt, unter Ersatz der Funkenröhre durch ein doppelwandiges Glasgefäß, dessen Innen- und Außenseite mit Elektroden aus Zinnfolie belegt waren. Wurde der Ozoniseur mit reinem O gefüllt und auf -78° ($\text{CO}_2 + \text{Ä.}$) abgekühlt, so betrug die Ozonkonzentration etwa 11%, gleich 12 g pro Kilowattstunde, wurde der Ozoniseur dagegen in fl. Luft eingetaucht, so trat völlige Umwandlung des O in Ozon ein; das sich bildende Ozon sammelte sich am Boden des Gefäßes als dickliche, dunkelblaue Fl. Das Optimum des Druckes lag bei etwa 100 mm Hg; die Ausbeute betrug alsdann 55 g pro Kilowattstunde. Bei Verwendung von Luft anstatt O wurde eine Ausbeute von 20 g pro Kilowattstunde erzielt; Stickoxyd entstand höchstens in Spuren. — Bei der Einw. des elektrischen Funkens auf reinen O bei der Temperatur der fl. Luft bildeten sich nur 0,79 g Ozon pro Kilowattstunde, eine Menge, die auch noch auf die Wrkg. der die Funken stets begleitenden dunklen Entladungen zurückzuführen sein dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1272 bis 1274. [16/12.* 1907.]) DÜSTERBEHN.

Rudolf Mewes, *Luftverflüssigungs- und Sauerstoff-Stickstoff-Gewinnungsverfahren*. Nach der Ansicht des Vfs. ist bei Luft die innere Molekulararbeit unmeßbar klein, so daß bei dem LINDESchen Verf. die Strömungsenergie die Ursache der Kühlleistung ist, wie bei dem Verf. des Vfs. Bei kontinuierlichen Strömen tritt eine Abkühlung nur durch Leistung von Strömungsarbeit ein. Für die Wirtschaftlichkeit entscheidend ist vor allem das Verhältnis zwischen der von der Druckluft geleisteten Arbeit zu der aufgewandten Kompressionsarbeit. Eine Berechnung des Nutzeffekts beim LINDESchen Verfahren zeigt, daß die JOULE-THOMSONSche Formel, die theoretische Grundlage des LINDESchen Verf., unhaltbar ist. Bei dem Verf. des Vfs. ist der Gesamtwirkungsgrad 3—4mal so hoch als bei LINDE. Der Vf. arbeitet mit geringeren Drucken als LINDE. Die vom Vf. benutzten Maschinen zur Luftverflüssigung und Sauerstoffgewinnung werden beschrieben u. schematisch abgebildet (cf. C. 1906. II. 1700* u. 1907. I. 1470*). Je tiefer die Temperatur der fl. Luft wird, desto mehr überwiegt der Stickstoff im Dampf. Die expandierten, sauerstoffarmen Gase kehren nicht in den Kreislauf zurück. Das Verf. des Vfs. erlaubt unmittelbar, fast reinen fl. Sauerstoff zu gewinnen. Die Wärmebilanz einer 20 PS Luftverflüssigungs- und Trennungsanlage „System MEWES“ wird aufgestellt. auch werden technische Einzelheiten angegeben. Es errechnet sich eine Ausbeute von fast 2 kg fl. Luft pro PS/St. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 561—65. 1/11. 591—97. 15/11. 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

Paul Tänzler, *Das magnetische Verhalten von Luft, Argon und Helium in Beziehung zu Sauerstoff*. Zur Unters. des magnetischen Verhaltens dieser Gase diente eine im wesentlichen von G. WIEDEMANN (Pogg. Ann. Nr. 9. 1865) angegebene Methode, nach der die Stärke der magnetischen Wrkg. eines Elektromagneten durch die Drillung eines Platin-Iridiumdrahtes gemessen wird. Das Gefäß, in welchem die Messungen vorgenommen wurden, konnte luftleer gepumpt oder

mit den betreffenden Gasen gefüllt werden. Es ergab sich, daß Luft u. Sauerstoff paramagnetisch, Argon u. Helium diamagnetisch sind. Nimmt man für Sauerstoff den Wert: $k \cdot 10^6$ (Susceptibilität für 1 ccm) in absoluten Einheiten als Mittel früherer Ergebnisse zu $+0,123$ an, so erhält man für Luft $+0,0264$, für Argon $-0,00953$ und für Helium $-0,00175$. (Ann. der Physik [4] 24. 931—38. 31/12. [7/11.] 1907. Halle. Physik. Institut.)

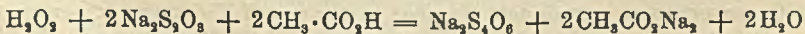
SACKUR.

G. Bruni und A. Borgo, *Über die Wasserstoffpersulfide*. Vf. geben zunächst einen Überblick über die vorhandene Literatur. Zur Darstellung der Persulfide verfahren sie nach REBS (LIEBIGS Ann. 246. 356), wobei sie fanden, daß man statt in alkoh. Lsg. auch direkt in wss. Lsg. aus K_2S und überschüssigem S im Einschmelzrohr oder in einem Kolben im H-strom die Kaliumpolysulfide erhalten kann. Sie gewannen folgende Verb., angegeben nach ihrer empirischen Zus. a) $H_2S_{6,3}$ aus 1 Mol. K_2S + 2 Atomen S, b) $H_2S_{6,5}$, bezw. $H_2S_{6,6}$ aus 1 Mol. K_2S + 4 Atomen S, c) $H_2S_{8,4}$ aus 1 Mol. K_2S u. 5 Atomen S, d) $H_2S_{8,04}$ aus 1 Mol. K_2S + 9 Atomen S, e) $H_2S_{6,8}$ aus 1 Mol. CaS + 2 Atomen S, f) $H_2S_{6,8}$ aus 1 Mol. CaS + 9 Atomen S. Diese Verb. gab noch mit überschüssigem S g) $H_2S_{0,4}$, während aus den nach REBS erhaltenen Polysulfiden bei längerem Stehen unter S-Abscheidung noch Verb. h) $H_2S_{12,8}$ und i) $H_2S_{16,4}$ entstanden. Wie bereits REBS behauptet, ist die Menge des dem Schwefelalkali zugefügten Schwefels oder die Zus. des Alkalipolysulfids, von dem man ausgeht, ohne Einfluß auf die Zus. des entstehenden Wasserstoffpersulfids. Vers., die Wasserstoffpersulfide zum Krystallisieren zu bringen oder sie im Vakuum zu destillieren, waren erfolglos, ebenso ließ sich das Wasserstoffpersulfid mit fl. H_2S nicht mischen, noch nahm es H_2S auf. Kryoskopische Best. von $H_2S_{6,5}$, $H_2S_{6,8}$, $H_2S_{8,04}$, $H_2S_{6,6}$, $H_2S_{6,8}$, $H_2S_{8,4}$, $H_2S_{6,6}$, $H_2S_{0,7}$, $H_2S_{12,8}$ u. $H_2S_{16,4}$ in Bromform, in dem Schwefel die Molekulargröße S_8 zeigte, ergaben, daß in Lsg. je nach der Zus. der Fl., von der man ausgeht, verschiedene Moleküle, und zwar H_2S_6 , H_2S_8 u. H_2S_7 existieren können. Bei den an S reicheren Persulfiden scheint auch das Molekül H_2S_9 vorzukommen. Natürlich ergibt sich aus diesen Unters. nicht, ob es auch Moleküle H_2S_6 gibt, oder ob es sich um Gemische in gleichen Verhältnissen von H_2S_6 und H_2S_7 handelt. Spaltungen in niedere Persulfide als H_2S_6 sind jedenfalls auszuschließen.

Vf. haben noch schließlich *Polysulfide organischer Basen* dargestellt, so das *Strychninpersulfid* von A. W. VON HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1. 81) $(C_{21}H_{29}O_2N_2)_2H_2S_8$, gelbe Krystalle, indem sie Bzl.-Lsg. von H_2S_8 mit alkoh. Strychninlsg. mischten. Auch andere organische Basen liefern Persulfide, z. B. *Benzylamin* die Verb. $(C_7H_7N)_2H_2S_8$. — Mit fl. NH_3 liefert Wasserstoffpersulfid rote Krystalle. — Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 745—54. 1/12. 1907. Padua. Allgem. chem. Univ. Inst.)

ROTH-Cöthen.

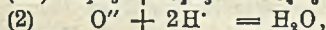
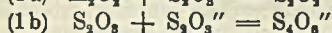
E. Abel, *Kinetik und Katalyse der Wasserstoffsuperoxydithiosulfatreaktion*. (Cf. Ztschr. f. Elektrochem. 13. 555; C. 1907. II. 1147.) Untersuchungsmethode: Um die Rk. in saurer Lsg. verfolgen zu können, wählte Vf. *Essigsäure*. Die *Einwirkung* dieser S. auf *Thiosulfat* ist so gering, daß sie jodometrisch nach 1—2 Stunden kaum nachweisbar war, u. sich höchstens eine schwache Opalescenz (von Schwefel) zeigte. Vf. studierte die Rk.:



bei 25° (im Thermostaten) näher, indem er nach entsprechenden Zeiten 30 ccm Fl. herauspipettierte und in 300 ccm k. W., welches Stärkelsg. und so viel Jod enthielt, wie der ursprünglichen Menge *Natriumthiosulfat* in der Fl. entsprach, hineinfließen ließ, wodurch die H_2O_2 -Thiosulfatreaktion sofort zum Stillstand gelangt. Durch

Rücktitrieren des überschüssigen Jods mit Thiosulfat wurde das bei der Rk. verbrauchte Thiosulfat ermittelt. Zur Ermittlung des H_2O_2 -Gehaltes wurde die mit Thiosulfat titrierte Fl. mit überschüssiger Jodlsg. versetzt, alkalisch gemacht, umgeschwenkt, sofort angesäuert und mit Thiosulfat das überschüssige Jod zurücktitriert. Beide Titrationsen erforderten nach einiger Übung nur ca. $\frac{3}{4}$ Minuten. Wenn man, wie hier durchgeführt, die Zeit des Zusammentreffens der H_2O_2 , Alkali, Tetrathionat enthaltenden Lsg. mit der von Hypojodit, Alkali, Tetrathionat möglichst auf die sehr kurze Dauer der Rk. zwischen H_2O_2 und Hypojodit beschränkt, wird der bei der H_2O_2 -Best. nach FOERSTER und GYR (Ztschr. f. Elektrochem. 9. 1; C. 1903. I. 311) durch die Ggw. von Tetrathionat veranlaßte Fehler sehr vermindert. *Natriumtetrathionat* wird in saurer Lsg. von H_2O_2 nicht merklich oxydiert.

Kinetik und Mechanik der Reaktion: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3'' + 2\text{H}^+ = \text{S}_4\text{O}_6'' + 2\text{H}_2\text{O}$. Wie die Tabellen des Originals zeigen, ist die Rk. bimolekular und die Geschwindigkeitskonstante k bei 25° 1,53. Die S. spielt dabei nur eine sekundäre Rolle. Am plausibelsten erscheint dem Vf., daß sich folgende Rkk. abspielen:



wobei die Rkk. (2) und (1b) mit unmeßbar großer Geschwindigkeit vor sich gehen. Das Tetrathionation $\text{S}_4\text{O}_6''$ wird nach dieser Auffassung zu einem Komplexion (bestehend aus dem „Einzelion“ $\text{S}_2\text{O}_3''$ und dem „Neutralteil“ S_2O_3). Für die *Tetrathionsäure* hält Vf. die Konstitution $\text{SH}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{SH}$ (Wasserstoffsperoxyderivat der Thioschwefelsäure) für wahrscheinlich (cf. THATCHER, Ztschr. f. physik. Ch. 47. 691; C. 1904. I. 1321). Die Geschwindigkeit der Tetrathionatbildung durch H_2O_2 wird vom kinetischen Standpunkt aus bestimmt durch die Geschwindigkeit der intermediären Ausfällung von elektrisch-neutralem S_2O_3 . Der Vers., *Schwefel-sesquioxyd*, S_2O_3 (aus Schwefeltrioxyd und Schwefelblumen), in Thiosulfatlag. zu Tetrathionat zu lösen, gelang nicht, da S_2O_3 sich schon in feuchter Luft sofort unter Schwefelausscheidung hydrolysiert.

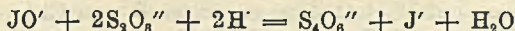
Katalytischer Einfluß der H^+ -Ionen. Bis $\frac{1}{5}$ -n. liegt der Einfluß der Essigsäurekonzentration auf die Geschwindigkeit noch den Versuchsfehlern nahe. Bei $\frac{7}{10}$ -n. ist k 1,88. Mit wachsendem H^+ -Ionengehalt wird die Geschwindigkeit beschleunigt; von der Konzentration der übrigen Komponenten, sowie von der Natur des Anions (wie Verss. mit H_2SO_4 zeigten) ist sie unabhängig.

Katalyse durch Jodionen. Jodionen katalysieren die H_2O_2 -Thiosulfatreaktion durch Schaffung eines neuen Reaktionsweges. Die erste Phase desselben:



ist allein geschwindigkeitsbestimmend und wird durch H^+ -Ionen beschleunigt. Die weiteren zu Tetrathionat führenden Stufen gehen mit unmeßbarer Geschwindigkeit vor sich. Die durch die Zwischenreaktionskatalyse hervorgerufene Beschleunigung läßt sich auf Grund des Koexistenzprinzips aus den einzelnen verfolgbareren Teilrkk. in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten rechnerisch ermitteln (Näheres siehe im Original). Der Katalysator läßt die Ordnung in bezug auf H_2O_2 unverändert, vermindert sie aber in bezug auf Thiosulfat ($<$ erster Ordnung). Bei Ggw. genügender Mengen Acetat tritt die Jodionenkatalyse des H_2O_2 ($2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ [ohne Ggw. von Thiosulfat]) auch in essigsaurer Lsg. infolge der Verminderung der H^+ -Ionenkonzentration durch das Acetat ein, und zwar in völligem Einklang mit dem von BREDIG u. WALTON (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 185; C. 1904. I. 983; Ztschr. f. Elektrochem. 9. 114; C. 1903. I. 754) ermittelten

Verlaufe in neutraler Lsg. Die Jodionenkatalyse der H_2O_2 -Thiosulfatreaktion wird durch den Acetatzusatz dagegen nicht beeinflusst. Damit ist bewiesen, daß Thiosulfat durch Hypojodit direkt mit sehr großer Geschwindigkeit zu Tetrathionat oxydiert werden kann nach der Gleichung:



und nicht notwendig über intermediär ausgeschiedenes Jod verläuft, daß die Jodionenkatalyse des H_2O_2 (ohne Thiosulfat) eine Zwischenreaktionskatalyse darstellt, deren maßgebende erste Stufe, JO' , durch deren Rk. mit Thiosulfat (Aufhören der O_2 -Entw.) nachgewiesen (cf. WALTON) werden kann.

Molybdänsäure wirkt schon in äußerst geringen Konzentrationen auf die Rk. zwischen H_2O_2 u. Thiosulfat tiefgreifend verändernd (H_2O_2 wird rasch verbraucht, Thiosulfat aber nur zu einem kleinen Teil oxydiert; auch O_2 entwickelt sich anscheinend nicht); sie ist daher zur exakten Unters. des Verhaltens zweier gleichzeitig anwesender Katalysatoren vorläufig nicht geeignet. (Monatshefte f. Chemie 28. 1239—1312. Nov. [11/7.*] 1907.)

GROSCHUFF.

Julius Tafel und Hans Hahl, *Über die elektrolytische Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden*. FLASCHNER (Monatshefte f. Chemie 28. 209; C. 1907. I. 1527) hat eine Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden beobachtet und die Vermutung ausgesprochen, daß diese von TAFEL (Ztschr. f. anorg. Ch. 31. 289; C. 1902. II. 328) wegen ihrer Geringfügigkeit übersehen worden sei. Die Verss. TAFELs fanden aber mit Methoden statt, die einen Stromverbrauch von nur 1%, noch ohne weiteres erkennen lassen. Die Vf. haben die TAFELschen Verss. wiederholt, und zwar mit demselben Erfolg. Es mußten also die Abweichungen auf einen Irrtum oder auf die Unterschiede in den Versuchsergebnissen zurückgeführt werden. Bei weiteren Verss. hat sich dann gezeigt, daß eine Reduktion des Hydroxylamins an einer Kupferkathode immer dann statthat, wenn die Kathodengrenzschicht über ein gewisses Maß an H_2SO_4 verarmt. Tatsächlich wird bei der Elektrolyse einer wss. Lsg. von Hydroxylaminsalz an einer Kupferkathode sämtlicher Wasserstoff verbraucht. Ist das Salz in n. H_2SO_4 gelöst, so findet nur eine sehr geringfügige Reduktion statt, solange eine stärkere Verarmung an H_2SO_4 ausgeschlossen erscheint. Tritt diese ein, so läßt sich eine Reduktion beobachten, die bis zur völligen Inanspruchnahme des Stromes anwachsen kann. Bei $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 tritt die Reduktion stärker und früher auf. Die Vf. halten es für wahrscheinlich, daß auch die von FLASCHNER beobachtete NH_3 -Bildung auf die gleiche Ursache zurückzuführen ist. Diese hat ihren tieferen Grund wohl darin, daß das freie Hydroxylamin, nicht aber das Hydroxylammonium an einer Kupferkathode angegriffen wird.

Über die Einzelheiten in den Verss. mit 20%ig. H_2SO_4 , Normalsäure, $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 und wss. Lsg. und die Prüfung des TAFELschen Verf. von NH_3 neben Hydroxylamin durch Oxydation des letzteren in saurer Lsg. mit KMnO_4 , Dest. und Titration des NH_3 sei auf das Original verwiesen. Es sei nur erwähnt, daß die Oxydation zweckmäßig in nicht zu stark saurer, am besten kochend h. Lsg. ausgeführt wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 375—84. 18/1. 1908. [19/11. 1907.] Würzburg. Chem. Inst. der Univ.)

MEUSSER.

H. J. Taverne, *Verbindungen von Antimon, Schwefel und Chlor*. Nach einer Besprechung der einschlägigen Literatur geht Vf. auf seine eigenen Unterss. über Verbb. von Sb, S und Cl ein. Löste man *Antimonchlorid* in CCl_4 oder CS_2 auf, trocknete mit P_2O_5 u. leitete durch diese Lsg. H_2S , so entstand zuerst ein weißer Nd., der aber bald hellgelb, orange und schließlich dunkelorange wurde. Das Einleiten des H_2S wurde fortgesetzt, bis kein HCl mehr entweicht. Der entstandene

Nd. war schwer und krystallinisch, hatte die Zus. $Sb_4S_6Cl_2$, und konnte als eine Substitutionsverb. aufgefaßt werden, entstanden aus 2 Mol. Sb_2S_6 , worin ein S durch zwei Cl ersetzt worden war. Dafür sprach sein Verhalten. Beim Schütteln mit k. W. wurde kein Cl abgespalten, beim Schütteln mit CS_2 wurde kein $SbCl_3$ abgelöst. Beim Kochen mit W. trat Zers. ein unter B. von Cl-Ionen, beim Erhitzen in einer Röhre sublimierte $SbCl_3$ und von 0,7648 g eines in CS_2 -Lsg. hergestellten Präparates blieben 0,6026 g Schwefelantimontrisulfid zurück, wie es die Theorie für $Sb_4S_6Cl_2$ fordert.

Unterbrach man das Einleiten des H_2S , als der entstandene Nd. hellorange zu werden begann, so war die Verb. schon durch k. W. teilweise zu zersetzen, beim Kochen mit W. zersetzte sie sich vollständig, beim trockenen Erhitzen entwich $SbCl_3$, und die Analyse wies auf die Zus. $SbSCl$. Leitete man durch die $SbCl_3$ -Lsg. in CCl_4 oder CS_2 nicht nur H_2S , sondern auch HCl bis zur Sättigung, so entstand erst ein Nd., als man den Überschuß dieser Gase durch CO_2 aus der Lsg. vertrieben hatte. Er war hellorange, wurde beim Stehen der Fl. krystallinisch und hatte die Zus. $Sb_4S_6Cl_2$. Im übrigen stimmte er in seinen Eigenschaften mit der Verb. $Sb_4S_6Cl_2$ überein. Beim trockenen Erhitzen aber sublimierten 23,78 statt 25,18% $SbCl_3$ weg. (Chemisch Weekblad 5. 19—28. 11/1. Leiden. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.)

LEIMBACH.

Oliver Patterson Watts, *Untersuchung über Boride und Silicide*. Vf. gibt zunächst einen historischen Überblick über die Boride und Silicide und bespricht eine Reihe von Reduktionsmitteln (C, Na, K, Al, Ca-, Al-, Si-Carbid, Ca, sogen. „Mischmetall“ [cf. WEISS und AICHEL, LIEBIGS Ann. 337. 370; C. 1905. I. 334]), den Einfluß der Schlacke und den von ihm benutzten elektrischen Ofen (mit horizontalem Lichtbogen und ACHESONSchen Graphitelektroden.)

Silicium läßt sich aus *Kieselsäure*, *Glas*, *Calcium*, *Natriumsilicat* durch Reduktion mit *Kohle*, *Aluminium*, bezw. *Carborundum* darstellen. Bei Verwendung von Kohle bereitet die hohe Reduktionstemperatur (Verdampfung von Si) die ähnliche D. von Si und Schlacke (Si bleibt in der Schlacke verteilt), die Zerbrechlichkeit des Si beim Entfernen aus der Schlacke Schwierigkeiten (Natriumsilicat gab die besten Resultate wegen seiner geringeren D.). Bei der Reduktion mit Al wurde als Flußmittel für das Al_2O_3 , Kryolith oder Flußspat zugesetzt. — Die Darst. von *Phosphorsilicid* mißlang. — *Metallsulfide* (und *-silicate*), z. B. *Kupfer* (*Chalcocit*), *Eisen*-, *Nickelsulfür* (*Millerit*), *Molybdändisulfid* (*Molybdänit*), können durch *Calciumcarbid* oder *Aluminium* unter B. von *Siliciumverb.* (besonders *Siliciden*) reduziert werden (ungefähr 50% Ausbeute). Bei Verwendung von Kohle oder Carbid wird Kohle in diejenigen Silicide eingeführt, deren Metall fähig ist, sich mit Kohle zu vereinigen. Bei Verwendung von Ca oder Al können die Prodd. frei von Schwefel erhalten werden. — Ein neues *Molybdänsilicid*, nach Rückstandsanalysen wahrscheinlich $MoSi_2$, wurde aus einer Schmelze mit 70 g MoO_3 , 30 g SiO_2 , 50 g B_2O_3 , 106 g Cu und 120 g Al (mit Kryolith als Flußmittel und Kalk zum Verlangsamern der Rk.), sowie aus Molybdänit, SiO_2 und Ca_2C erhalten; unl. in Königswasser und in HF, völlig l. in $HF-HNO_3$ -Mischung; Na_2CO_3 wirkt bei Weißglut ein; $NaNO_3$ zers. langsam, aber vollständig; $D^{20.5}$ 6,31. — Zur *Darstellung von Boriden* ist die Methode nicht geeignet. *Molybdänborid* wurde in geringer Menge, gel. in Mo, erhalten. Statt *Chromborid* erhielt man eine *Eisen-Chrom-Bor*- u. eine *Eisen-Chrom-Kohlenstoff-Legierung*. Ferner wurde ein stark magnetisches Gemisch zweier *Manganboride* (mit ca. 4,5% Eisenborid) aus MnO_3 , B_2O_3 , Al dargestellt.

Um die Möglichkeit einer *elektrolytischen Darstellung der Boride und Silicide* zu prüfen, wurden verschiedene Schmelzen mit Eisenelektroden und einem Strom von 300 Amp. elektrolysiert. *Borax* und *Kieselsäure (Glas)* werden anscheinend

durch eine sekundäre Rk. des an der Kathode niedergeschlagenen Metalles reduziert. An der Eisenanode entstehen Legierungen mit 1—3% B.

Die Darst. definierter *Silicoboride* durch Reduktion im elektrischen Ofen gelang nicht; doch wurden Anzeichen für eine derartige Verb. des *Eisens*, bzw. für eine feste Lsg. der Zus. $\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{B}_3$ ($\text{Fe}_2\text{Si} \cdot 3\text{FeSi} \cdot 3\text{FeB}$) gefunden.

Zuletzt werden noch einige elektrische u. andere Daten über den elektrischen Ofen mitgeteilt. (Bulletin of the University of Wisconsin No. 145; Sep. 255—318. Nov. 1906. [Mai 1905.] Wisconsin. Lab. für angew. Elektrochemie der Univ.)

GROSCHUFF.

William A. Noyes, *Das Atomgewicht des Wasserstoffs*. Vf. hat früher (Amer. Chem. Journ. 12. 441; C. 90. II. 732) als Atomgewicht des Sauerstoffs ($\text{H} = 1$) den Wert 15,896 ermittelt und die Meinung ausgesprochen, daß dieser Wert wahrscheinlich auf 0,001 genau sei. Die angewandte Methode bestand darin, daß man Wasserstoff in eine Röhre mit einer gewogenen Menge Kupferoxyd eintreten und das gebildete W. in derselben Röhre sich kondensieren ließ. Dadurch wurde das Gewicht des angewandten Wasserstoffs u. durch Oxydation des reduzierten Kupfers und Wägung das des Sauerstoffs erhalten. Später hat MORLEY (Amer. Chem. Journ. 17. 267; C. 95. I. 999) aus den D.D. von H_2 u. O_2 und durch Synthese des W. aus gewogenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff für Sauerstoff den Wert 15,879 ($\text{H} = 1$) oder 1,00762 für Wasserstoff ($\text{O} = 16$) gefunden. Inzwischen hatte RICHARDS (Pr. Am. Acad. 26. 276) darauf hingewiesen, daß CuO energisch Gase zurückhält. Diese Tatsache war dem Vf. zur Zeit seiner Verss. wenigstens teilweise bekannt gewesen. Es war am Ende jedes der Verss. eine kleine Menge Gas erhalten worden, die als Stickstoff angesehen und vom Wasserstoff in Abzug gebracht worden war. Nach der Veröffentlichung der MORLEYSchen Unters. erschien es dem Vf. wahrscheinlicher, daß dieses Gas von dem Sauerstoff hätte in Abzug gebracht werden müssen. Berechnet man unter Berücksichtigung dieses Umstandes aus den Resultaten der früheren Verss. das Atomgewicht des Sauerstoffs, so erhält man einen mit dem MORLEYSchen vollkommen übereinstimmenden Wert. Um diese Annahme experimentell zu prüfen, hat Vf. eine Reihe von Neubestst. des *Atomgewichtes des Wasserstoffs* angenommen, zumal es wünschenswert erschien, diese Konstante nach einer von der MORLEYSchen abweichenden Methode mit der gleichen Genauigkeit zu bestimmen. Es wurden fünf Reihen von Verss. ausgeführt, von denen jedoch nur vier Versuchsreihen vom Vf. für die Ermittlung des Atomgewichts berücksichtigt werden. Bei der ersten der in Betracht kommenden Versuchsreihen wurde aus H_2SO_4 elektrolytisch entwickelter H_2 zuerst im Palladiumrohr und dann nochmals im Kupferoxydrohr gewogen. Aus den 7 Verss. dieser Reihe berechnet sich das Atomgewicht des Wasserstoffs aus $\text{H} : \text{O}$ im Mittel als $1,00787 \pm 0,00003$, aus $\text{H} : \text{H}_2\text{O}$ als $1,00789 \pm 0,00003$. Das Mittel aller Bestat. ist $1,00788 \pm 0,00002$. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde aus H_2SO_4 entwickelter Wasserstoff direkt durch CuO in W. übergeführt. Fünf Verss. dieser Reihe ergaben H aus $\text{H} : \text{O} = 1,00767 \pm 0,00006$, H aus $\text{H} : \text{H}_2\text{O} = 1,00774 \pm 0,00006$, Mittel $1,00771 \pm 0,00004$. Bei den Verss. der dritten Reihe wurden Wasserstoff und Sauerstoff aus H_2SO_4 mittels Palladium vereinigt. Aus den acht Verss. dieser Reihe ergibt sich $\text{H} = 1,00809 \pm 0,00004$ aus $\text{H} : \text{O}$ u. $\text{H} = 1,00815 \pm 0,00005$ aus $\text{H} : \text{H}_2\text{O}$, Mittel $1,00812 \pm 0,00003$. Die Verss. der vierten Reihe, bei denen aus Bariumhydroxyd entwickelter Wasserstoff und Sauerstoff durch Palladium vereinigt wurden, sind die genauesten, teilweise, weil sie mit der größten Übung ausgeführt worden sind, und zum Teil auch deshalb, weil der angewandte Elektrolyt größere Wahrscheinlichkeit für Reinheit des Wasserstoffs bietet. Die 5 Verss. dieser Reihe ergeben $\text{H} = 1,00786 \pm 0,00003$ aus $\text{H} : \text{O}$ und $1,00788 \pm 0,00003$ aus $\text{H} : \text{H}_2\text{O}$. Der Mittelwert $1,00787 \pm 0,00002$ ist der wahrschein-

lichste Wert, der sich als Atomgewicht des Wasserstoffs aus der vorliegenden Unters. ergibt.

Die Differenz zwischen diesem Werte und dem von MORLEY ermittelten Werte 1,00762 ist größer, als der Versuchsfehlergrenze entspricht. Da sich die besten Bestst. aller anderen Forscher mehr dem vom Vf. ermittelten, als dem MORLEYSchen Werte nähern, hält es Vf. nicht für angebracht, ausschließlich die MORLEYSchen Verss. für die Berechnung des Mittels in Betracht zu ziehen. Aus Gründen, die Vf. später zu erörtern gedenkt, hält Vf. den Wert 1,00775, das Mittel aus dem MORLEYSchen und dem vom Vf. ermittelten Wert, für das wahrscheinlichste Atomgewicht des Wasserstoffs.

Bei den vorliegenden Verss. suchte Vf. auch Anhaltspunkte für die Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob bei einer Rk., bei der eine große Menge von Energie in Freiheit gesetzt wird, nicht eine Gewichtsveränderung eintritt. Bei 14 Verss. erschien der in Palladium gewogene Wasserstoff schwerer zu sein, als nach der Umwandlung in W., während bei 11 Verss. das Gegenteil der Fall war. Aus den Resultaten ergibt sich, daß die Gewichtsveränderung, wenn überhaupt eine solche eintritt, nur äußerst gering sein kann, und daß sie dann in einem geringen Gewichtsverlust bestehen würde. Dies stimmt mit dem Ergebnis der umfassenden Unters. überein, die LANDOLT zur Prüfung dieser Frage ausgeführt hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1718—39. Dez. [Aug.] 1907. Washington. Chem. Lab. of the Bureau of Standards.)

ALEXANDER.

Spencer Umfreville Pickering, *Die Reaktion zwischen Metallsulfaten und kaustischen Alkalien*. Man nimmt allgemein an, daß bei der Einw. von Basen auf Metallsulfate bei gewöhnlicher Temperatur basische Salze entstehen, von denen aber nur wenige bekannt sind. Um die Zus. der entstehenden Ndd. zu ermitteln, wurde die Menge der zur völligen Fällung des Schwermetallsalzes erforderlichen Base, gewöhnlich wurde mit NaOH oder Ca(OH)_2 gearbeitet, bestimmt. Da die Ndd. sich nur schlecht absetzen, so mußte zur Feststellung der Vollständigkeit der Fällung filtriert werden; es wurde so vorgegangen, daß steigende Mengen von Alkali zu gleichen Mengen eines Sulfates gesetzt wurden, um durch allmähliche Annäherung den Alkaliwert zu finden. Durch weiteren Zusatz von Alkali wird das gefällte basische Salz in höher basische Salze übergeführt, bis die Fl. eine permanente alkal. Rk. gegen Phenolphthalein zeigt. Die Anwendung der starken Basen führt dann wohl immer zum Hydroxyd, während das beim Ca(OH)_2 nicht immer der Fall zu sein scheint, sicher nicht beim Kupfer- u. Nickelsulfat (vgl. folg. Ref.). Im übrigen erzeugen aber die verschiedenen Basen dieselben basischen Sulfate von definierter Zus. Das Auftreten der Endrk. bei Zusatz von Kalkwasser zu Kupfersulfat ist bei mittleren Temperaturen praktisch unabhängig von der Temperatur; bei höheren Temperaturen sind die entstehenden Ndd. weniger basisch. Wengleich bei der Fällung mit verschiedenen Basen gleich stark basische Salze gefällt werden, so sind die Ndd. doch nicht identisch, da beispielsweise häufig beträchtliche Mengen Calciumsulfat eingeschlossen werden. Die Sulfate wurden in Legg. von ca. 1 Grammolekel in 100 l W. untersucht. — Folgende Salze wurden beobachtet: $5\text{NiO}\cdot 3\text{SO}_3^*$, $5\text{NiO}\cdot 2\text{SO}_3$, $5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3 \times 2\text{SO}_3^*$, $4\text{CuO}\cdot \text{SO}_3^*$, $4\text{CoO}\cdot \text{SO}_3^*$, $4\text{CdO}\cdot \text{SO}_3^*$, $5\text{CuO}\cdot \text{SO}_3$, $5\text{NiO}\cdot \text{SO}_3$, $5\text{ZnO}\cdot \text{SO}_3^*$, $10\text{CuO}\cdot \text{SO}_3$, $10\text{FeO}\cdot \text{SO}_3^*$. Die mit * bezeichneten Salze entstehen bei der vollständigen Fällung, die übrigen durch weiteren Zusatz von Alkali. Bei Magnesium und Mangan wurden sofort die Hydroxyde erhalten. (Proceedings Chem. Soc. 23. 261. 3/12.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1981—88. Dez. 1907.)

FRANZ.

Spencer Umfreville Pickering, *Die Chemie der Bordeauxmischung*. Die Bordeauxmischung dient zur Desinfektion von Weinstöcken und wird gewöhnlich

durch Zusatz von 1,1 Tln. Kalk in Form von Kalkmilch zu einer Lsg. von 1,6 Tln. kristallisierten CuSO_4 in 100 Tln. W. erhalten. Der hierbei entstehende Nd. ist trotz des großen Überschusses an Kalk immer noch ein basisches Kupfersulfat, das außerdem größere Mengen CaSO_4 enthält. Abgesehen von der nur annähernd zu bestimmenden Menge CaSO_4 werden bei dieser Rk. unter Anwendung steigender Mengen von Kalk Ndd. der Zus.: $4\text{CuO}, \text{SO}_3, 0,06\text{CaSO}_4$; $5\text{Cu}, \text{SO}_3, 0,25\text{CaSO}_4$; $10\text{CuO}, \text{SO}_3, 1,3\text{CaSO}_4$; $10\text{CuO}, \text{SO}_3, 4\text{CaSO}_4$; $10\text{Cu}, \text{SO}_3, 10\text{CaO}, \text{SO}_3$; $\text{CuO}, 3\text{CaO}$ gebildet (vgl. auch vorsteh. Ref.); $10\text{CuO}, \text{SO}_3, 4\text{CaO}, \text{SO}_3$ dürfte gewöhnlich vorliegen. Nun scheint die Wrkg. der Mischung auf der B. des normalen Kupfersulfats durch Einw. der Kohlensäure der Luft auf das basische Salz zu beruhen, denn die Wrkg. tritt erst nach geraumer Zeit ein, da zuerst das basische Calciumsulfat neutralisiert werden muß, ehe das Kupfersalz angegriffen wird. Diese Verzögerung ließe sich vermeiden und gleichzeitig der Wirkungswert steigern, wenn man nur so viel Kalk anwendete, wie zur B. von $4\text{CuO}, \text{SO}_3$ erforderlich wäre. Um dieses Salz zu erhalten, muß man 1 g kristallisiertes CuSO_4 aus wss. Lsg. mit ca. 134 cm Kalkwasser fällen.

Fällt man CuSO_4 durch Kalk in Ggw. größerer Mengen Natriumsulfat, so enthalten die Ndd. Natrium- u. Calciumsulfat; bei dem am meisten basischen Kupfersulfat findet man Zuss. wie $10\text{CuO}, \text{SO}_3, 2(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{SO}_4$ oder $10\text{CuO}, \text{SO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4$. Durch NaOH gefällte basische Kupfersulfate enthalten kein Na_2SO_4 , wenn in der Lsg. nicht ein sehr großer Überschuß des Salzes enthalten ist. Sie unterscheiden sich daher wesentlich von den mittels Kalk dargestellten, wengleich der Gehalt an Basis derselbe ist (vgl. vorst. Ref.).

Nickelsulfat gibt mit Kalk ein basisches Sulfat mit sehr wenig Calciumsulfat; wird ein Überschuß an Kalk angewendet, so verliert das basische Salz fast alle S., und der Nd. besteht im wesentlichen aus einem Doppeloxyd von Ni u. Ca. Sind größere Mengen Na_2SO_4 in der zu fällenden Lsg. vorhanden, so steigt der CaSO_4 -Gehalt des Nd., doch löst sich dann wieder ein Teil des Ni wahrscheinlich unter B. eines Nickelnatriumsulfats. (Proceedings Chem. Soc. 23. 261—62. 3/12.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1988—2001. Dezember 1907.)

FRANZ.

Spencer Umfreville Piekering, *Emulsionen* (vgl. RAMSDEN, Proc. Royal Soc. London 72. 156; C. 1903. II. 1157). Wird Paraffinöl kräftig mit einer Lsg. weicher Seife geschüttelt, so entsteht eine Emulsion, welche zur Oberfläche steigt und gewöhnlich 65—82 Vol.-% an Öl enthält. Man kann aber auch Emulsionen mit 99% Öl erhalten, welche ganz steif sind. Die Natur des Öles, noch die Dauer des Schüttelns beeinflussen dieses Resultat, wie auch, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, die Menge der Seife. In einer ruhenden Emulsion nimmt die Menge des Öles etwas nach unten zu ab; häufig bilden sich Schichten annähernd gleicher Zus. Lsgg. anderer organischer Stoffe, wie Leim, Milch, Stärke, Eiweiß, Saponin usw. können an Stelle der Seifenlsg. verwendet werden. Solche Emulsionen zerfallen oft freiwillig, was aber immer eintritt, wenn die emulgierende Substanz zerstört wird, beispielsweise, wenn eine S. oder ein Natriumsalz zur Seifenemulsion gegeben wird. Elektrolyte als solche haben eine derartige Wrkg. nicht. Zusatz von nicht emulgiertem Paraffin zu einer Emulsion hebt diese allmählich auf. Die Ölkugeln in einer Emulsion werden wahrscheinlich durch ein sie umgebendes Häutchen aus sehr kleinen festen Teilen, welche viel kleiner als die Ölkugeln selbst sind, am Zusammenfließen gehindert. Diese festen Teilchen müßten aus der emulgierenden Lsg. stammen, welche ja immer eine in W. nur wl. Substanz enthält, die im emulgierten Körper unl. ist, so daß sie in der Nähe der Paraffinkugeln ausgefällt wird.

Allem Anschein nach kann jeder genügend fein verteilte Nd., der von W.

leichter als vom Öl benetzt wird, emulgierend wirken, und in einigen Fällen kann man u. Mk. eine Hülle aus festen Teilchen um die Öltropfen beobachten. Mittels eines unl. emulgierenden Stoffes hergestellte Emulsionen sind den Lösungsemulsionen ganz ähnlich, nur scheinen sie niemals freiwillig zu zerfallen, was bei letzteren darauf zurückzuführen ist, daß die aus der Lsg. ausgeschiedenen festen Teile dauernd wieder gel. und abgeschieden werden, wobei natürlich die Öltropfen Gelegenheit zum Zusammenfließen finden. Die basischen Sulfate des Eisens und Kupfers geben ausgezeichnete Emulsionen; man erhält sie, wenn man die neutralen Salze mit Kalk oder Kalkwasser versetzt und dann mit Paraffin schüttelt. Neben der leichten Herst. u. dem ansbleibenden freiwilligen Zerfall sind diese Emulsionen durch ihre Alkalibeständigkeit ausgezeichnet, was für ihre Anwendung beim Winteranstrich der Bäume wichtig ist, wobei man, falls man Kupfersalz verwendet hat, noch die Wrkkg. der Bordeauxmischung erzielen kann (vgl. vorst. Ref.).

Große Mengen eines nicht genügend fein verteilten festen Körpers rufen emulsionsähnliche Erscheinungen hervor, wobei die Ölteile an die festen Teile angelagert werden, von denen sie schon durch Verdünnen mit W. wieder getrennt werden. Aber viele frisch gefällten Ndd. und wahrscheinlich alle krystallinischen Stoffe scheinen nicht einmal zur B. solcher Pseudoemulsionen befähigt zu sein. (Proceedings Chem. Soc. 23. 256. 3/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 2001—21. Dez. 1907.)

FRANZ.

C. Paal und Gustav Kühn, *Über kolloidales Natriumchlorid*. Bei der Einw. chlosubstituierter organischer Verbb. auf in Bzl. erzeugten Natriummalonsäureester entstehen neben dem normalen organischen Reaktionsprod. Benzolsole des Chlornatriums. Die durch PAe. aus der kolloidalen Fl. abgeschiedenen NaCl-Sole enthalten geringe Mengen des Na-Salzes von höhermolekularen, sauren, durch Nebenrkk. entstandenen Kondensationsprodd. adsorbiert, welche den anorganischen Solen ihre relativ große Beständigkeit verleihen. Je glatter die Rk. zwischen Na-Malonester und der organischen Halogenverb. erfolgt, desto höherprozentige NaCl-Organosole werden durch PAe. abgeschieden; doch sinkt mit steigendem NaCl-Gehalt die Beständigkeit des Organosols (z. B. Na-Malonester und Acetylchlorid in Bzl.). Die primär entstandenen Sole wandeln sich schon während des Versuchs in Organogele um, die bei 87,3, resp. 95,6% NaCl nur wenig organische Substanz adsorbiert enthalten. Während die durch PAe. erzeugten Ndd. beim Trocknen rasch in das, in wasserfreien Lösungsmitteln unl., Gel übergehen, bleiben sie, im Fällungsmittel suspendiert, längere Zeit unverändert. So erhält man das Organosol des NaCl direkt in fester Form, wenn die Rk., statt in Bzl. in PAe. vor sich geht.

Bei der *Einw. von Chloressigester auf Natriumäthylmalonester* in Bzl. wird nach längerem Erhitzen die Fl. konsistenter, bleibt aber doch noch leicht beweglich. Gießt man sie in ein anderes Gefäß, so scheidet sich an den Stellen, wo die Fl. die Glasfläche berührt, ein Gel in durchscheinenden, gallertartigen Klümpchen ab. Die gleiche Erscheinung zeigt sich beim Filtrieren; das Organogel bleibt auf dem Filter, während das Filtrat nur das organische Reaktionsprod., aber kaum noch NaCl enthält. Man hat es also hier mit einem Zustande zu tun, der zwischen dem der fl. Organosole und dem der gallertigen NaCl-Organosole liegt; Vff. bezeichnen derartige Prodd. als *flüssige Gele*. Die Ausscheidung gallertiger M. bei der Berührung mit festen Flächen dürfte vielleicht durch Spuren adsorbierten W. bedingt sein, welches am Glase, bzw. Papier haftet. — Bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Natriumäthylmalonester in Bzl. geht das zunächst entstehende NaCl-Sol sofort in das *flüssige Gel des NaCl* über.

Erwärmt man Natriumäthylmalonester in Bzl. mit Chloressigester 1 Stde. auf dem Wasserbade, so ist das Reaktionsprod. eine gelbe, schwach opalisierende Fl.,

die mit PAe. eine weiße, flockige, voluminöse Fällung gibt. Das noch feuchte NaCl-Sol löst sich leicht in wenig Bzl. oder in absol. Ä. und ist durch PAe. wieder fällbar. Im Vakuum getrocknet, bildet das Prod. (Gel) eine schwach gelbe, amorphe, leicht zerreibliche M.; unl. in Bzl.; die gelbe wss. Lsg. entfärbt sich durch HNO₃ unter Trübung. Die Substanz enthält 32,5% Na, wovon ca. 7% in Gestalt eines organischen Salzes adsorbiert sind. — Wird bei diesem Vers. das Erhitzen länger ausgedehnt (6 Stdn.), so besitzt die etwas konsistentere Fl. die Eigenschaften eines fl. Gels, d. h. beim Filtrieren bleibt auf dem Filter eine gelbe Gallerte, während das Filtrat NaCl-frei ist. — Das durch PAe. in Gestalt undurchsichtiger, flockiger Gerinnsel gefällte feste Gel gibt in Bzl. und Ä. eine Aufschwemmung, ähnlich einer kolloidalen Lsg., die jedoch bald gallertige Klümpchen absetzt. — Verwendet man Ä. statt Bzl., so scheidet sich das in Ä. wl. Sol als äußerst feiner Nd. ab, der sich in Bzl. zu einer kolloidalen Fl. löst. — Das durch Einw. von *Chloraceton* auf *Natriumäthylmalonester* in Bzl. erhaltene fl. Organosol zeichnet sich durch relativ große Beständigkeit aus. Hieraus durch PAe. gefälltes festes Sol löst sich in Bzl. zu einer orangeroten, kolloidalen Fl.; Gelbildung tritt erst nach einigem Stehen ein. Das Sol geht beim Trocknen in das in Bzl. unl. Gel über; rotbraune, amorphe M. — Bei Verwendung von Ä. erhält man das Sol als feinkörnigen, orangegefärbten Nd., der reichlich organische Substanz enthält; l. in wenig Bzl. zu einer gelben, im reflektierten Licht opalisierenden, kolloidalen Fl. — Ähnliche Resultate liefert Phenacylchlorid an Stelle von Chloraceton. — Wirkt *Sulfurylchlorid* auf *Natriumäthylmalonester* in Bzl., so wird die zuerst entstehende, dickflüssige, gelbe Lsg. rasch farblos und dünnflüssiger; sie stellt fl. Gel dar. Das durch PAe. grobflockig ausfallende Gel löst sich in Bzl. wieder zum fl. Gel; aber bald setzt sich eine fast farblose Gallerte ab. Getrocknet bildet das Prod. eine weiße, amorphe, in Bzl. unl. M. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 51—57. 18/1. 1908. [19/12.] 1907. Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

C. Paal und Gustav Kühn, *Über kolloidales Natriumbromid u. -jodid*. (Vergl. das vorst. Ref.). Die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2863; C. 1906. II. 1304) beschriebenen Adsorptionsverbb. von kolloidalem NaBr mit den Na-Salzen organischer Kondensationsprodd. unbekannter Konstitution sind weniger beständig als die analog dargestellten Präparate von kolloidalem NaCl. Die mit Hilfe von Natriumäthylmalonester in Bzl. gewonnenen *NaBr-Sole* gehen gleichfalls nach kurzer Zeit in die gallertartigen *Gele* über. Bei Verwendung von Ä. als Lösungsmittel erhält man die hierin wl. Verbb. als feine Ndd., die indes bald die Löslichkeit in Bzl., d. h. ihren Solcharakter, einbüßen. Diese äußerlich nicht erkennbare Umwandlung führt zu Gelen, die nicht gallertig sind, sondern bei 450facher Vergrößerung als Kügelchen erscheinen. — Das Reaktionsprod. von *Natriumäthylmalonester* u. *Bromessigester* in Bzl. ist eine orange gefärbte, opalisierende Fl., aus der durch PAe. das NaBr-Sol in Form weißer Flocken gefällt wird. Bald nach erfolgter Fällung nimmt die Löslichkeit in Bzl. ab, entsprechend der Umwandlung in das Gel. Das getrocknete Gel bildet eine amorphe, gelbliche M., die 2,5% Na als organisches Natriumsalz enthält. Läßt man die Rk. in Ä. vor sich gehen, so setzt die milchige Fl. beim Stehen das feste Organosol als feines Sediment ab, das mit der Zeit in das Gel übergeht; getrocknet, stellt es eine weiße, leicht zerreibliche, amorphe M. dar. — Wird statt Bromessigester Bromacetophenon angewendet, so fällt durch PAe. ein orangeroter, flockiger Nd.; getrocknet, ist er gelblichweiß, amorph. — Aus äther. Lsg. scheidet sich das NaBr-Sol fein verteilt ab und bildet nach dem Trocknen ein gelbliches, amorphes Prod.

Der früher (l. c.) für krystallinisch gehaltene Nd., welcher bei Einw. von *Jod*, *C₂H₅J* und *β-Jodpropionsäureester* auf *Natriummalonsäureester* entsteht, nimmt bei

450facher Vergrößerung die Form durchscheinender, weißer Kügelchen an; das Prod. enthält organische Substanz adsorbiert. Das sehr labile *NaJ-Sol* geht schnell in das in Bzl. unl. Gel über, daß sich jedoch nicht gallertig, sondern körnig, in der erwähnten Beschaffenheit abscheidet. — *Natriumäthylmalonester* liefert mit β -Jodpropionester in Bzl. eine klare, gelbe, opalisierende Fl., die bald milchig wird und nach längerem Stehen das entstandene Gel absetzt. Getrocknet, ist die Substanz weiß, leicht zerreiblich und vollständig amorph. Auch das mit PAe. sofort gefällte NaJ-Sol wird bald in Bzl. unl.; es bildet nach dem Trocknen ein weißes, amorphes Prod. — In äth. Lsg. liefert die Rk. eine milchige Fl.; das hieraus mit PAe. in weißen Flocken abgeschiedene Kolloid ist nur noch zum Teil in Bzl. l. Die im trockenen Zustande weiße, amorphe M. enthält mehr als 2% Na an organische Substanz gebunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 58—61. 18/1. 1908. [19/12. 1907.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

O. Kühling u. O. Berkhöld, *Über den Einfluß von Chloridzusätzen auf die Reaktion zwischen Bariumcarbonat, Kohle und Stickstoff*. In Verfolg früherer Beobachtungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 310; C. 1907. I. 610.) über den Einfluß von Chlorid auf die N-Aufnahme der Gemische von Kohle und Erdkalicarbonaten, haben Vff. für verschiedene Temperaturen und wechselnde Mengen von $BaCl_2$ -Zusätzen den quantitativen Verlauf der Umsetzung klargestellt. — Für die Verss. wurde reinstes $BaCO_3$ (1 Mol.) mit Zuckerkohle (3 Atome), fein pulverisiert und innig gemischt, der Einw. von N ausgesetzt; bei weiteren Versuchsreihen gab man zu dem Gemisch 2, 5, 10, 15, 20 und 30% $BaCl_2$ hinzu. Die Gemenge wurden zu 5—6 g in Schiffchen aus unglasiertem Porzellan einige Stdn. bei 120—130° getrocknet u. dann in einem, im elektrischen Röhrenofen befindlichen, glasierten Porzellanrohr erhitzt, und zwar 1 Std. lang auf Temperaturen zwischen 900 und 1200°, wobei die Temperatur innerhalb 50 bzw. innerhalb 10° konstant gehalten wurde. Zur Messung diente ein an der Außenseite des Porzellanrohrs befestigtes Platin-Platinrhodiumelement mit Galvanometer. Der N-Strom wurde möglichst gleichmäßig reguliert. — Den Gehalt an Bariumcyanid und -cyanamid bestimmte man nach den früher angegebenen Methoden.

Die erhaltenen Werte (Temperaturschwankung innerhalb 50 Graden) zeigten bei Parallelverss. Abweichungen, welche zuweilen mehr als 10% betrug; doch bieten die Beobachtungen im allgemeinen das gleiche Bild wie eine zweite Versuchsreihe, bei der die Temperatur nur innerhalb 10 Graden schwankte, u. die bessere Zahlen gab. Die auch hier noch vorhandenen Abweichungen erklären sich daraus, daß die Rk. von einem Sintern der M. begleitet ist, wobei leicht gewisse Partien der Einw. des N entzogen werden. — Die Ergebnisse stellen Vff. in 2 Tabellen zusammen, aus denen zu entnehmen ist, daß Zusätze von (mehr als 2%) $BaCl_2$, die Absorptions-temperatur für N herabsetzen. Bei den für das bloße Carbonat-Kohlegemisch günstigen Temperaturen läßt Chloridzusatz eine den quantitativen Verlauf verbessernde Wrkg. nicht erkennen. Die Ausbeute von Cyanid ist bei den chloridhaltigen Gemischen entweder annähernd die gleiche wie bei zusatzfreiem Material oder geringer (letzteres namentlich bei hohen Zusätzen). Die Ausbeute an Cyanamidsalz erscheint durch Chloridzusätze durchgehends verringert; sie steigt, wenn die Menge des Chlorids vermindert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 28—32. 18/1. 1908. [12/12. 1907.]. Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) JOST.

G. Urbain, *Über die Natur einiger phosphoreszierender Elemente und Metalelemente von Sir W. Crookes*. Nach den Beobachtungen des Vfs. bedarf es zur Erklärung der Phosphoreszenzschwankungen keineswegs der Annahme, daß die phosphoreszierenden seltenen Erden Gemische von Elementen seien. Durch Frak-

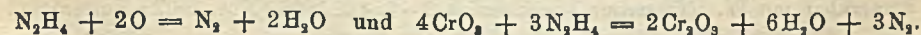
tionieren werden derartige Bestandteile, z. B. Ionium u. Incognitum, nicht getrennt, denn es genügt, Terbium und Gadolinium in verschiedenem Mengenverhältnis zu mischen, um die entsprechenden Banden dieser höchst problematischen Bestandteile erscheinen oder verschwinden zu lassen. Die Phosphoreszenzspektren schwanken mit der chemischen Zus. der Gemische, durch welche sie ausgesandt werden, wie dies, wenn auch in weniger starkem Maße, auch bei den anderen Arten von Emissionsspektren der Fall ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1335—37. [23/12.* 1907.] DÜSTERBEHN.)

Paul Nicolardot, *Über ein neues Chromsulfat*. Wird eine 10%ig. wss. Lsg. von violetter Chromsulfat zum Sieden erhitzt und sodann bei Wasserbadtemperatur mit BaCO_3 behandelt, so läßt sich nur der sechste Teil der H_2SO_4 absättigen. Man filtriert und stellt das Filtrat in einer Krystallisationsschale bei Seite. Mit der Zeit scheidet die Fl. einen nicht krystallisierbaren Firnis ab, der, über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, der Zus. $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_{3,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}$ entspricht. Dieses neue Chromsulfat ist in W. zll. mit geringer Wärmeentw.; die Lsg. reagiert weder mit BaCl_2 , noch mit Natriumphosphat. Der Geschmack der Lsg. ist von demjenigen der Chromsulfate völlig verschieden. Die konz. wss. Lsgg. werden durch A. und Aceton, in denen das neue Sulfat unl. ist, gefällt. Die möglichst rasch bereiteten wss. Lsgg. reagieren schwach sauer, ihre Farbe ist schön grün u. nimmt erst nach mehreren Tagen einen purpurfarbenen Schimmer an.

Versetzt man die wss. Lsg. des Sulfats mit einer zur Neutralisation der H_2SO_4 gerade ausreichenden Menge Kali- oder Natronlauge, so entsteht nicht sofort, sondern manchmal erst nach einer Stunde ein Nd. Gibt man zur Lsg. das Alkali dagegen halb-molekülweise, so bildet sich ein Nd., der weder durch 2, noch durch 3 Mol. H_2SO_4 wieder völlig in Lsg. gebracht wird. Nach einem Zusatz von 1,5 Mol. H_2SO_4 ist die Wärmeentw. beendet; am Boden des Gefäßes hat sich alsdann ein klebriger, in W. fast unl. Nd. angesammelt, in welchem ein anderes grünes Chromsulfat von konstanter Zus. vorliegt. Nach u. nach löst sich dieses Sulfat teilweise wieder auf. Das Verhältnis von H_2SO_4 u. Cr_2O_3 in diesem Sulfat ist 1:1.

Beim Zusatz von Kali- oder Natronlauge zu dem neuen grünen Sulfat wird durch die Zusatz 4 Halb-moleküle Alkali bedeutend mehr Wärme entwickelt, als beim Sättigen des violetten Sulfats in der gleichen Weise. Die H_2SO_4 ist aber in dem neuen Sulfat keineswegs weniger fest an das Cr_2O_3 gebunden, wie im violetten Sulfat, vielmehr rührt die Wärmeentw. von einer Anzahl sehr komplexer Umwandlungen her. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1338—40. [23/12.* 1907.] DÜSTERB.)

Karl Seubert und J. Carstens, *Zur Kenntnis der Chromsäure als Oxydationsmittel*. II. (I. Mitteilung Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 53; C. 1906. II. 1106.) Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit der Ordnung der Rk. zwischen *Chromsäure und Hydrazin*. Die Reduktionswrkg. des Hydrazins läßt sich nach der einfachsten Annahme folgendermaßen formulieren:



Es war aber auch möglich, daß ein Teil des Stickstoffs als NH_3 frei wurde. Der Vers. entschied zugunsten der einfacheren Annahme. Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden $\frac{1}{130}$ -molare Lsgg. im Verhältnis der obigen Reaktionsgleichung hergestellt: je 3,337 g CrO_3 , 2,626 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, 1,823 g HCl im l. Der Fortgang der Rk. wurde dadurch bestimmt, daß das auf Zusatz von $\text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4$ zu einer abgemessenen Reaktionsmenge in Freiheit gesetzte J mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert wurde. Sowohl ein Überschuß an CrO_3 , als an Hydrazin beschleunigten die Reaktionsgeschwindigkeit, letzteres stärker, wie das auch bei der Rk. zwischen

CrO_3 und HJ beobachtet worden ist. Eine Steigerung an indifferenten S . wirkt ebenfalls beschleunigend. Auf 0,3337 g CrO_3 würden beispielsweise nur 0,525 g Hydrazinchlorhydrat erforderlich sein, um bei einem Zusatz von 11,7 g 25%ig. HCl bei 20° die Rk. zu Ende zu führen. Aus den Resultaten folgt, daß es sich um eine Rk. zweiter Ordnung handelt. Die Salzsäure wirkt als indifferente S . stets proportional der Konzentration beschleunigend. Man erhält also die Geschwindigkeitsgleichung: $\text{vel.} = (a + b[\text{H}'])[\text{Cr}_2\text{O}_7''][\text{N}_2\text{H}_5']$.

Diskussion des Ergebnisses. Dieses läßt sich mit der obigen Formulierung nicht vereinigen, ebenso auch nicht die Annahme einer Reduktion von $\text{Cr}(\text{OH})_6$ zu $\text{Cr}(\text{OH})_5 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$. Am einfachsten wird der Forderung der Verss. genügt, wenn man in der CrO_3 -Lsg. freie Dichromsäure oder deren Ion Cr_2O_7 , als erstes Reduktionsprod. CrO_3 annimmt und voraussetzt, daß die Oxydation des Hydrazins zu den Endprod. freier N und W . führt. Die Gleichung lautet dann: $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{N}_2\text{H}_4 = 2\text{CrO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ oder in Ionenform: $\text{Cr}_2\text{O}_7'' + \text{N}_2\text{H}_5' = 2\text{CrO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}'$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 357–64. 18/1. 1908. [12/11. 1907.] Hannover. Anorgan.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

MEUSSER.

W. Van Rijn, *Über die Einwirkung von fein verteilten Metallen auf Wasser*. Die Arbeit BIRNIES (Chemisch Weekblad 4. 291; C. 1907. I. 1771) hat Vf. zur Unters. von Eisen, Aluminium, Zink, Magnesium, Nickel, Kupfer und Blei in fein verteiltem Zustand auf ihr Verhalten gegen W . veranlaßt. Blumendraht aus Fe reagierte beim Kochen mit W . erst, wenn er ein paar Tage feucht der Luft ausgesetzt worden war. Gewöhnliches Fe -Pulver reagierte stärker, noch stärker Ferromagnetit und am stärksten pyrophores Fe . Die Ggw. von oxydiertem Fe förderte immer die Rk. Ni , durch Reduktion des Oxalats in einem starken H_2 -Strom erhalten, war nicht pyrophor, Pb aber zeigte geringe Temperaturerhöhung an der Luft. Pyrophores Pb wurde durch Reduktion von Pb -Tartrat bei möglichst niedriger Temperatur erhalten. Cu in fein verteiltem Zustand wurde durch Reduktion von CuO im H_2 -Strom erhalten. Das verwendete Mg -, Al - u. Zn -Pulver stammte von E. MERCK-Darmstadt. Al reagiert nur mit W ., wenn etwas Hg zugegen ist, wie Vf. glaubt, weil ein galvanisches Element entsteht. Für diese Erklärung spricht die Tatsache, daß auch die Rk. von W . mit Fe , das doch kein Amalgam bildet, durch Hg sehr beschleunigt wird. Feines Zinkpulver entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur bemerkbare Mengen H aus W . Zusatz von Hg gab hier keine Beschleunigung der Rk. Mg lieferte schon als Blech bei gewöhnlicher Temperatur mit W . Gasentw., die sehr kräftig wurde, wenn man es in Pulverform und bei 100° wirken ließ. Hg beschleunigte hier die Rk. in noch stärkerem Maße als bei Al .

Ni in fein verteiltem Zustand entwickelte aus reinem W . unter keinen Umständen W ., wohl aber, wenn es in verd. HCl oder H_2SO_4 gebracht wurde. Hg war ohne Einfluß auf die Rk. Auch fein verteiltes Cu und Pb reagierten nicht bemerkbar mit W . (Chemisch Weekblad 5. 1–5. 4/1. 1908. [Nov. 1907.] Rotterdam.)

LEIMBACH.

G. Malfitano u. L. Michel, *Über die Hydrolyse des Ferrichlorids*. — II. Rolle des Chlorwasserstoffs. Aus Leitfähigkeitsmessungen der Lsgg. von FeCl_3 mit wachsenden Mengen HCl schließen Vf., daß die Hypothese, die Konstitution des auf Kosten der Hydrolysenprodukte gebildeten Kolloids sei die komplexer Ionen, am besten die Erscheinungen erkläre. Da nämlich eine hydrolysierte FeCl_2 -Lsg. besser leitet, als eine solche mit HCl versetzte, so kann die Erhöhung der Leitfähigkeit während der Hydrolyse nicht aus der B. des HCl erklärt werden. Es entstehen durch Hydrolyse verschiedene Prodd., deren zuerst entstehende durch

HCl leicht wieder in FeCl_2 zurückverwandelt werden, während die Wrkg. der HCl auf die später entstehenden komplizierter ist und diese widerstandsfähiger macht. Es zeigt sich, daß der Zusatz derselben Menge HCl zu einer gleich konz. FeCl_2 -Lsg. während verschiedener Stadien der Hydrolyse der letzteren die Leitfähigkeit in ganz verschiedener Weise beeinflußt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1275—77. [16/12. 1907*].) LÖB.

I. Bellucci u. P. de Cesaris, *Über die Roussinschen Salze*. V. Mitteilung. (Vgl. BELLUCCI u. CARNEVALI S. 213). Nachdem festgestellt war, daß den *Nitrosulfuren* der ersten Reihe die einfache allgemeine Formel $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_8]\text{R}'$ zukommt, suchten Vf. noch zu ermitteln, ob vielleicht 1 oder 2 freie H in diesen Verb. anzunehmen wären. Mehrmals umkristallisiertes *Nitrosulfürkalium*, $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_8\text{K}$, H_2O wurde unter geeigneten Bedingungen mit KMnO_4 titriert, wobei die der angenommenen Formel entsprechenden theoretischen Zahlen erhalten wurden. Schon frühere Verss. haben gezeigt, daß die Nitrosulfüre gegen energische Reduktionsmittel (Hydrazin und Hydroxylamin) sehr beständig sind. Ebenso wenig wurde eine sd. wss. Lsg. von $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_8\text{K}$, H_2O angegriffen, durch die etwa eine Stunde ein H_2S - oder SO_2 -Strom durchgeleitet wurde, oder die mit Natriumhydrosulfid, Formalin oder dgl. behandelt wurde. Beim Erhitzen einer bestimmten Menge von $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_8\text{K}$, H_2O mit genügend konz. HCl in einer CO_2 -Atmosphäre ging fast das ganze Nitrosulfür bereits nach 10 Minuten langem Kochen unter reichlicher H_2S -Entw. in Lsg. mit der charakteristischen Grünfärbung der Ferrosalze, die auf Zusatz von etwas HNO_3 die Gelbfärbung der Ferrisalze annahm. [Das *Nitrosulfür* der zweiten Reihe $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SK}$ verhält sich analog.] Nur eine ganz geringe Menge (etwas über 1%) Schwefel ließ sich in dem so behandelten Nitrosulfür $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_8\text{K}$, H_2O (Gesamtgehalt an S 16,37%) nachweisen. Zum Vergleich wurden in derselben Weise die beiden *Sulfosalze* von SCHNEIDER (POGG. Ann. 136. 460) Fe_2S_3 , K_2S und 2FeS , K_2S behandelt, wobei das erstere noch $\frac{1}{8}$ des Gesamtschwefels aufwies, das letztere dagegen, vom FeS sich ableitend, nur eine ganz geringe Menge S enthielt. Die Nitrosulfüre dürften daher, entsprechend ihrer Beständigkeit gegen Reduktionsmittel und ihrer Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel, ihr Eisen, wenn auch nicht vollständig, so doch zum größten Teil im Ferrozustande enthalten. Die 3 S-Atome im Molekül $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_8\text{R}'$ sind im Sulfürzustande enthalten, wahrscheinlich alle an Fe gebunden. Dafür spricht auch, daß aus diesen Nitrosulfuren Essigsäure im Gegensatz zur HCl (s. o.) keinen H_2S entwickelt. Die Nitrosulfüre der zweiten Reihe $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SK}]_2$, bei denen nach PAWEL u. K. A. HOFMANN die Basis direkt an den Schwefel gebunden ist, gehen dagegen mit Essigsäure reichliche H_2S -Entw., und ebenso verhalten sich auch zum Teil die beiden Sulfosalze Fe_2S_3 , K_2S u. 2FeS , K_2S . In einer Anmerkung weisen Vf. noch darauf hin, daß auch das *Bleiheptanitrosulfür* mit w. verd. HCl (1 : 5) in einer inerten Atmosphäre alles Blei in Lsg. gehen läßt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 740—45. 1/12. 1907. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

B Szilard, *Über die kolloiden Hydroxyde des Thoriums, Zirkoniums und Uranyls*. (Cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1145; C. 1907. I. 613.) Vf. unterscheidet Kolloide ohne u. mit Elektrolyte. Zur Darst. des *kolloiden elektrolytfreien Thoriumhydrates* (Lsg. milchigt), und des *kolloiden elektrolytfreien Zirkoniumhydrats* (Lsg. weiß, milchigt, prächtig opaleszierend) fällt man Th-, bezw. Zr-Salzlsgg. mit NH_3 im Überschuß (bei Th h.) und wäscht mehrere (3—6) Tage durch Dekantieren (zuletzt muß Nd. u. Fl. durch Zentrifugieren getrennt werden) mit CO_2 -freiem Wasser, bis der Nd. sich als Kolloid löst, und NH_3 nicht mehr (Versetzen mit NaOH, Prüfung des Destillats mit NESSLERS Reagens) nachweisbar ist. Die kolloiden Lsgg.

sind sehr stabil, lassen sich gut filtrieren; werden durch Elektrolyte, durch die CO₂ der Luft gefällt. Nach Vf. ist das gefällte Hydrat von Anfang an kolloid und nur wegen des Elektrolytgehalts unl.

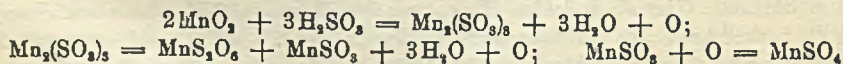
Die *elektrolythaltigen kolloiden Thoriumhydrate* (cf. ARTHUR MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2857; C. 1906. II. 1387) zersetzen sich durch kleine Mengen Elektrolyte oder schwache SS. nicht, verändern sich weder durch Wärme, noch durch Licht, sind reversibel, d. h. lösen sich nach dem Eintrocknen wieder. — *Kolloides elektrolythaltiges Uranylhydrat*: Man setzt die Mischung einer Uranylacetatlg. mit Ä. dem Licht aus, wäscht den ausfallenden veilchenblauen Körper auf dem Papierfilter, bis er gelblich geworden; die Suspension dieses Präparates fügt man zu einer h. verd. Uranylnitratlg., solange sich das Hydrat leicht löst. Die (orange gelbe) Lsg. ist sehr stabil. Fügt man die Suspension im Überschuß zu, so koagulierte die Lsg., und der Nd. löst sich nicht mehr, weder durch Zusatz des Elektrolyten, noch durch Wärme. (Journ. de Chim. physique 5. 488—94. 30/11. [März.] 1907. Paris.)
GROSCHUFF.

B. Szilard, *Wirkung von Thoriumnitrat und Uranyl nitrat auf Albumine* (siehe vorsteh. Ref.). Die Nitrate (und andere Salze) des Th u. Uranyls haben die Eigenschaft, nicht nur die Hydrate dieser Erden, sondern fast alle Körper, die mit W. ihr Volumen vermehren, zu peptonisieren.

Gibt man Eiweiß, durch Erwärmen koagulierte, gewaschen, mit h. W. zerrieben, in kleinen Portionen zu einer kochenden 2%igen Thorium- oder Uranyl nitratlg., so quillt nach anfänglicher Volumenverminderung das Albumin auf u. beginnt sich zu lösen, während die Lsg. schäumt. Fährt man fort, Albumin einzutragen, bis sich nichts mehr löst, und ersetzt man das verdampfende W. durch die Nitratlg., statt durch W., so erhält man sehr konz. Albuminlsgg. Die Lsgg. (bei Th farblos, oft ein wenig opaleszierend, bei Uranyl gelblich u. klar) schäumen beim Bewegen und enthalten das Albumin vermutlich als *Albumose* oder vielleicht als *Pepton*. Die mit Th bereitete Lsg. gibt weder die Rk. des Th, noch die des Albumins. Die Trockenrückstände sind amorph. Andere koagulierte Albumine (auch *Kreatin*) verhalten sich ähnlich. — Einige Arten von Bakterien und Schimmelpilzen wachsen in den mit Thoriumnitrat erhaltenen Lsgg. weiter. — Eine an Kolloid (organisch oder anorganisch) gesättigte Salzlsg. vermag andere Kolloide nicht mehr zu peptonisieren. (Journ. de Chim. physique 5. 495—96. 30/11. [Juli.] 1907. Paris.) GROSCHUFF.

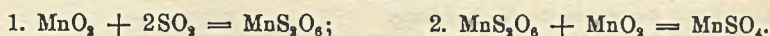
L. Marino, *Über die Existenz einer neuen Art von Dioxyden*. (I. Mitteilung.) Die vom Vf. mitgeteilten Verss. scheinen die Entwicklungen von LUTHER (LUTHER, SCHLOW, Ztschr. f. physik. Ch. 46. 810; LUTHER, RUTTER, Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 23; C. 1904. I. 852; 1907. II. 376) und die Beobachtungen von MANCHOT u. KRAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3512; C. 1906. II. 1709) insoweit zu bestätigen, als sie die Existenz eines neuen Typus von Dioxyden erweisen.

1. Einwirkung von schwefliger Säure auf Mangandioxyd. Die Verss. des Vf. zeigen, daß die von J. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3606; C. 1901. II. 1328) gegebene Interpretation:



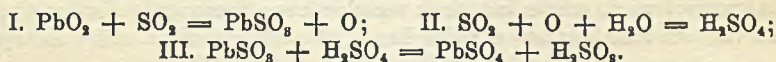
nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, denn die Menge des gebildeten Mangansulfits ist minimal im Verhältnis zum Dithionat, und ebenso ist das Verhältnis Dithionat zu Sulfat nicht 1 : 1, so daß die B. der Schwefelsäure anderen Ursachen zugeschrieben werden muß. Das *Mangandithionat* ist als Hauptprod. der Rk. zu betrachten, d. h. MnO₂ und SO₂ addieren sich unter B. des Dithionats. — Beim Zusammenwirken von MnO₂, SO₂ und MnS₂O₆ beobachtet man folgendes:

1. MnO_2 wirkt nicht oxydierend auf das Dithionat; es bildet sich nach 20 Stdn. keine Spur H_2SO_4 . 2. Ganz trockenes MnO_2 oxydiert SO_2 schnell; ist es feucht u. frisch dargestellt, so erfolgt die Oxydation augenblicklich. 3. Auf ein Gemisch von MnO_2 und MnS_2O_6 wirken schon Spuren von SO_2 unter B. von Sulfat ein. — Die sich abspielenden Rkk. sind also folgende:



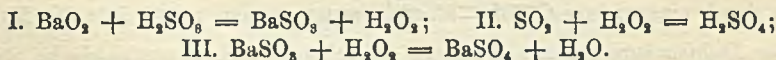
Sie genügen vollständig den Bedingungen für Vorgänge chemischer Induktion (LUTHER, SCHILOW); der Akzor ist ein Oxydationsmittel (MnO_2), der Induktor (SO_2) und der Acceptor (MnS_2O_6) sind Reduktionsmittel, und erheblich beeinflußt wird das Mengenverhältnis $\text{MnS}_2\text{O}_6 : \text{MnSO}_4$ nur durch die Faktoren, die imstande sind, den Induktionsfaktor $\frac{n\text{FMnS}_2\text{O}_6}{n\text{FSO}_2}$ zu ändern.

2. Reaktion zwischen Bleidioxid und schwefliger Säure. Ganz anders als MnO_2 reagiert PbO_2 , nämlich unter B. von Sulfit ohne B. von Dithionat; die Rk. muß sich in den 3 Stufen abspielen:



Es läßt sich experimentell beweisen, daß tatsächlich 1 Atom O frei wird, das SO_2 zu SO_3 oxydiert, indem man die Rk. bei Ggw. von Natrium- oder Ammoniumdisulfit ausführt. Infolge der Unlöslichkeit des PbSO_3 reagiert die sich bildende H_2SO_4 mit dem Disulfit unter B. von Na_2SO_4 , resp. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, u. man erhält Bleisulfit u. nur Spuren des Sulfats. Dadurch ist die Reihenfolge der verschiedenen Stufen der Rk. festgelegt. Die B. von Alkalidoppelsulfiten erscheint ausgeschlossen. *Bleisulfit* wird bei Ggw. von H_2SO_4 durch KMnO_4 quantitativ oxydiert.

3. Reaktionen zwischen den wahren Peroxyden und schwefliger Säure. Man kann die Reaktionsphasen bei *Bariumperoxydhydrat* (oder auch *Calciumperoxydhydrat*, $\text{CaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$) folgendermaßen formulieren:



Der Vers. zeigt, daß den beiden O-Atomen die gleiche Funktion in bezug auf die Absättigung der Valenzen des elektropositiven Metalls zukommt, und daß sie gegenseitig miteinander verkettet sind, da sie mit einem Reduktionsmittel, wie der SO_2 , in erster Phase gleichzeitig reagieren.

4. Reaktionen zwischen den Sesquioxyden des Eisens, Kobalts, Nickels und schwefliger Säure. Wenn man SO_2 auf die in W. suspendierten Sesquioxyde des Fe, Co oder Ni bis zur vollständigen Sättigung einwirken läßt, dann das Metall mit Barytwasser und den Überschuß des letzteren mit CO_2 ausfällt, so gibt die Lsg. nach dem Eindampfen eine gute Ausbeute von Bariumdithionat.

5. Betrachtungen über die Konstitution der Dioxyde und der Sulfiten. Nach dem Verhalten zu SO_2 sind die O-Atome im PbO_2 in anderer Weise gebunden als im MnO_2 . Beide geben mit HCl Verbb. einer höheren Form als MX_3 , daher muß der O an das Metall mit mehr als 2 Valenzen gebunden sein. Bei der Reduktion mit SO_2 vermindern Mn wie Pb in demselben Maße ihre Valenz ($\text{MX}_4 \rightarrow \text{MX}_3$), während der S der schwefligen S. während der Oxydation sechswertig bleibt. Der einzige wesentliche Unterschied ist der, im Falle des MnO_2 handelt es sich um eine Art von Kondensation, ohne daß O frei wird, während beim PbO_2 quantitativ ein Atom O entbunden wird. PbO_2 gibt mit SS. kein H_2O_2 , entsprechend ist auch das Verhalten zu SO_2 ; denn in allen Fällen, in denen H_2O_2

gebildet wird, wie bei den wahren Peroxyden, ist das Endprod. der Rk. mit SO_2 Sulfat mit Spuren von Sulfid, nicht aber umgekehrt, wie es beim PbO_2 tatsächlich der Fall ist. Das scheint eine ganz allgemein gültige Regel, da sich selenige S. u. wahrscheinlich auch tellurige S. ebenso verhält. Aus *Bleidioxyd* und SeO_2 erhält man nämlich Selenit + O, *Mangandioxyd* addiert einfach SeO_2 u. ergibt eine vom Manganoselenit verschiedene Verbindung.

Als Endresultat erhält man also für MnO_2 (A), PbO_2 (B) und BaO_2 (C) (gleicherweise für selenige Säure) (A) $\text{S}_2\text{O}_6''$, (B) SO_3'' , (C) SO_4'' . Bei (A) und (B) muß das Metall vierwertig sein, bei (A) müssen die beiden O-Atome mit allen ihren Valenzen an das Metall gebunden sein, da sie leicht eine additionelle Verb. geben, bei (C) müssen die beiden O-Atome untereinander in Verb. stehen, da sie H_2O_2 bilden; es

kommen für (B) nur zwei neue Gruppierungen in Betracht: (B₁) $\text{Me} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$; oder:

$\text{Me} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ (B₂), wenn man den O als 2- oder 4-wertig annimmt. Die Leichtigkeit, mit der 1 Atom frei wird, würde mit einer verschiedenen Bindung der beiden O-Atome, also mit (B₁) im Einklang stehen; die Reduktion erfolgte dann unter Aufspaltung

der labilen Bindungen nach: $\text{Me} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} + \text{RO}_2 = \text{Me} \begin{array}{l} \diagup \text{RO}_2 \\ \diagdown \end{array} + \text{O}$. Daß das ent-

stehende *Bleisulfid* tatsächlich asymmetrisch konstituiert ist, zeigt die *Einw.* äquimolekularer Mengen von *Dimethylsulfat*; beim Kochen in Ggw. von etwas A. bildet sich sowohl aus PbSO_4 aus $\text{PbO}_2 + \text{SO}_2$, wie auch aus dem durch doppelte Umsetzung gewonnenen Sulfid *Bleimethylsulfonat*. Weiter muß man annehmen, daß auch in den *Sesquioxyden* von Fe, Co und Ni und wahrscheinlich auch in den anderen Sesquioxyden eine Gruppe >MeO , präexistiert, die zur B. von Dithionsäure befähigt ist, daß also die Konstitutionsformel $\text{O}=\text{Me}-\text{Me} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ in derartigen

Fällen durch eine andere $\text{O}=\text{Me}-\text{Me} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ ersetzt werden muß. Für die *Konstitution der Dithionsäure* ergibt sich, wenn die schweflige S. unsymmetrische Struktur hat, und das Mangandithionat als Additionsprod. von 2 Mol. SO_2 mit 1 Mol. MnO_2 ,

anzusehen ist, das Mangandithionat also durch eine Kette: $\text{Mn} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{O}-\text{SO}_2$, entsteht, in welcher das 2. O-Atom mit dem zweiten Mol. SO_2 reagiert hat, eine sich von

sechswertigem S ableitende Formel: $\text{Mn} \begin{array}{l} \text{VI} \\ \diagup \text{O}-\text{SO}_2 \\ \diagdown \text{O}-\text{SO}_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} \text{VI} \\ \text{HO}-\text{SO}_2 \\ \text{HO}-\text{SO}_2 \end{array}$. (Ztschr. f. anorg.

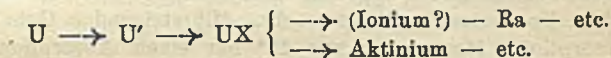
Ch. 56. 233—45. 14/12. [19/7.] 1907. Florenz. Lab. di Chim. Farmac. del R. Ist. di Studi Superiori.) BLOCH.

Herbert N. Mc Coy und W. H. Ross, *Die spezifische Radioaktivität von Uranium*. Die Messungen MC COYS (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 391; C. 1905. I. 1456) werden unter Vermeidung einiger Fehlerquellen der früheren Versuche (namentlich auch unter Verwendung einer größeren Ionisationskammer) wiederholt. Als Einheit der Aktivität wird wie früher die einer Schicht von 0,025 g U_3O_8 pro cem benutzt. Die spezifische Aktivität von Uranium in reinen Uraniumverb. wird zu 796 bestimmt (früherer Wert 790); die spezifische Aktivität von Uranium in thoriumfreien Mineralien zu 3616 (früherer Wert 3280). Dabei wird für den Betrag von Emanation, der beim Pulvern der Mineralien spontan abgegeben wird, eine entsprechende experimentell ermittelte Korrektur angebracht. Für gleichen Uran-

gehalt sind also Uraniumminerale 4,54 mal so aktiv als reine Uraniumverb. — Weitere Verss. zeigen, daß die Aktivität von *Radium* (ohne seine Prodd.) in Uraniummineralien 0,53 der Aktivität der damit im Gleichgewicht befindlichen Uraniummenge beträgt. Daraus läßt sich berechnen, daß von der gesamten Aktivität eines Minerals 54% der Aktivität von *Emanation* + *Radium A* + *Radium B* + *Radium C* entsprehen, und diese Berechnung wird experimentell bestätigt.

Vff. bestimmen ferner den Maximalbereich der α -Strahlen von Uranium in Luft zu ungefähr 3,4 cm. Nach BOLTWOOD soll der Bereich proportional sein der Aktivität und daher, da der Bereich für Radium 3,50 cm ist, für Uranium $3,50/0,53 = 6,65$ cm betragen. Die große Diskrepanz zwischen diesem und dem experimentell bestimmten Wert versuchen die Vff. zu erklären, indem sie annehmen, daß zwischen U und UX ein bisher unbekanntes *Element U'* von sehr kurzer Lebensdauer besteht, das α -Strahlen mit einem Bereich von $6,65 - 3,4 = 3,25$ cm ausstrahlt.

Nach den obigen Messungen ist die Aktivität eines Uraniumminerals fast ausschließlich durch das darin enthaltene Radium und Uranium (und deren Prodd.) erklärt. Es kann also nur ein sehr kleiner Betrag dieser Aktivität dem *Aktinium* zu verdanken sein. Andererseits ist neuerdings nachgewiesen worden, daß das Radium aus Uranium nicht auf dem Weg über Aktinium entsteht. Um beide Tatsachen und das V. von Aktinium neben Uranium zu erklären, schlagen die Vff. die Hypothese vor, daß *Uranium X* zweierlei verschiedene Umwandlungen zu gleicher Zeit erleidet: die eine schnellere Desintegration führt zur Radiumreihe, die andere sehr viel langsamere zur Aktiniumreihe, so daß sich folgendes Schema ergeben würde:



(Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1698—1709. Dezember [12/10.] 1907. Chicago. Kent Chem. Lab.)
BRILL.

Herbert N. Mc Coy u. W. H. Ross, *Die spezifische Radioaktivität von Thorium und die Änderung der Aktivität des Thoriums mit der chemischen Behandlung und mit der Zeit*. Indem von der gesamten Aktivität von Thoriummineralien die dem Uraniumgehalt derselben entsprechende Aktivität abgezogen wurde, haben die Vff. früher (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 21. 433; C. 1906. II. 214) die spezifische Aktivität des *Thoriums* pro g in Mineralien zu 953 bestimmt. Als Einheit diente dabei eine dicke Schicht von U_3O_8 (cf. auch vorst. Ref.). Diese Messungen werden nunmehr wiederholt, indem einige Fehlerquellen vermieden werden und namentlich dafür gesorgt wird, daß die Distanz zwischen dem Präparat und der Elektrode 8,5 cm, also größer als die Bereiche aller α -Strahlen ist. Der neue Wert ist 1009. Die früher beschriebene Abnahme der Aktivität von Thoriumpräparaten mit der Zeit ist durch die seither erfolgte Entdeckung des *Mesothoriums* durch HAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1462; C. 1907. I. 1389) erklärt worden. Offenbar wird das Mesothorium durch chemische Behandlung leicht vom Thorium abgeschieden, und das verbleibende Radiothorium zerfällt mit der Zeit, so daß die Aktivität des verbleibenden Präparats abnimmt. Ist (etwa bei der Darst. von Thoriumoxyd aus Mineralien) alles Mesothorium abgetrennt worden, so wird der Abfall der Aktivität des schließlichen Thoriumoxydpräparats nur bis zu einem genau definierten Minimum erfolgen. Aus diesem Minimum läßt sich, wenn die Zerfallsperiode des Radiothoriums mit BLANC zu 737 Tagen angenommen wird, und wenn ferner die Aktivität des Thoriums und die seiner Prodd. bekannt ist, die Lebensdauer des Mesothoriums berechnen. Nach neueren Messungen ist die spezifische Aktivität von

Thoriumdioxyd allein 105, die der Prodd. desselben allein 837. Man erhält so für die mittlere Lebensdauer des Mesothoriums 5,5 Jahre.

Zahlreiche Verss. der Vf., das *Radiothorium* durch fortgesetzte fraktionierte Fällungen mit Oxalsäure, Natriumthiosulfat, Kaliumchromat, Bariumoxalat oder Ammoniak vom Thorium zu trennen, bleiben vollkommen erfolglos, so daß sie annehmen, daß es durch rein chemische Methoden direkt gar nicht möglich ist, diese beiden Elemente zu trennen, und daß die Darst. von Radiothorium aus Thorianit durch RAMSAY u. HAHN nur dadurch indirekt gelungen ist, daß diese Forscher das Mesothorium, das bei seinem Zerfall spontan Radiothorium bildet, quantitativ von Thorium abgetrennt haben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1709—18. Dez. [12/10.] 1907. Chicago. Kent. Chem. Lab.)

BRILL.

Martin Kofler, *Bestimmung des Absorptionskoeffizienten von Radiumemanation in Lösungen und Gemischen*. KW-stoffe haben für Ra-Emanation einen abnorm hohen Absorptionskoeffizienten, der bei Zimmertemperatur mit steigender Temperatur weit langsamer absinkt als für W. Der Vf. arbeitet nach einer Methode von R. HOFMANN (Physikal. Ztschr. 6. 337; C. 1905. II. 8) mit einem Zweikugellapp. Untersucht werden Lsgg. von *Bleinitrat, Sublimat, Silbernitrat, Zinksulfat, Kupfersulfat, Kaliumpermanganat, Eisensulfat, Chlornatrium und Salmiak*, bei 18° meist in mehreren Konzentrationen, an deren Stelle nur die D.D. angegeben werden. Der Absorptionskoeffizient sinkt mit steigender Konzentration. Möglicherweise sind die Absorptionskoeffizienten äquivalenter Lsgg. verschiedener Salze einander gleich. Für dest. W. von 18° wird α zu 0,270 gefunden. Auch für *Rohrzuckerlsgg.* nimmt der Absorptionskoeffizient mit steigendem Gehalt ab. Für *Alkoholuwassergemische* werden zahlreiche Konzentrationen untersucht. Mit steigendem Gehalt an Alkohol wächst die Absorption. Meerwasser von 18° hat einen Absorptionskoeffizienten von 0,165. (Physikal. Ztschr. 9. 6—8. [17/11.] 1907. 1/1. 1908. Innsbruck. Phys. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. Marckwald u. B. Keetman, *Notiz über das Ionium*. Vf. stießen bei ihren Unterss. über das Mengenverhältnis von Radium und Aktinium in den Uranerzen auf einen radioaktiven Bestandteil dieser Erze, der offenbar mit dem von BOLTWOOD (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4.] 24. 370; C. 1907. II. 1592) und von HAHN aufgefundenen Stoffe identisch ist. — Wenn man *Uranerze* in HNO_3 löst, die Nitrate in Sulfate verwandelt u. von den unl. Sulfaten abfiltriert, so fällt aus der Lsg. durch HF ein sehr stark aktiver Nd. (hauptsächlich Fluoride der Cer- u. Yttererden u. des Thoriums). Bringt man denselben durch H_2SO_4 in Lsg., so läßt sich durch Oxalsäure mit dem Thoriumoxalat fast die gesamte Aktivität abscheiden. Der Nd. zeigt die charakteristische Eigenschaft des *Ioniums*, daß seine α -Strahlung viel leichter absorbierbar ist, als die des Poloniums; ein Al-Blättchen von ca. 0,007 mm absorbiert mehr als $\frac{2}{3}$ (bei Polonium nur $\frac{1}{2}$). — Die ionisierende Wrkg. im Vergleich zu derjenigen des aus der gleichen Erzmenge abgeschiedenen Radiums, ist etwa 7:10; nach BOLTWOOD 8:10. — Eine Emanation gibt der Körper nicht ab. Die Trennung vom Thorium ist bisher nicht gelungen. — Bei der Unters. des *Autunits* (Calciumuranphosphat) zeigte sich, daß dieses Mineral (10 g) frei von Pb ist. Diese Beobachtung ist von Bedeutung, weil man ja Pb als Endprodukt der radioaktiven Umwandlung des Urans vermutet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 49—50. 18/1. 1908. [23/12. 1907.] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

Prafulla Chandra Ray, *Die Doppelnitrite des Quecksilbers und der Alkalimetalle*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1907. II. 1394.) Es ist bereits früher (Journ. Chem. Soc. London 81. 645; C. 1902. II. 100) gezeigt worden, daß die

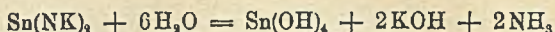
Umwandlung von Mercuronitrit in Mercurinitrit durch W. in Ggw. von Alkalinitriten eine vollständige ist. Arbeitet man so, daß man ein Gemisch von Mercuronitrit u. Alkalinitrit mit möglichst wenig W. zu einer Paste anreibt, dann allmählich mehr W. hinzufügt und schließlich filtriert, so erhält man beim Eindunsten des Filtrates krystallisierende *Mercurialkalinitrite*, von denen bereits einige bekannt sind (vgl. ROSENHEIM, OPPENHEIM, Ztschr. f. anorg. Ch. 28. 171; C. 1901. II. 1039). Es wurden folgende Salze erhalten: $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{KNO}_3$, $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 + 3\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 + 1\frac{1}{2}\text{NaNO}_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 + 4\text{LiNO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 + \text{LiNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. (Journ. Chem. Soc. London 91. 2031—33. Dez. 1907. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

Prafulla Chandra Rây, *Basische Silbermercuromercurinitrate und die isomorphe Ersetzung des einwertigen Quecksilbers durch Silber*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1907. II. 1394.) Die *basischen Silbermercuromercurinitrate* werden auch beim Zusammenreiben von Mercuronitrit und Silbernitrit in Ggw. von W. erhalten (vgl. vorst. Ref.). Der sprunghafte Wechsel in den Zuss. der einzelnen Fraktionen entspricht völlig dem Verhalten der Magnesiumkupfersulfate. Die hier beobachtete Isomorphie zwischen Silber- und Mercuroverb. weist auf die nahe Verwandtschaft zwischen Cupro-, Silber- und Mercuroverbb., während das Gold den beiden erstere nur entfernt ähnlich ist. Man sollte daher im periodischen System das Gold in der ersten Gruppe durch das einwertige Quecksilber ersetzen und es selbst hinter das Platin stellen. Es ist bemerkenswert, daß die untersuchten Salze basisch und wasserhaltig sind, was dafür spricht, daß das Quecksilber und nicht das Silber den bestimmenden Einfluß auf die Eigenschaften der Salze ausübt. (Journ. Chem. Soc. London 91. 2033—37. Dezember 1907. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

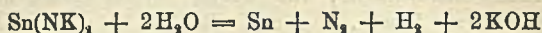
Paul Speier, *Über das metallische Cadmium*. Vf. gibt eine kurze Übersicht über Vork., Gewinnung, Eigenschaften, Legierungen, Anwendungen, Best., Produktion und Preis von Cadmiummetall. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 55 581—83. 30/11. 1907. Breslau.) BUSCH.

F. F. Fitzgerald, *Kaliumammonostannat*. Entsprechend wie das NH_3 -Analogon des Kaliumzinkats (vgl. FITZGERALD, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 657; C. 1907. II. 521), kann *Kaliumammonostannat* durch Einw. von überschüssigem Kaliumamid auf eine Lsg. von absolut wasserfreiem SnJ_4 in fl. NH_3 erhalten werden. Die Rk. verläuft nach der Gleichung: $\text{SnJ}_4 + 6\text{KNH}_2 = \text{Sn}(\text{NK})_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{KJ}$.

Kaliumammonostannat, $\text{Sn}(\text{NK})_2 \cdot 4\text{NH}_3 = (\text{NH}_2)_2 : \text{Sn} : (\text{NHK})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ oder $(\text{KHN})_2 : \text{Sn} : (\text{NHNH}_2)_2$ oder $\text{Sn}(\text{NH}_2)_4 \cdot 2\text{KNH}_2$, ist in fl. NH_3 wl., löst sich aber in einer Lsg. von NH_4J in fl. NH_3 . In wss. HCl löst es sich leicht unter starker Wärmeentw. Es ist nicht explosiv, zers. sich aber beim Erhitzen an der Luft energisch unter Flammerscheinung. Beim Erhitzen im Vakuum bleibt es bis 60° unverändert, oberhalb dieser Temperatur beginnt es, NH_3 abzuspalten. Wird es im Vakuum auf höchstens 145° erhitzt, bis kein NH_3 mehr entweicht, so werden 3 Mol. NH_3 abgespalten, und es hinterbleibt als ziegelrotes Pulver die *Verb.* $\text{Sn}(\text{NK})_2 \cdot \text{NH}_3$ oder $\text{HN} : \text{Sn} : (\text{NHK})_2$. Diese spaltet beim Erhitzen im Vakuum auf 175° noch $\frac{1}{2}$ Mol. NH_3 ab, bleibt aber dann unverändert. Auch durch mehrstündiges Erhitzen im Vakuum auf 316° konnte die *Verb.* nicht in das NH_3 -freie Salz übergeführt werden. Bringt man in eine Röhre, die das ziegelrote Pulver enthält, W. hinein, doch so, daß es das Pulver nicht direkt berührt, so entsteht eine weiße, in wss. HCl vollkommen l. Masse. Das Kaliumammonostannat wird demnach durch die Wasserdämpfe entsprechend der Gleichung:



zers. Kommt dagegen fl. W. mit der roten Substanz direkt in Berührung, so wird in lebhafter Rk. ein Metallspiegel gebildet u. Gas entwickelt. Ein Teil des Salzes wird demnach bei der Einw. von fl. W. entsprechend der Gleichung:



zers. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1693—98. Dez. [Sommer] 1907. California. Stanford Univ.)
ALEXANDER.

Heinrich Biltz u. Ludwig Gonder, *Über das Niobsulfid*. (1. Mitteilung.) Niobsulfid, aus H_2S und Niobchloriddampf oder aus Nioboxyd mit CS_2 -Dampf für sich oder verd. mit H_2S oder CO_2 hergestellt, gab ROSE Werte von 61,4—65,3, im Mittel 63,3% Nb u. 30,6—30,8% S. In neuerer Zeit hat sich die Formel Nb_2O_5 eingebürgert; dagegen spricht, daß das Sulfid nicht nur aus Nioboxyd u. Nioboxychlorid sich bildet, sondern auch aus dem O-freien gelben Niobpentachlorid, hiernach also O-frei sein muß. Die Vff. haben nun die ROSE'sche Arbeit mit reinsten Niobpräparaten nachgeprüft. Zur Darst. von Nioboxyd diente rohes Natriumniobat, wie es bei der technischen Tantalgewinnung durch Ausfällen der Ablaugen mit Na_2CO_3 erhalten wird; es enthält etwa 46% Nb_2O_5 , 36% Na_2O , 10% Fe_2O_3 , Spuren Wolframsäure, etwas Tantaloxyd u. mehrere Prozente W. Aus ihm wurde in drei Etappen *reines Nioboxyd* gewonnen. Zunächst wurde alles Fe, Na u. W durch Schmelzen mit KHSO_4 und H_2SO_4 entfernt, die so gewonnene Niobsäure wurde nach der Maignacmethode mittels reines HF von den Tantalbeimengungen getrennt u. reine Niobsäure schließlich durch Abrauchen des Kaliumnioboxyfluorids mit konz. H_2SO_4 , Verschmelzen mit KHSO_4 , Verkochen der Schmelze mit viel W. und oftmaliges Auswaschen unter Dekantieren mit h., HCl-haltigem W. gewonnen. Zur Befreiung von adsorbierter H_2SO_4 wurde sie im Verbrennungsofen geglüht, ein NH_3 -Strom darüber geleitet u. die in geringer Menge gebildeten Reduktionsprodd. durch kurzes Überleiten von O oxydiert. Zur Überführung in tiefschwarzes *Niobsulfid* wurde Nb_2O_5 im Verbrennungsofen auf hellste Rotglut erhitzt und trockener H_2S darüber geleitet, der in einer CS_2 enthaltenden Waschflasche (die in lauwarmem W. stand) mit CS_2 beladen war. Zur Niob-Best. wurde im Tiegel abgeröstet, zur S-Best. in einer Ente oder im Porzellanschiffchen im O-Strome geröstet, die Röstprodd. in Bromsalzsäure oxydiert. Als die Probe rein weiß geworden war, wurde unter Erhitzen NH_3 darüber geleitet, wobei die adsorbierte H_2SO_4 überging, zuletzt wurde im O-Strom weiß gebrannt. Die Werte für S waren im Mittel 37,1%, die sich mit denen für Nb zu 99,1—99,5% ergänzten. Die Präparate bestehen daher nur aus Nb u. S u. enthalten keine wesentlichen Mengen O. Der Befund wurde erbrätet durch vorsichtiges Chlorieren des Sulfides mit O-freiem Cl; dabei wurde rein gelbes, von weißem Oxychlorid freies, leicht flüchtiges NbCl_5 erhalten.

Eine annehmbare Formel für Niobsulfid läßt sich aus diesen neueren Analysen ebensowenig berechnen wie aus den älteren. Wahrscheinlich ist reines Niobsulfid überhaupt noch nicht hergestellt. Die bis jetzt gewonnenen Präparate sind als Gemische von einem noch unbekanntem Niobsulfide, etwa NbS_2 oder Nb_2S_5 , mit Nb oder einem niedrigeren Sulfide aufzufassen. Auf jeden Fall ist die Formel des *Nioboxysulfids* aus der Literatur zu streichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4963 bis 4972. 28/12. [4/12.] 1907. Kiel. Chem. Univ.-Lab.)
BLOCH.

Organische Chemie.

E. Paternò, *Über den Ursprung der Stereochemie*. In einem Aufsatz über die „Probleme der organischen Chemie“ (Rivista di Scienza S. 46) hat CIAMICIAN LE BEL und VAN'T HOFF genannt als diejenigen, die zuerst, unabhängig voneinander, 1874 die Idee von der räumlichen Verteilung der 4 Valenzen des Kohlenstoffatoms ausgesprochen haben. Demgegenüber betont Vf., daß er bereits 1869 in einer Arbeit über die Einw. von PCl_3 auf Chloral (Giornale di Scienze Naturali ed Economiche 5. 47) zur Erklärung der Isomerieverhältnisse eine *tetraedrische Gruppierung der Kohlenstoffvalenzen* empfohlen hat. Vf. hat bereits schon wiederholt auf diese Stelle in seiner Arbeit hingewiesen (vgl. Vf. und PERATONER, Gaz. chim. ital. 19. 580, Vf., Gaz. chim. ital. 23. I. 35, sowie kürzlich in der Sitzung der Società Chimica di Roma vom 23. Dezember 1906), auch haben BESRJEDEKA in seinem „historischen Rückblick auf die Entwicklung der Stereochemie“ (Odessa, 1893), BISCHOFF in seinem „Handbuch der Stereochemie“ (S. 16), sowie VAN'T HOFF selbst (vgl. z. B. die von MEYERHOFFER besorgte Neuauflage von Dix années dans l'histoire d'une théorie, Paris 1892, S. 3) anerkannt, daß die Idee der Erklärung der Isomerie im Raume mittels eines tetraedrischen Kohlenstoffatoms vom Vf. zuerst ausgesprochen worden sei. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 717—19. 1/12. 1907.)
ROTH-Cöthen.

Robert Tabor Lattey, *Flüssiges Triäthylamin*. Der Vergleich der Dampfdrucke und kritischen Konstanten des *Triäthylamins* mit denen des Hexans, Alkohols und W. führt zur Annahme, daß das Amin eine unimolekulare Fl. ist, die durch die Best. des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenspannung bestätigt wird. (Proceedings Chem. Soc. 23. 243. 16/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1971—73. Dezember 1907. Oxford. Trinity College.)
FRANZ.

Robert Tabor Lattey, *Die Dampfdrucke von Triäthylamin, 2,4,6-Trimethylpyridin und ihrer Mischungen mit Wasser*. (Vgl. MARSHALL, Journ. Chem. Soc. London 89. 1350; C. 1906. II. 1635.) Die *Gesamtdruckkurven der Mischungen von Triäthylamin oder 2,4,6-Trimethylpyridin mit Wasser* zeigen die nach der Theorie zu erwartenden Formen. Hieraus können die Partialdruckkurven nach der Gleichung von DUHEM-MARGULES berechnet werden. Beide Kurven zeigen ein Maximum, wenn die Zuss. des Dampfes und der Fl. gleich sind. Bei Temperaturen beschränkter Mischbarkeit der Komponenten beobachtet man Anzeichen eines zweiten Maximums auf der Seite des „unrealen“ Teiles der Kurven. (Proceedings Chem. Soc. 23. 243. 16/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1959—71. Dezember 1907. Oxford. Trinity College.)
FRANZ.

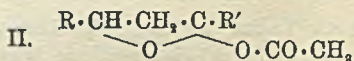
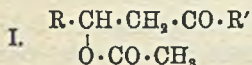
Louis Henry, *Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Allylamin*. NaNO_2 reagiert auf eine wss., in Ggw. von Methylorange sauer reagierende Lsg. von Allylaminchlorhydrat völlig normal unter ausschließlicher B. von Allylalkohol. Eine Umlagerung nach Art des Propylamins in den ungesättigten Alkohol $\text{CH}_2\text{:COH}\cdot\text{CH}_3$, bzw. in Aceton findet also nicht statt. Trimethylenamin liefert nach KISHNER (C. 1905. I. 1703) bei der gleichen Behandlung nicht den korrespondierenden Alkohol, sondern Allylalkohol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1247 bis 1249. [16/12.* 1907].)
DÜSTERBEHN.

William Jackson Pope und Charles Stanley Gibson, *Die Alkylverbindungen des Goldes*. (Vgl. POPE, PEACHEY, Proceedings Chem. Soc. 19. 290; 23. 86;

C. 1904. I. 353; 1907. II. 30.) *Diäthylgoldbromid*, $(C_2H_5)_2AuBr$, entsteht beim langsamen Zusatz von Äthylmagnesiumbromid (aus 5 g Magnesium) in 200 ccm Ä. zu einer Lsg. von 22 g Goldbromid in 150 ccm Ä. unter guter Kühlung und dauerndem Umrühren; man fügt dann Eis hinzu, läßt die Zimmertemperatur erreichen, macht essigsauer und extrahiert mit PAe.; aus dem PAe. krystallisieren farblose Nadeln, F. 58° (unter geringer Zers.), ll. in Bzl., PAe., Chlf., Ä., wl. in A., unl. in W.; ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; zerfällt bei ca. 70° explosionsartig; wird in Berührung mit W. durch Licht zers., ebenso scheidet sich Gold beim Erwärmen von Lsgg. ab, so daß es nur aus leichtflüchtigen Mitteln krystallisiert werden kann. — *Monoäthylgolddibromid*, $C_2H_5AuBr_2$, entsteht aus molekularen Mengen Diäthylgoldbromid und Brom in Chlf. bei gewöhnlicher Temperatur; rubinrote Prismen, wl. in organischen Mitteln und w. W., zers. sich beim Erhitzen allmählich, ohne zu schm. — Diäthylgoldbromid löst sich beim vorsichtigen Erwärmen mit verd. wss. NH_3 ; aus dieser Lsg. scheidet sich beim Eindunsten *Aminodiäthylgoldbromid*, $(C_2H_5)_2AuBr, NH_3$, aus, farblose Nadeln aus Bzl., welche sich bei ca. 60° zers., l. in Bzl., Aceton, Chlf., verd. NH_3 , verd. HCl. (Proceedings Chem. Soc. 23. 245. 16/11. 295. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 2061 bis 2066. Dezember 1907. Manchester. VICTORIA-Univ. Municipal School of Techn.)

FRANZ.

E. E. Blaise, *Synthesen mit Hilfe der gemischten Organometallverbindungen des Zinks. Konstitution der β -acetoxylierten Ketone*. Die Konstitution der durch Kondensation der β -acetoxylierten Fettsäurechloride mit den gemischten Organozinkverbb. entstehenden β -acetoxylierten Ketone (BLAISE u. MAIRE, C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 73; C. 1907. II. 891) war deshalb unsicher, weil diese Ketone mit Semicarbazid und den Phenylhydrazinen keine krystallinischen Derivate bilden, sondern nur mit Nitroprussidnatrium in Ggw. einer Spur KOH eine rotgelbe Färbung geben. Theoretisch können diese β -acetoxylierten Ketone eine der beiden folgenden Formeln:



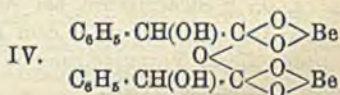
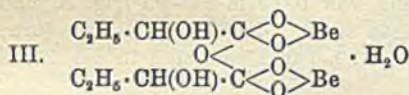
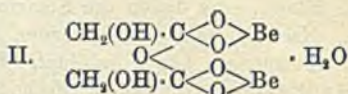
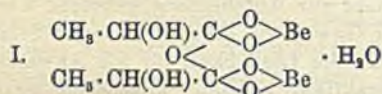
besitzen. Beide Formeln erklären die B. von ungesättigten Ketonen durch Einw. von Alkalien. Den Nachweis der Ggw. oder Abwesenheit eines geschlossenen Ringes im Mol. dieser acetoxylierten Ketone suchte Vf. durch die Best. des Molekularvolumens zu erbringen, da ein Körper von der Formel II. ein geringeres Molekularvolumen besitzen muß, als ein solcher von der Formel I. Zunächst verglich Vf. die durch einen Oxyd- oder Lactonringeschluß bewirkte Verringerung des Molekularvolumens, wobei er die Bestst. in verd.-alkoh. Lsg. (1 Vol. 96%ig. A., 3 Vol. W.), Covolumen = 12,4, ausführte. Es ergab sich, daß bei den acetoxylierten Ketonen die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Wert eine derartige war, wie sie bei den normalen Körpern mit offener Kette beobachtet wird, daß also die acetoxylierten Ketone die Formel I. besitzen müssen. Im übrigen geben die korrespondierenden freien Ketonalkohole alle für die Ketongruppe charakteristischen Derivate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1285–87. [16/12.* 1907.]

DÜSTERBEHN.

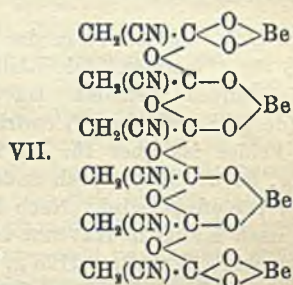
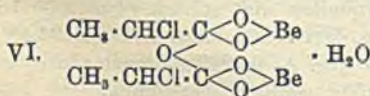
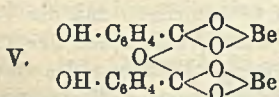
B. Glassmann, *Zur Konstitution der fettsauren Salze des Berylliums; über einige neue Berylliumorthosalze und über Salze organischer Orthosäuren anderer Elemente*. (Experimentelles in Gemeinschaft mit A. Novicky.) Die vom Vf. (Chem.-Ztg. 1907. 1; C. 1907. I. 707) vertretene Auffassung der fettsauren Salze des Be als Salze von kondensierten Orthofettsäuren wird gestützt durch die Beobachtung, daß das Be-Acetat, Be_4Ac_6O , durch Acetanhydrid in das normale Salz $(CH_3 \cdot$

COO)₂Be übergeführt wird. Das gleiche Verhalten zeigen die organischen Analoga dieser Salze, die Orthofettsäureester, welche durch Einw. von Acetanhydrid (oder Borsäureanhydrid) in Metasäureester übergehen. — Die weitere Unters. ergab, daß das Be nicht nur Salze vom Typus Be₄Ac₂O zu bilden vermag, sondern daß es mit Oxyssäuren und mit einigen Halogenfettsäuren Salze von der Zus. Be₃Ac₂O gibt, welche sich also von 2 Mol. kondensierter Orthofettsäuren ableiten. Als Salze von kondensierten und unkondensierten Orthosäuren sind ferner eine große Zahl von bekannten Salzen anderer amphigener Elemente zu betrachten auf Grund ihrer B., ihres physikalischen und chemischen Verhaltens und besonders wegen ihrer Fähigkeit, aus sauren Lsgg. zu kristallisieren.

Die folgenden Verb. erhält man durch Neutralisation der wss. Säurelsgg. mit Be-Carbonat und Konzentration im Vakuum über H₂SO₄. Die Salze sind sämtlich unl. in Bzl. und Chlf. — *Berylliumlactat* (I.), krystallinisch; ll. in W. — *Berylliumglykolat* (II.), krystallinisch; l. in W. — *Berylliumtrichloracetat*, glasige M., ll. in W. — *Berylliumäthylglykolat* (III.) krystallinisch; l. in W. — Gleiche Eigenschaften besitzt *Berylliumphenylglykolat* (IV.). — *Berylliumsalicylat* (V.), krystallinisch; swl.



in W. — *Berylliumchloropropionat* (VI.), krystallinisch; l. in W. — *Stannoacetat*, Sn₂(CH₃·COO)₂O, durch Lösen von Zinnoxydul (SnCl₂ mit K₂CO₃ gefällt) in Eg. u. Konzentrieren bis zur Krystallisation; ist fast unzers. flüchtig. Das Salz ist wahrscheinlich identisch mit dem Stannoacetat von COLONNA. — Die folgenden Be-Salze besitzen die empirische Formel Be₄Ac₂O, sind aber, im Gegensatz zu dem analog konstituierten Be-Acetat, nicht flüchtig, ll. in W. u. unl. in Bzl. u. Chlf. — *Berylliumcyanacetat* (VII.), glasige M. — *Berylliumdichloracetat*, Be₄(CHCl₂·COO)₂O,



krystallinisch. — *Berylliummonobromacetat*, Be₄(CH₂Br·COO)₂O; krystallinisch. — *Berylliummonochloracetat*, Be₄(CH₂Cl·COO)₂O, krystallinisch. — *Berylliummonobromopropionat*, Be₄(CH₃·CHBr·COO)₂O, krystallinisch.

Von bekannten Verb. sind ferner als Orthosalze zu betrachten: Bismuthylacetat, BiO(CH₃·COO) (Salz einer dreibasischen Monoorthocarbonsäure). — Zirkonyltartrat, ZrO(C₄H₄O₆), und Zirkonyloxalat, ZrO(C₂O₄) (Salze vierbasischer Monoorthocarbonsäuren). — Zirkonylacetat, Zr(CH₃·COO)₂O (Salz einer vierbasischen Diorthosäure). — Zirkonylkaliumtartrat, ZrO(C₄H₄O₆K₂); Thoriumkaliumtartrat, ThO(C₄H₄O₆K₂), u. Uranylacetat (Salze sechsbasischer Orthosäuren). — Be₄Ac₂O; Be₄Ac₂O; Zr₂Ac₂O;

Zr_2Ac_2O ; Brechweinstein; $2[C_4H_7(NH_4)(AsO)_6]$ sind Salze achtbasischer kondensierter Orthosäuren. — Salze sechsbasischer Orthosäuren, entstanden durch Kondensation von 4 Mol. Monoorthocarbonsäuren, sind Al-Acetat und -Propionat, $Al_2Ac_4O + xH_2O$; Chrompropionat, Cr_2Ac_4O . — Kondensierte Orthosäuren: Titanäpfelsäure, $2TiO_2 \cdot C_4H_6O_6 \cdot 6H_2O$; Kieselessigsäureanhydrid, $SiO_4(C_2H_3O)_4$; Zirkoniumoxalsäure, $ZrC_6H_4O_{13}$. — Salz einer zehnbasischen Orthosäure ist Ammoniumberylliumtartrat, $(NH_4)_2O \cdot 4BeO \cdot 2C_4H_4O_6 \cdot 8H_2O$. Auch $R_2O \cdot 2BeO \cdot 2C_2O_3 + xH_2O$; $R_2O \cdot BeO \cdot 2C_2O_3$ u. $2BeO \cdot 3C_2O_3 + 6H_2O$ sind als Salze von kondensierten Orthosäuren aufzufassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 33—38. 18/1. 1908. [23/11. 1907.] Odessa. Chem.-techn. Lab. der Univ.) JOST.

W. H. EMERSON, *Die Löslichkeit der Stearinsäure in Äthylalkohol bei 0°*. KREIS u. HAFNER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 6. 22; C. 1903. I. 540) fanden, daß die Löslichkeit, sowohl der *Stearinsäure*, als auch der *Palmitinsäure* in Äthylalkohol bei 0° geringer ist, als HEHNER u. MITCHELL (The Analyst 21. 316; C. 97. I. 339) angegeben haben, u. daß kleine Mengen Stearinsäure, unter 0,1 g, übersättigte Lsgg. bilden, aus denen die Stearinsäure nicht zur Abscheidung gebracht werden kann. Nach Verss. des Vf. werden auch bei Ggw. noch größerer Mengen Stearinsäure übersättigte Lsgg. gebildet. Doch kann die Löslichkeit für die Anwendung der HEHNER-MITCHELLSchen Methode als praktisch konstant angesehen werden, wenn ca. 0,7 g Stearinsäure bei Anwendung von 100 ccm 94—95%ig. A. und ca. 0,5 g bei Anwendung von 50 ccm A. zugegen sind. Die Mengen Stearinsäure, die sich unter dieser Voraussetzung in 100 ccm A. bei 0° lösen, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

D. des Alkohols bei 0°	Annähernde Stärke des Alkohols in Volumenprozenten	In 100 ccm bei 0° gelöste Menge g
0,826 50	95,7	0,1246
0,827 15	95,5	0,1223
0,828 71	95,1	0,1139
0,831 26	94,5	0,1035
0,831 83	94,3	0,0996

Die D.D. wurden unter der Annahme auf 0° reduziert, daß die Veränderung 0,00088 für 1° beträgt. Die Löslichkeit wurde durch Verdampfen des A. u. Wägen des Rückstandes bestimmt. Da hierbei eine geringe Erhöhung des Gewichtes der Säure (durch Esterbildung?) eintritt, so sind die angegebenen Werte etwas zu hoch. Dieser Fehler ist aber für die HEHNER-MITCHELLSche Methode von geringer Bedeutung, da die Best. durch andere Fehlerquellen weit stärker (wahrscheinlich um ca. 1%) beeinflußt wird. Nach HEHNER u. MITCHELL lösen 100 ccm 94,4%ig. A. 0,15 g, nach KREIS u. HAFNER 100 ccm 95%ig. A. 0,1249 g Stearinsäure, während sich aus obiger Tabelle 0,1123 g, also ca. 10% weniger, berechnen.

Aus den Verss. des Vf. ergibt sich, daß es für die genaue Best. kleiner Mengen Stearinsäure erforderlich ist, eine gewogene Menge reiner Stearinsäure hinzuzufügen, die genügt, um das Gesamtgewicht auf ca. 0,7 g für 100 ccm A. oder auf 0,5 g für 50 ccm A. zu bringen. Die „gesättigte“ Lsg. kann in der Weise auf Übersättigung geprüft werden, daß man einen Teil der Lsg. verdampft u. das Gewicht des Rückstandes mit den in der Tabelle angegebenen Werten vergleicht, vorausgesetzt, daß die S. so behandelt worden ist, daß die Einw. von A. vermieden worden ist. Die Einw., welche A. auf die S. ausübt, muß auch bei Gemischen berücksichtigt werden, die aus alkoh. Lsgg. erhalten worden sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1750 bis 1756. Dez. 1907. Atlanta, Ga. School of Technology.) ALEXANDER.

Wilhelm Traube, *Über die Reduktion des Oxalesters*. In früheren Arbeiten von LÖBIG, DEBUS u. EGHIS sind bei der Reduktion des Oxalesters mit Natriumamalgam Desoxalester, Traubensäure u. hauptsächlich Glykolsäure erhalten worden. Vf. hat neuerdings die Einw. von Natriumamalgam auf alkohol. Lsgg. des Oxalesters untersucht. Bei Anwendung von 2 Atomgew. Na in Form von 3%ig. Amalgam auf 1 Mol. Oxalester resultiert eine braungelbe Fl., aus der sich keine Na-Verbb. ausgeschieden haben; die Reduktionsprodd. sind also als Ester oder Na-Verbb. dieser vorhanden. Um eine Verseifung derselben zu verhindern, wurde das Prod. nicht mit W. behandelt, sondern das Na aus der Lsg. mit alkohol. HCl ausgefällt und die Lsg. fraktioniert. Nach dem Abdestillieren des A. und der überschüssigen HCl erhält man einen geringen Vorlauf; die zwischen 170 und 220° übergehende Hauptfraktion enthält neben etwas unverändertem Oxalester den bereits früher dargestellten *Diäthylglyoxylsäureester*, $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, und den von ANSCHÜTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3614) beschriebenen *Oxomalonester*, $\text{CO}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Zur Trennung behandelt man das Gemisch mit h. Barytwasser, wobei nur diäthylglyoxylsaures Ba in Lsg. bleibt. Aus dieser erhält man, wenn das überschüssige $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit CO_2 ausgefällt, die Lsg. eingedampft, mit A. aufgenommen, HCl eingeleitet und verdampft wird, den bei 199° sd. Ester, aus dem nach dem Vermischen mit alkohol. Ammoniak und Verdampfen das früher von PINNER u. KLEIN dargestellte Amid der Diäthylglykolsäure, F. 81–82°, resultiert. Das Gemenge der in W. unl. Ba-Salze wurde in absol. A. suspendiert u. die Fl. mit HCl gesättigt. Nach dem Abfiltrieren des BaCl_2 und Verdampfen bleibt *Mesoxalester* mit wenig Oxalester zurück. Beim Fraktionieren zerfällt der Mesoxalester, wie ANSCHÜTZ zeigte, in W. und gelben Oxomalonester, der sich an der Luft wieder unter Bindung von W. in den farblosen Dioxymalonsäureester (F. 57°) verwandelt. Aus 100 g Oxalester entstehen ca. 9–10 g Mesoxalsäureverbb. Löst man das Gemisch des oxalsauren und mesoxalsauren Ba in verd. HCl u. setzt salzsaures Phenylhydrazin zu, so scheidet sich das bekannte Phenylhydrazon der Mesoxalsäure, F. 156°, aus.

Wird der nach dem Abdestillieren der drei Ester bleibende Rückstand unter vermindertem Druck weiter fraktioniert, erhält man ein zwischen 160–200° destillierendes, helles, dickes Öl (15–20 g aus 100 g Oxalester). Ein nicht unbeträchtlicher kohligter Rückstand bleibt zurück. Das Öl erstarrt z. T. bei längerem Stehen; die abgeschiedenen Krystalle sind *Desoxalester* (F. 78°, ca. 3 g), die Fl. hauptsächlich *Traubensäureester* (ca. 10 g), der sich durch fraktionierte Dest. (die Fl. geht hauptsächlich bei 170° und 30 mm über) reinigen läßt. Der Ester wurde durch Verseifung mit NaOH in *Traubensäure*, F. 202–204°, übergeführt. — Kleine Mengen Desoxalester kann man bequem erhalten, wenn man Oxalester in Bzl.-Lsg. mit 3%ig. Natriumamalgam behandelt, die Fl. von Hg trennt und mit überschüssiger verd. H_2SO_4 ausschüttelt; nach dem Verdunsten des Bzl. bleiben dann aus 20 g Oxalester ca. 1½ g Desoxalester zurück. — Der oben erwähnte Vorlauf besteht aus geringen Mengen des Alkoholats des Glyoxylsäureesters und wahrscheinlich des schon früher (s. o.) bei der Reduktion des Oxalesters nachgewiesenen *Esters der Glykolsäure*. Ferner verflüchtigt sich mit dem A., resp. der alkoh. HCl eine Verb., die wahrscheinlich *Kohlensäureester* ist.

Das Hauptprod. bei der Reduktion des Oxalesters ist die Glyoxylsäure; sie entsteht primär als *Alkoholat des Glyoxylsäureesters* $(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, aus diesem unter dem Einfluß der alkoh. HCl das Acetal, nämlich der Diäthylglyoxylsäureäthylester. Vermeidet man bei der Ausfällung des Na einen Überschuß an alkoh. HCl, oder fällt man mit einer organischen S., z. B. Oxalsäure, die keine Acetalbildung bewirkt, so kann man das Alkoholat des Glyoxylsäureesters direkt fassen. Durch wiederholte Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck erhält

man es als farblose Fl., Kp. 136—138°, aus 100 g Oxalester 20—25 g; bei gewöhnlicher Temperatur ist es dickfl., beim Erhitzen wird es dünnflüssiger u. riecht dann sehr stechend; es zeigt die Rkk. eines Aldehyds; es ist mit A. u. Ä. mischbar, nicht mit W., in dem es aber zll. ist. Beim Erwärmen mit schwacher alkoh. HCl geht es in den Diäthylglyoxylsäureester über. In Berührung mit Ammoniak und Luft färbt sich der Glyoxylester in wss. Lsg., wie schon SIMON u. CHAVANNE beobachteten, zuerst rosa, dann dunkelvioletrot; eine Fällung entsteht, wenn der Glyoxylsäureester in alkoh. Lsg. mit Ammoniak in Berührung gebracht wird. Beim Versetzen der wss. Lsg. des Alkoholats mit essigsäurem Phenylhydrazin scheidet sich das schon bekannte Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters, F. 131°, aus. — Auf die vorhergehende B. von Glyoxylsäureester ist die Entstehung des Traubensäureesters zurückzuführen, denn Traubensäure kann durch Reduktion aus Glyoxylsäure entstehen. Ebenso ist der Ester bei der B. des Desoxalsäureesters beteiligt (s. u.). Der Ester, bezw. sein Alkoholat ist also jedenfalls das zunächst entstehende Prod., entsprechend der Gleichung:



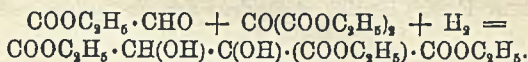
vielleicht entsteht auch zunächst der Glyoxylsäureester selbst und sekundär das Alkoholat. — Durch Behandeln mit P_2O_5 wird das Alkoholat in den *Glyoxylsäureäthylester*, $\text{CHO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, selbst übergeführt; er wurde als ein bei 130° sd., zuerst dünnflüssiges Liquidum erhalten, das wahrscheinlich infolge von Polymerisation nach einigen Stunden Sirupkonsistenz annahm. Diese Methode ist auch zur Gewinnung größerer Mengen Glyoxylsäureverb. sehr geeignet. Beim Eindampfen des Glyoxylesteralkoholats mit Kalihydrat hinterblieb das ll. glyoxylsaure K; beim Versetzen des Alkoholats in der Kälte mit Barytwasser scheidet sich ein weißer Nd., jedenfalls ein basisches Salz der Glyoxylsäure aus; kocht man diesen mit W., eine mit überschüssigem Baryt versetzte wss. Lsg. des Alkoholates direkt oder eine Lsg. des Kaliumsalzes, so entwickelt sich reiner H (aus 3 g Alkoholat 85—90 ccm); nimmt man anstatt Barytwasser überschüssige Kali- oder Natronlauge, tritt die Gasentwicklung nicht ein.

Mit Malonester vereinigt sich der Glyoxylsäureester, bezw. sein Alkoholat unter dem Einfluß von Essigsäureanhydrid unter Austritt von W., bezw. W. u. A. zu dem schon früher (PERKIN u. BISHOP, Proceedings Chem. Soc. 1891. 41) dargestellten *Äthyltricarbonsäureester*, der beim Verseifen mit HCl einerseits *Fumarsäure*, andererseits *Äpfelsäure* lieferte. Behandelt man den Äthyltricarbonsäureester bei Ggw. von Natriumäthylat mit Malonester, so erhält man den ebenfalls von PERKIN u. BISHOP bereits dargestellten *Propanpentacarbonsäureester*, Kp₃₀. 230°, der, wie schon dieselben Autoren angegeben haben, beim Verseifen mit HCl in *Tricarballysäure* (F. 163°) überging.

Das Vorkommen von Glyoxylsäure sowie eines Malonsäurederivates, der Oxomalonsäure, bezw. Mesoxalsäure unter den Reduktionsprodd. der Oxalsäure scheint vom pflanzenphysiologischen Standpunkt Interesse zu besitzen und die Ansichten von BRUNNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 541 und früher) u. KOENIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 800), daß die in den unreifen Früchten u. den Blättern vieler Pflanzen sich findende Glyoxylsäure ein wichtiges Zwischenprod. des Assimilationsprozesses ist und besonders eine wichtige Rolle bei der B. weiterer Pflanzensäuren spielt, zu stützen. Nach diesen Ansichten würde das durch Reduktion der CO_2 entstandene CO zunächst in Ameisensäure und Oxalsäure, diese durch Reduktion in Glyoxylsäure verwandelt werden u. diese weiter durch Reduktion in Glykolsäure, Traubensäure und Bernsteinsäure oder durch Kombination mit Malonsäure in andere Pflanzensäuren, wie Fumarsäure, Äpfelsäure und Tricarballysäure, übergeführt werden können. — Die Mesoxalsäure kann nun, wie Vf. früher gezeigt

hat, in Malonsäure umgewandelt werden, und aus dieser entsteht, wie vorliegende Unters. gezeigt haben, durch Kombination mit Glyoxylsäure die Fumar-, Äpfel- u. Tricarballylsäure. Entsprechend den erwähnten Hypothesen sind also von den Pflanzensäuren Glykolsäure, Glyoxylsäure, Traubensäure, Äpfelsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure u. Tricarballylsäure in einfache genetische Beziehung zur Oxalsäure und damit zur Kohlensäure gebracht. — Vf. weist ferner darauf hin, daß durch Abspaltung von HBr aus dem bromierten Pentacarbonester, $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, u. Verseifung des so entstehenden ungesättigten Pentacarbonesters unter Abspaltung von CO_2 u. A. Aconitsäure entstehen könnte,

Die Entstehung des Desoxalesters ist auf eine gemeinsame Reduktion von Glyoxylsäure und Mesoxalsäureester, die ja beide bei der Reduktion des Oxalesters gebildet werden, zurückzuführen, nach der Gleichung:



Dies konnte durch einen entsprechenden Vers. bewiesen werden: beim Behandeln einer Bzl.-Lsg. von Glyoxyl- und Oxomalonsäureester mit Natriumamalgame entstand der Desoxalester in reichlicher Menge. — Eine Erklärung für die Entstehung der Mesoxalsäure konnte noch nicht festgestellt werden. Die Annahme, daß der Oxalester nur durch Einw. von Natriumäthylat in Oxomalonester und Kohlensäureester übergeführt wird, konnte als richtig nicht erwiesen werden. Vielleicht entsteht Oxomalonester aus dem nach ANSCHÜTZ leicht in diesen und CO zerfallenden Dioxobernsteinsäureester, der dann seinerseits durch Reduktion von 2 Mol. Oxalester unter Abspaltung von A. gebildet worden wäre. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4942—56. 28/12. [11/12.] 1907. Berlin. Pharmaz. Inst. der Univ.)

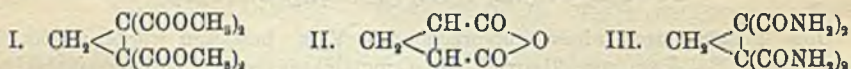
BUSCH.

Max Guthzeit u. Martin Lobeck, *Über ω, ω' -Dibrom- und Dichlordicarboxylglutarsäureester und die leichte Bildung von Cyclotrimethylenderivaten aus dem ersteren.* Die vorliegende Arbeit behandelt das dem Malonsäureester fast analoge Verhalten des *Dicarboxylglutarsäureesters* (ω, ω' -Propantetracarbonsäureesters), den man auch als Methylmalonester, $(\text{ROOC})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOR})_2$, auffassen kann, gegen Brom u. Chlor. Der hier behandelte *Dibromdicarboxylglutarsäureäthylester* ist inzwischen von GREGORY und PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 83. 780; C. 1903. II. 201) untersucht worden. Bei der hier mitgeteilten erneuten Unters. dieses Esters und seiner Rk. mit Natrium oder Natriumdicarboxylglutarsäureester fanden die Vff., daß die hierbei entstehenden Verbb. nicht, wie GREGORY u. PERKIN annahmen, Hexamethylen-, sondern Trimethylenderivate sind, was die genannten Forscher inzwischen (Journ. Chem. Soc. London 87. 358; C. 1905. I. 1243. 1643) auch berichtet haben.

Experimenteller Teil. *Dicarboxylglutarsäuremethylester*, $(\text{CH}_3\text{OOC})_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOCH}_3)_2$. Aus 2 Mol. Malonsäuremethylester, 2 Atomen Natrium in der zehnfachen Menge Methylalkohol und 1 Mol. Methylenjodid. Große Prismen aus Bzl. + Lg., F. 48°. — ω, ω' -Dibromdicarboxylglutarsäuremethylester, $(\text{CH}_3\text{OOC})_2\text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}(\text{COOCH}_3)_2$. Aus 30 g Dicarboxylglutarsäuremethylester in 150 ccm CS_2 mit 36 g Brom bei ca. 35°. Prismen aus Methylalkohol, F. 125—126°, wl. in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte, zll. in Bzl. — ω, ω' -Dichlordicarboxylglutarsäuremethylester, $(\text{CH}_3\text{OOC})_2\text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}(\text{COOCH}_3)_2$. Beim Einleiten von Chlor bei ca. 50° in geschmolzenen Dicarboxylglutarsäuremethylester. Prismen aus Methylalkohol oder Bzl., F. 128—129°. Von etwa gleicher Löslichkeit wie der Dibromester. — *Cyclotrimethylentetracarbonsäuremethylester-1,1,2,2* (I). Etwa das Achtfache der theoretischen Menge von Natrium wird unter Xylol zerstäubt und mit einer

Toluollsg. des ω, ω' -Dibromdicarboxylglutarsäureesters gekocht (ca. 36 Stdn.). Kristalle aus Methylalkohol, F. 71°. Liefert beim Erhitzen mit 15%₀ig. Salzsäure die zugehörige S. vom F. 208°. Derselbe Ester entsteht aus 10 g Dicarboxylglutarsäureester in 50 ccm Methylalkohol mit 1,75 g Na und 15,75 g Dibromester beim Kochen ($\frac{1}{2}$ Stde.).

Die Vff. haben dann die von GREGORY und PERKIN (l. c.) mit dem Dibromdicarboxylglutarsäureäthylester ausgeführten Verss. in analoger Weise wiederholt. Die aus 0,77 g Na in 30 ccm A., 5,1 g Dicarboxylglutarsäureäthylester u. 7,5 g Dibromdicarboxylglutarsäureäthylester entstehende, in Prismen krystallisierende Substanz vom F. 43° (46°) ist *Cyclotrimethylentetracarbonsäureäthylester* und liefert beim Verseifen die zugehörige S. vom F. 208°. Letztere liefert beim Erhitzen auf 230°, wie GREGORY u. PERKIN angegeben haben, eine S. vom F. 175°, die sich als *l'-cistrans-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure* erwies. Die daneben entstehende Verb. vom F. 57° (GREGORY u. PERKIN F. 60°) ist das *Anhydrid der cis-Cyclotrimethylen-1,2-dicarbonsäure*, $C_6H_4O_3$ (II.).



Beim Kochen von Dibromdicarboxylglutarsäuremethylester in Bzl. mit Zinkstaub bildet sich merkwürdigerweise Dicarboxylglutarsäuremethylester zurück. Bei der Einw. von Natriummethylat in methylalkoh. Lsg. entsteht aus demselben Dibromester *Cyclotrimethylentetracarbonsäuremethylester*. Letzterer entstand auch bei Einw. von trockenem NH_3 in Bzl. oder Methylalkohol auf den Dibromester. Läßt man den Cyclotrimethylentetracarbonsäureester weiter in Methylalkohol mit NH_3 gesättigt stehen, so entsteht das *Tetramid der Cyclotrimethylen-1,1,2,2-tetracarbonsäure*, $C_7H_{10}O_4N_4$ (III.). Nadelchen, die sich beim Erhitzen ohne festen F. allmählich zers. und sich schwer reinigen lassen; sll. in W. Liefert bei der Verseifung unter CO_2 -Abgabe anscheinend ein Gemisch von cis- u. trans-Cyclotrimethylendicarbonsäure. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 43—60. 27/12. 1907. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Emil Fischer, *Über optisch-aktives Trimethyl- α -propiobetain (α -Homobetain)*. Um neues Material zur Beurteilung der „WALDENschen Umkehrung“ zu gewinnen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 489; C. 1907. I. 876), hat der Vf. außer anderen Verwandlungen der aktiven α -Halogenfettsäuren, bezw. der Ester, ihre Vereinigung mit Trimethylamin untersucht. Er hat die optisch-aktive, und zwar linksdrehende Form

des Trimethyl- α -propiobetains, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{--- CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O} \end{array}$, in befriedigender Ausbeute u. in anscheinend reinem Zustande auf zwei Wegen erhalten; erstens durch direkte Vereinigung von Trimethylamin mit d, α -Brompropionsäure und zweitens durch Einw. von Methyljodid auf die alkal. Lsg. des d-Alanins. Da dieselbe d, α -Brompropionsäure mit NH_3 d-Alanin liefert, da ferner bei der Methylierung des d-Alanins eine Umlagerung am asymm. C-Atom sehr unwahrscheinlich ist, so dürfte die *Wirkung des NH_3 und des Trimethylamins auf die d, α -Brompropionsäure* im selben sterischen Sinne verlaufen. Für NH_3 hat der Vf. (l. c.) sehr wahrscheinlich gemacht, daß keine WALDENsche Umkehrung stattfindet. — Aus *Trimethylamin* und *d, α -Brompropionsäureester* entsteht zuerst ein aktives Additionsprod., es gelingt bei rechtzeitiger Unterbrechung der Operation, ein optisch-aktives Salz zu isolieren und daraus ein Betain zu bereiten, welches im selben Sinne dreht wie das aus der freien d, α -Brompropionsäure gewonnene Präparat; nur ist es durch sehr erhebliche Mengen des Racemkörpers verunreinigt; am Ende der Rk., nach einigen Tagen, ist das Prod. optisch gänzlich inaktiv und identisch mit dem Präparat, welches man bei An-

wendung von inaktivem α -Brompropionsäureester erhält. Diese Racemisierung — beachtenswert ist die niedere Temperatur, bei welcher sie im Laufe mehrerer Stunden stattfindet — wird bei dem ursprünglichen Additionsprod. durch die Anwesenheit des überschüssigen Trimethylamins hervorgerufen. Die Racemisation des bromwasserstoffsäuren Salzes des Trimethylaminopropionesters durch freies Trimethylamin wird leicht bewirkt. Da die Salze des aktiven Alaninesters in alkoh. Lsg. von Trimethylamin bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von 24 Stdn. kaum verändert werden, so wird durch die bloße Anwesenheit einer *quaternären Ammoniumgruppe* die Neigung zur *Racemisation* unter den obigen Bedingungen erheblich vergrößert.

Experimenteller Teil. Linksdrehendes *Trimethyl- α -propiobetain*, $C_6H_{13}O_2N$ (Mol.-Gew. 131,1); aus 5 g d, α -Brompropionsäure beim Vermischen mit 18 g einer 33% ig. Lsg. von Trimethylamin in absol. A. unter Eiskühlung u. viertägigem Stehen bei 20°; aus 2 g d-Alanin, gelöst in 24,5 ccm reiner $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, beim Schütteln mit 5 ccm Methylalkohol u. dreimal 3,5 g Methyljodid mit $\frac{3}{1}$ -n. NaOH. Farblose Blättchen (aus A. + Ä.), zers. sich gegen 242° (korr.) unter Aufschäumen, ohne vorher zu schmelzen; $[\alpha]_D^{20}$ in 10% ig. wss. Lsg. = $-19,7$ und $-20,1^\circ (\pm 0,2)$. Eigenschaften ähnlich dem rac. Homobetain. — Aurochlorat, $C_6H_{13}O_2N \cdot HAuCl_4$; existiert in zwei dimorphen oder isomeren Formen; goldglänzende, dünne, stark gestreifte Säulen oder stark gefaserte und langgezogene Plättchen u. Mk. (aus wenig warmer, sehr verd. HCl), F. gegen 259° (korr.) unter lebhafter Zers.; hellgelbe, mkr. kleine Nadelchen, die manchmal zu Kreuzen oder sechsarmigen Sternen verwachsen sind (aus h. W.); F. gegen 226° (korr.) unter lebhafter Zers.; läßt sich durch Umkrystallisieren aus warmer, sehr verd. HCl (1—2% ig.) in das erste Salz verwandeln und entsteht aus jenem durch Krystallisation aus W. — Aus 2 g d, α -Brompropionsäureäthylester u. 3 g einer 33% ig. Lsg. von Trimethylamin in absol. A. entsteht nach 12 Stdn. (Drehung 0) auf Zusatz von 100 ccm Ä. das inaktive *Bromid des Trimethylaminopropionsäureäthylesters*, $C_8H_{15}O_2NBr$ (240,1) = $CH_3 \cdot CH[N(CH_3)_3Br] \cdot CO_2C_2H_5$, das auch aus inaktivem α -Brompropionester u. Trimethylamin entsteht; weiß, sehr zerfließliche Nadeln oder farblose, ganz dünne Prismen (aus A. + Ä.), F. 150—151° (korr.), sl. in W. — $C_8H_{15}O_2N \cdot AuCl_4$ (499,1); gelbe, sehr dünne, eigenartig gezackte Blättchen, F. 96—97° (korr.). — Aus dem Bromid in wss. Lsg. und Silberoxyd entsteht das inaktive *Trimethyl- α -propiobetain* (BRÜHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 479 u. 9. 34), dessen *Aurochlorat* in zwei verschiedenen Formen auftritt, je nachdem man aus W. oder ganz verd. HCl umkrystallisiert; sie sind den beiden Modifikationen des aktiven Goldsalzes sowohl im F., wie in der Art der Krystallisation sehr ähnlich. — Hatte der Vf. das alkoh. Gemisch von Trimethylamin und d-Brompropionester schon nach $5\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen bei 20° mit Ä. gefällt, so zeigte das Bromid $CH_3 \cdot CH[N(CH_3)_3Br] \cdot CO_2C_2H_5$ in absol. A. $[\alpha]_D^{20} = -6,4^\circ$ u. $-8,1^\circ$ und das daraus bereitete Betain in wss. Lsg. $[\alpha]_D = -3,2^\circ$; wahrscheinlich sind beide schon zu $\frac{5}{6}$ racemisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 5000—8. 28/12. [9/12.] 1907. Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

A. Piutti u. G. Magli, *Über den Einfluß der Temperatur und der Konzentration auf das Drehungsvermögen wässriger Lösungen einiger Asparaginsäureester*. (Journ. de Chim. physique 5. 557—73. Neapel. Pharm. Inst. d. Univ. — C. 1907. I. 1105.) BLOCH.

Th. B. Offer, *Über Chitin*. Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. zu dem Ergebnis, daß die Grundlage des *Chitins* das Monoacetylglucosamin ist. Die Acetylgruppe ist am N gebunden. Das Chitin ist als ein polymeres Monoacetyldiglucoamin aufzufassen. Die Bindung der beiden Glucosaminreste beruht einerseits auf der

Rk. zwischen Aldehyd und Amin, andererseits ist der zweite Glucosaminrest in äthylenoxydarter Bindung vorhanden. — Die Elementaranalyse des reinen Chitins auf aschefreie Substanz berechnet (Asche 0,3%) ergab im Mittel 45,53% C, 6,92% H, 7,22% N. 40 g des zerkleinerten reinen Chitins werden in 200 ccm 70%iger H_2SO_4 in der Kälte 24 Stdn. stehen gelassen, die Lsg. mit der vierfachen Menge Methylalkohol versetzt. Der voluminöse, weiße, amorphe Nd., ein *polymeres Acetyldiglucosamin*, unl. in W., verd. SS. und Alkalien, A. und Ä., färbt sich mit KJ leicht rötlichbraun, auf Zusatz von konz. H_2SO_4 mehr rotviolett, Zus. stimmt auf $n(C_{14}H_{20}N_2O_{10})$. Das Filtrat nach der Fällung mit Methylalkohol wurde nach den Angaben von FRÄNKEL und KELLY (Monatshefte f. Chemie 23. 123; C. 1902. II. 1092) weiter verarbeitet (cf. Original) und in der methylalkoholischen Lsg. mit abs. A. das *Monoacetyldiglucosamin* abgeschieden. Die schneeweiße, amorphe Substanz ist ll. in k. W., wl. in w. A., unl. in abs. Methylalkohol, reduziert nicht, reagiert nicht mit aromatischen Hydrazinen. Zus. $C_{14}H_{20}N_2O_{10}$. Gibt keine Jodrk. Bei 194° Bräunung, unter gleichzeitiger Zers. Dreht die Polarisationsene nicht. — Die isolierten Körper reagieren beide neutral u. sind äußerst schwache Salzbildner. (Biochem. Ztschr. 7. 117—27. 6/12. [17/10.] 1907. Wien. Lab. d. SPIEGLER-Stiftung.)

RONA.

H. Kiliani, *Über die C₅-Zucker aus Meta- und Parasaccharin*. Die Oxime der C₅-Zucker aus Meta- und Parasaccharinsäure, auf deren Ähnlichkeit der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4294; C. 1907. II. 1904) vor kurzem hingewiesen hat, haben sich als identisch erwiesen. Hierfür spricht die kristallographische Unters.; beide Oxime geben identische prismatische Krystalle. Ferner tritt beim Schm. eines Gemisches beider Oxime keine Schmelzpunkterniedrigung ein. Schließlich liefern sie identische *Tetrabenzoylverb.*, $C_{38}H_{27}O_8N$; Nadeln aus A., F. 140°. — Um die Frage nach der Identität der beiden Zucker zu beantworten, wurden die früheren Verss., Oxydation von Meta- und Parasaccharinsäure mittels H_2O_2 , wiederholt. Es wurde hierbei aus beiden SS. nur die Aldose erhalten, welche der Metasaccharinsäure entspricht. Das *Pentan-1,4,5-triolon(3)* ist daher zu streichen. Für die Identität beider Zucker spricht zunächst der kristallographische Befund; sie werden beide in monoklinen Krystallen von denselben Eigenschaften erhalten. Bezüglich der früher beobachteten Differenzen, welche von NAEGELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3532; C. 1902. II. 1305) und von LÖFFLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1201; C. 1904. I. 1196) für die Hygroskopizität und den Schmelzpunkt beobachtet worden sind, hat der Vf. festgestellt, daß der Zucker aus Metasaccharinsäure beim Stehen an feuchter Luft zerfließt, sich aber bei Zunahme der Temperatur und relativ geringer Feuchtigkeit der Luft aus dem entstandenen Sirup wieder kristallinisch abscheidet. Der F. des Zuckers wurde jetzt zu 93° gefunden.

Bei der Oxydation des Zuckers aus Parasaccharinsäure wurde eine *Pentantriolsäure* erhalten, die sich als identisch mit der früher aus dem Metazucker gewonnenen erwies. Beide Pentantriolsäuren gaben ein u. dasselbe *Phenylhydrazid*. Zur Darst. des letzteren wurden beide Zucker in was. Lsg. mit Brom geschüttelt, der Bromwasserstoff und das Brom durch Ag_2CO_3 entfernt, u. der durch Filtrieren u. Eindampfen der wss. Lsg. erhaltene Sirup in absol. alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin zur Rk. gebracht. Das Hydrazid, $C_{11}H_{16}O_4N_2$, kristallisierte aus W. in einseitig zugespitzte, in k. W. wl. Plättchen vom F. 134°. — Durch die B. der Pentantriolsäure, deren Zus. sich aus der Unters. ihres amorphen Ca-Salzes, $Ca(C_5H_7O_6)_2$ ergab, ist für den Zucker aus Parasaccharinsäure auch seine Konstitution als Aldose sicher gestellt. Während sich demnach die beiden Zucker als identisch erwiesen, muß ihren Muttersubstanzen, den beiden Saccharinsäuren, auf Grund der früheren Unters. eine verschiedenartige Konstitution zugeschrieben werden. Das gleiche gilt für das Meta- u. Parasaccharin. — Die B. der Aldose aus Parasaccharinsäure kann in der

Weise erklärt werden, daß die theoretisch zu erwartende, sehr labile β -Ketose, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$, sich im Momente ihrer B. unter dem Einfluß der alkal. reagierenden Oxydationslg. in die Aldose $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ umwandelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 120—24. 18/1. [3/1.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ. Lab.) SCHMIDT.

Alfred Einhorn u. Alexander Hamburger, *Die Methylolverbindungen des Harnstoffs*. Die Eigenschaften der von GOLDSCHMIDT (Chem.-Ztg. 21. 460) als Dimethylolharnstoff beschriebenen Verb. stehen im Gegensatz zu denjenigen, welche für die Methylolverb. der Säureamide ganz allgemein charakteristisch sind. — Eine Nachprüfung der Darst.-Methode von GOLDSCHMIDT ergab, daß man, je nach Konzentration der verwendeten Kalilauge, ganz verschiedene Prodd., eine einheitliche Substanz überhaupt nicht erhält. Doch spielt der Dimethylolharnstoff hierbei vermutlich insofern eine Rolle, als er als Zwischenprod. auftritt, welches allmählich zu den amorphen Endprodd. von variabler Zus. führt. — Mono- und Dimethylolharnstoff entstehen immer, wenn Formaldehyd auf Harnstoff in Ggw. alkalischer Kondensationsmittel aufeinander einwirken; die Isolierung gelingt indessen nur, wenn man im richtigen Moment das Kondensationsmittel entfernt oder unschädlich macht.

Dimethylolharnstoff, $\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH})_2$, wird dargestellt, indem man Harnstoff auf 37,4%ig. Formaldehydsg. von 25° bei Ggw. von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ so lange einwirken läßt, bis bei der Probe nach TOLLENS die Abscheidung des Metalls nicht mehr momentan erfolgt (5—15 Min.); macht man alsdann durch Einleiten von CO_2 das $\text{Ba}(\text{OH})_2$ unwirksam, dunstet im Exsiccator ein u. nimmt in w. 80%ig. A. auf, so erhält man den Dimethylolharnstoff (aus absol. A. umkrystallisiert) in kleinen Prismen. Glänzende Blättchen aus verd. A. oder W. sintert bei 121° und schm. bei 126° zu einer klaren Fl., die bei 137—138° wieder fest wird, indem ein amorpher, weißer Körper entsteht, der sich, ohne zu schm., bei ca. 260° zers. Die Substanz ist zll. in w. Methyl- u. Äthylalkohol u. in k. W.; sonst unl. Beim Erhitzen im Reagenrohr tritt Geruch nach Formaldehyd und basischen Zers.-Prodd. auf. TOLLENSsche Lsg. wird erst nach einiger Zeit reduziert; die verd. wss. Lsg. scheidet durch Alkalien allmählich, durch verd. Mineralsäuren schon innerhalb einiger Stdn. weiße, amorphe, unl. Ndd. ab. — Ein amorphes Prod., durch Einw. von K_2CO_3 -Lsg. erhalten, entspricht, wie auch ein früher von GOLDSCHMIDT gewonnener Körper, in seiner Zus. annähernd einem Kondensationsprod., welches aus 2 Mol. Dimethylolharnstoff durch Austritt eines Mol. H_2O entstanden sein könnte. *Monomethylolharnstoff*, $\text{CO}\cdot(\text{NH}_2)\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, aus Formaldehyd und Harnstoff bei Ggw. von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ unter Eiskühlung; zu Rosetten vereinigte Prismen aus A.; F. 111°; all. in k. W., ll. in Methylalkohol; unl. in Ä. Verd. Mineralsäuren und auch Essigsäure erzeugen in der wss. Lsg. — im Gegensatz zu Dimethylolharnstoff — fast sofort einen flockigen, amorphen Nd.; Alkalien bewirken gleichfalls unl., amorphe Fällungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 24—28. 18/1. 1908. [17/12. 1907.] München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) JOST.

A. Peratoner u. F. Carlo Palazzo, *Einwirkung der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf das Cyan und seine Derivate V. Cyanwasserstoff (Konstitution)*. (Forts. von S. 21.) Vf. nehmen für den Cyanwasserstoff die NEFsche Isocyanformel $\text{C}:\text{NH}$ an, wenn auch die Esterifizierung nach VON PECHMANN eigentlich für die Nitrilformel $\text{HC}:\text{N}$ spricht. Die Konstitution von Cyanwasserstoff ist, wie Vf. in einem kritischen Literaturüberblick dartun, trotz der vielen Unterss. und Spekulationen durchaus noch nicht sicher gestellt. Sodann gehen Vf. näher auf die Tautomerie des Cyanwasserstoffs ein. — Blausäure gibt, wie schon hervorgehoben, keine Triazolverb., wie man erwarten müßte, wenn die Blausäure die n. Konsti-

tution besäße oder auch nur im Gleichgew. mit der Isoform eine tautomere n. Form anzunehmen wäre. Die B. von Acetonitril (l. c.) ist nicht durch direkte Esterifizierung zu erklären, vielmehr auf eine Umwandlung des als Hauptprod. entstehenden Carbylamins in das Nitril zurückzuführen. Eine derartige Umlagerung ist bereits in vielen Fällen beobachtet worden, wie ja auch GUILLEMARD (C. r. de l'Acad. des sciences 144. 141. 326; Bull. Soc. Chim. Paris [4] 1. 269. 530; C. 1907. I. 949. 1186. 1787. II. 392) auf Grund seiner Unterss. über die Alkylierung der Metallcyanide den Begriff der Tautomerie bei den Cyaniden aufgegeben hat und nur die Erscheinungen der Isomerie gelten läßt. Bei der Blausäure selbst ist natürlich keine Isomerisierung anzunehmen, wie andererseits auch bisher nie eine Umlagerung von Nitrilen in die isomeren Carbylamine beobachtet worden ist. Wenn man daher bei Einw. von *Diazomethan auf Cyanwasserstoff*, dem nur eine einzige bestimmte Konstitution zukommt, unter den Rk.-Prodd. Acetonitril erhält, so ist dieses eben durch Isomerisierung von Carbylamin entstanden. Vf. weisen schließlich noch auf die geringe Reaktionsfähigkeit von Methinsauerstoff gegen Diazomethan hin. Blausäure von n. Formel würde überhaupt kaum von Diazomethan esterifiziert werden können, wie ja auch selbst nach VON PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 646) bei Einw. von Diazomethan auf mehr oder weniger saure Verb. sich gewöhnlich O-Äther, aber kaum C- oder N-Äther bilden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 501—13. 20/10. 1907.) ROTH-Cöthen.

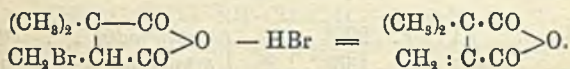
Auger, *Über die Darstellung des Methyl- und Äthylcyanids*. Nach GUILLEMARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 326; C. 1907. I. 1186) besitzt das KCN in trockenem Zustande die Isonitrilform. Vf. hat im Anschluß hieran die Einw. der *neutralen und sauren Methyl- und Äthylsulfate und des Methyl- und Äthyljodids* auf eine konz. wss. Lsg. von Cyankalium studiert und gefunden, daß unter diesen Bedingungen das KCN in der K·C : N-Form reagiert, und daß nur höchstens 1% des KCN in der isomeren K·C : N-Form auftritt und in dieser Carbylamin bildet. — Dimethylsulfat bildet mit einer konz. wss. KCN-Lsg. unter starker Wärmeentw. (Temperatur auf 10—30° halten!) in einer Ausbeute von 92% *Methylcyanid*, CH_3CN , im Sinne der Gleichung: $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2 + \text{KCN} = \text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OK}$. — In analoger Weise entsteht aus Diäthylsulfat und KCN in konz. wss. Lsg. *Äthylcyanid*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, in einer Ausbeute von 90%. — *Natriummethylsulfat*, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$, welches übrigens mit 1 Mol. W. kristallisiert, reagiert bei 85° mit einer konz. wss. KCN-Lsg. unter B. von Methylcyanid in einer Ausbeute von 92%; gleichzeitig entstehen 0,2—0,8% Methylcarbylamin. Beide Bildungsweisen lassen sich miteinander vereinigen (Ausbeute 85%), wenn man Dimethylsulfat und KCN in der Gleichung: $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2 + 2\text{KCN} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CH}_3\text{CN}$ entsprechenden Mengenverhältnis aufeinander einwirken läßt. — Kaliumäthylsulfat und KCN liefern in konz. wss. Lsg. bei 115—120° 75% Äthylcyanid neben 0,45% Carbylamin. — Methyljodid reagiert mit einer konz. wss. KCN-Lsg. bei Wasserbadtemperatur unter B. von 95% Methylcyanid. — Äthyljodid bildet unter den gleichen Bedingungen nur 12% Äthylcyanid; ersetzt man dagegen die wss. KCN-Lsg. durch eine solche in einem Gemisch von 1 Tl. W. und 3 Tln. CH_3OH , so verläuft die Rk. glatt, indessen gelang es nicht, das gebildete Äthylcyanid und den Holzgeist durch fraktionierte Dest. voneinander zu trennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1287—90. [16/12.* 1907.]) DÜSTERBEHN.

N. Demjanow, *Cyclobutylcarbinol und seine Isomerisation zu Pentamethylen-derivaten*. Das schon früher (vgl. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 79. 329; C. 1901. I. 776; DEMJANOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 26; C. 1903. I. 828) dargestellte *Cyclobutylcarbinol* kann man bequem durch Reduktion des Tetra-

methylencarbonsäureäthylesters mit Na u. A. nach BOUVEAULT u. BLANC in einer Ausbeute von 45—50% der Theorie erhalten, wenn nach den früher (cf. S. 124) angegebenen Bedingungen gearbeitet wird. Es ist eine wasserhelle, dickliche Fl., K_{p750} 142—142,5°; $d_{10}^{10} = 0,9199$, $d_{20}^{20} = 0,9129$, $n_D^{10} = 1,4449$, Mol.-Refr. 25,06 (ber. 24,53). — Beim Erwärmen mit konz., bei 0° gesättigter HBr entsteht das Bromid C_6H_9Br , Kp. 137—139°, wasserhelle Fl., die sich beim Stehen bräunt; $d_{10}^{10} = 1,400$, $n_D^{10} = 1,4875$, Mol.-Refr. 30,97 (ber. 30,88). — Bei der Reduktion des Bromids mit Zinkpalladium und HBr nach ZELINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3204; C. 99. I. 410) entsteht ein KW-stoff, dessen Eigenschaften beträchtlich von denen des Methylcyclobutans abweichen, aber mit denen des *Cyclopentans* übereinstimmen; Kp. 49,5—50°; $d = 0,7525$; $d_{20,5}^{20,5} = 0,7513$; $n_D = 1,4072$, 1,4087; Mol.-Refr. 22,95, 22,98. — Es liegt hier also der einfachste Fall der Isomerisation des Tetramethylenringes in den Pentamethylenring vor; wahrscheinlich geht sie über den bicyclischen KW-stoff vor sich. Der Übergang ist analog der früher (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 26; C. 1903. I. 828) beobachteten Ring-erweiterung bei Einw. von salpetriger S. auf das entsprechende Amin, andererseits sicher verwandt mit den von KISNER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 509; C. 1905. II. 761) beobachteten Isomerisationsprozessen bei komplizierteren Tetramethylenderivaten, woraus zu schließen ist, daß die Isomerisation der Tetramethylen-derivate zu denen des Pentamethylens eine sehr allgemeine Erscheinung ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4959—61. 28/12. [22/11.] 1907. Petrovskoje-Rassumovskoje.)

BUSCH.

Herbert Henstock und Bertha Elizabeth Woolley, *Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxytrimethylbernsteinsäureester. 1,2-Dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure (1,2-Dimethyltrimethylen-1,2-dicarbonensäure)*. Während PAOLINI (Gaz. chim. ital. 30. II. 497; C. 1901. I. 512) durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Trimethyloxybernsteinsäure eine gesättigte Säure $C_7H_{10}O_4$, die Dimethyltrimethylen-dicarbonensäure erhielt, beobachteten BONE und HENSTOCK (Journ. Chem. Soc. London 83. 1380; C. 1904. I. 438) bei der Einw. von Diäthylanilin auf Bromtrimethylbernsteinsäureanhydride die B. der isomeren, ungesättigten Methylendimethylbernsteinsäure. Um die Unterschiede in den Ergebnissen zweier so ähnlicher Rkk. aufzuklären, wurde eine Nachprüfung der Unters. PAOLINI ausgeführt, die aber deren Resultate völlig bestätigte. Auf der anderen Seite erscheint es aber möglich, die bei der Bromtrimethylbernsteinsäure ausbleibende Ringschließung darauf zurückzuführen, daß das Brom in die alleinstehende Methylgruppe getreten ist, so daß der Austritt von Bromwasserstoff zu einer ungesättigten Verb. führen muß:



Experimentelles. 1, 2 - Dimethylcyclopropan - 1, 2 - dicarbonensäureäthylester, $C_{11}H_{18}O_4$; WILLIAM PERKIN sen. bestimmte folgende Daten: D_{10}^{10} , 1,0685; D_{15}^{15} , 1,0642; D_{20}^{20} , 1,0602. — Magnetische Rotation bei 18,9°: Spez.: 0,9438; Mol.: 10,553. — Refr.: $D_{13,7}^{13,7}$, 1,063 63:

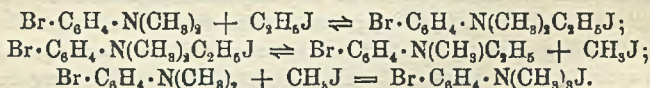
	μ	$\frac{\mu - 1}{d}$	$\frac{\mu - 1}{d} p$
H α	1,438 60	0,412 36	88,245
H β	1,446 00	0,419 31	89,732
H γ	1,450 41	0,423 46	90,620.

Dispersion: H γ -H α = 2,375. Diese optischen Konstanten sprechen ebenfalls für die gesättigte Natur des Esters. — 1,2-Dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure, $C_7H_{10}O_4$, Krystalle aus Chlf., F. 149—150,5°; Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_7H_8O_4$. Die S. wird

durch alkal. Permanganat langsam oxydiert; $K = 0,009\ 903$. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 235. 4/11.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1954—58. Dez. 1907. Manchester. Univ.) FRANZ.

S. F. Acree, J. M. Johnson u. Sidney Nirdlinger, *Studien über Bromierungen*. (6. Mitteilung über Katalyse.) Die Arbeit von COHEN u. CROSS (Proceedings Chem. Soc. **23**. 148; C. 1907. II. 1064) gibt den Vff. Gelegenheit, darauf aufmerksam zu machen, daß sie seit 2 Jahren ähnliche Reaktionen verfolgt haben (vgl. ACREE u. JOHNSON, Amer. Chem. Journ. **37**. 410; **38**. 265; C. 1907. II. 311. 1889). Sie hatten bereits das Geschwindigkeitsgesetz der Umsetzung aufstellen und ein Zwischenprodukt isolieren können. (Amer. Chem. Journ. **38**. 746—48. Dez. [20/10.] 1907. JOHNS HOPKINS University.) SACKUR.

Humphrey Owen Jones und John Robertshaw Hill, *Die Ersetzung von Alkylen durch Methyl in substituierten Ammoniumverbindungen*. Es war früher beobachtet worden, daß Alkyl oder Benzyl bei der Einw. von CH_3J auf quaternäre Ammoniumverb. durch Methyl ersetzt werden (Journ. Chem. Soc. London **87**. 1721; C. 1906. I. 752). An den beiden Reihen von Ammoniakverb., welche, ausgehend vom Dimethylanilin und p-Bromdimethylanilin (HILL, Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 166; C. 1907. II. 798) erhalten werden, kann nunmehr gezeigt werden, daß auch Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl und Isoamyl manchmal schon in der Kälte, leichter beim Erhitzen durch Methyl ersetzt werden, so daß immer die Phenyltrimethylverb. als Endprod. erhalten wird. Die Ursache dieser Umsetzung liegt in der Dissoziation der Ammoniumjodide, welche in der Methyljodidlsg. in tertiäres Amin und Alkyljodid zerfallen, worauf sich das tertiäre Amin mit CH_3J verbindet, da die Trimethylverb. in jedem Fall am wenigsten l. ist. Die Reaktivität der einzelnen Gruppen ist sehr verschieden und hängt von der Größe der Dissoziation und der Löslichkeit ab: Äthyl und Isobutyl werden sehr leicht, Isoamyl am schwierigsten ersetzt. Läßt man p-Bromdimethylanilin mit verschiedenen Alkyljodiden stehen, so entsteht doch immer eine gewisse Menge p-Bromphenyltrimethylammoniumjodid, was durch folgendes Schema erklärt werden kann:

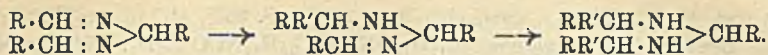


Löslichkeit der Ammoniumjodide in A. bei gewöhnlicher Temperatur in g in 100 g:

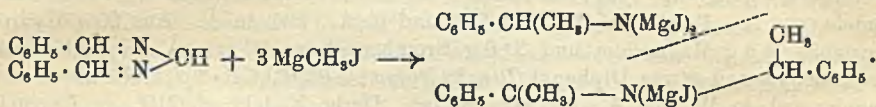
Phenyltrimethyl-	{	-methyljodid . . . 1,1	F. 220°	p-Bromphenyl-	{	-methyljodid . . . 0,12	F. 200°
		-äthyljodid . . . 45,1	„ 136°			-äthyljodid . . . 1,15	„ 189°
		-isopropyljodid . . . 11,8	„ 168°			-isopropyljodid . . . 3,30	„ 167°
		-isobutyljodid . . . 24,1	„ 155—156°			-isobutyljodid . . . 5,69	„ 167—168°
		-isoamyljodid . . . 18,4	„ 138°			-isoamyljodid . . . 2,38	„ 176°
		-benzyljodid . . . 2,7	„ 165°			-benzyljodid . . . —	„ —

(Proceedings Chem. Soc. **23**. 290. 13/12.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 2083—89. Dez. 1907. Cambridge. Chem. Univ.-Lab.) FRANZ.

M. Busch und Ludwig Leefhelm, I. *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Hydramide*. Nach den bei den SCHIFFSchen Basen gemachten Erfahrungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1761; C. 1905. I. 1598; s. auch folgendes Ref.) war zu erwarten, daß Hydramide Magnesiumhalogenalkyl addieren und alkylierte Hydramide oder deren Spaltungsprod. liefern würden:



Als Reaktionsprodd. entstehen stark basische Öle, die meist Gemenge von primären und sekundären Basen darstellen. So lieferte *Hydrobenzamid* mit Methylmagnesiumjodid neben α -Phenyläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$, noch α, α -Diphenyl-diäthylamin, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{NH}$. Dies zeigt, daß Hydramide nicht nur zwei — den beiden C—N-Bindungen entsprechend —, sondern drei Moleküle Magnesiumhalogenalkyl aufnehmen, daß also auch eine einfache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gelöst wird:



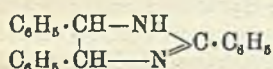
Unter Umständen bleibt die Rk. aber auch auf die zunächst erwartete Addition von nur 2 Mol. Magnesiumhalogenalkyl beschränkt, und man erhält primäres Amin und Aldehyd. Die Rk. scheint um so mehr im letzteren Sinne zu verlaufen, je größer das Alkyl der Magnesiumverb. ist. Naphthylmagnesiumbromid reagiert insofern anormal, als hier Isoamarin als Nebenprod. entsteht, also eine Umlagerung zustande kommt, die sonst nur bei hoher Temperatur vor sich geht. Aus *Anis-hydramid* entstanden immer nur primäre Basen.

Experimenteller Teil. Wenn man 3,6 g Magnesium mit ca. 150 ccm trockenem Ä. und 21,3 g Jodmethyl in Lsg. bringt und 15 g Hydrobenzamid einträgt, so erhält man bei der Zers. mit W. Benzaldehyd, α -Phenyläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$, u. das noch unbekannte α, α -Diphenyl-diäthylamin, $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{CH}]_2\text{NH}$. Hellgelbes, dickes Öl, Kp_{18} . 169—171°, ll. in Ä. und Ä., wl. in W. — Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HCl}$. Krystalle aus Ä.-Ä. (Rhomboeder aus Ä.). Sublimiert über 240° unter Zers., zll. in sd. Ä., zwl. in W. — *Benzoyldiphenyl-diäthylamin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ON} = [(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{CH}]_2\text{NCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Nach der SCHOTTEN-BAUMANN'Schen Methode. Weiße Nadeln aus verd. Ä., F. 92°, ll. in Ä. und Ä., wl. in W. — α -Phenyl-*b*-diphenyl-diäthylharnstoff, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}[\text{CH}(\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$. Aus Diphenyl-diäthylamin- und Phenylisocyanat. Farblose Prismen aus Ä., F. 140°, ll. in h. Ä. und Bzl. Aus Hydrobenzamid u. Äthylmagnesiumjodid entstehen analog α -Phenylpropylamin und α, α -Diphenylpropylamin. Ersteres, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH} \cdot \text{NH}_2$, ist ein wasserhelles Öl, das begierig CO_2 anzieht, Kp_{16} . 99—100°, wl. in W. Chlorhydrat, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl}$. Nadeln aus Ä., F. 194°, ll. in W. und Ä. — *Benzoyl- α -phenylpropylamin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON} = (\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Nadeln aus Ä., F. 115—116°, ll. in Ä. und Ä., wl. in W. — α -Phenyl-*b*-phenylpropylthioharnstoff, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5$. Aus Phenylpropylamin u. Phenylsenföhl. Nadeln oder Blätter aus Ä., F. 126—127°, zll. in h. Ä. und Bzl., unl. in W. — *Phenylpropylsulfamid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NS} = (\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Mit Benzolsulfchlorid. Nadelchen aus Ä., F. 81°, zwl. in verd. Natronlauge. — α, α -Diphenylpropylamin, $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}]_2\text{NH}$. Hellgelbes Öl, Kp_{788} . 293—294°, ll. in Ä. u. Ä., wl. in W. Chlorhydrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N} \cdot \text{HCl}$. Nadeln aus alkoh. Lsg. Sublimiert unzers. F. 258°, zll. in Ä., zwl. in Wasser. — *Benzoyldiphenylpropylamin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{ON} = \text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Nadelchen aus verd. Ä., F. 152°, l. in Ä. und Ä. — *Benzolsulfodiphenylpropylamid*, $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{NS} = \text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NSO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Nadelchen aus Ä., F. 206°. — *Diphenylpropylnitrosamin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N} \cdot \text{NO}$. Rotgelbe Nadeln aus verd. Ä., F. 74°, ll. in Ä. und Ä.

Aus Hydrobenzamid und Propylmagnesiumjodid entstehen α -Phenylbutylamin u. Diphenylidibutylamin. α -Phenylbutylamin (*1'*-Aminobutylbenzol), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Wasserhelles Öl, Kp_{16} . 107—109°, sll. in Ä. und Ä., wl. in W.

Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N, HCl$. Zers. sich über 250° . F. 288° , sl. in A., W., Bzl., wl. in Ä. — *Benzoylphenylbutylamin*, $C_{17}H_{19}ON = C_{10}H_{14}NCO \cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln, F. 128° , l. in A. und Ä., swl. in W. — *Diphenyldibutylamin*, $[C_6H_5 \cdot CH(C_6H_7)]_2NH$. Dickes Öl, Kp_{16} , $181-184^{\circ}$. Chlorhydrat, $C_{20}H_{27}N, HCl$. Derbe Nadelchen aus A., F. 276° , zwl. in A. und W. Aus Hydrobenzamid u. Benzylmagnesiumchlorid entstehen *Diphenyläthylamin* u. *Tetraphenyldiäthylamin*. — *Symm. Diphenyläthylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$. Helles Öl. — *Tetraphenyldiäthylamin*, $C_{28}H_{37}N = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2NH$. Zähes Öl, Kp_{16} , $266-268^{\circ}$. Nadeln aus verd. A., F. $99-100^{\circ}$, sl. in Bzl., Ä., Chlf., zwl. in A., wl. in W. — *Tetraphenyldiäthyl-nitrosamin*, $C_{28}H_{35}ON_2$. Aus dem Amia in Eg. mit Natriumnitrit bei $60-70^{\circ}$. Weiße Nadeln aus A., F. $153-154^{\circ}$, ll. in Bzl. und h. A., zwl. in Ä. Aus 20 g Hydrobenzamid, $4,8\text{ g}$ Magnesium und $31,6\text{ g}$ Brombenzol in 100 ccm Ä. entsteht neben Benzaldehyd und etwas Diphenyl Benzhydrylamin, $(C_6H_5)_2CH \cdot NH_2$. Nitrat. Derbe Nadeln, zwl. in W. und A., F. 197° . Sulfat. Derbe Nadeln, F. 210° . — *Benzoylbenzhydrylamin*, $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln, F. 172° , ll. in sd. A. u. Bzl., zwl. in Ä., unl. in W. — *Benzolsulfobenzhydrylamid*, $C_{15}H_{11}O_2NS = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln, F. 182° , zll. in A., wl. in W. und Natronlauge.

Aus Hydrobenzamid und α -Naphthylmagnesiumbromid entsteht Isoamarin und α -Naphthylbenzylamin, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)CH \cdot NH_2$. Zähes Öl, Kp_{15} , 255° . Nadeln aus Ä. + Pae., F. 121° , ll. in A. und Bzl., zwl. in W. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{18}N, HCl$. Weiße Nadeln aus alkoh. Lsg., F. 275° . Liefert mit Nitril das schon bekannte *Phenylmaphthylcarbinol*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)CHOH$ (F. 86°). Das als Nebenprodukt ent-



standene *Isoamarin* (*2-Phenyl-4,5-trans-diphenyl-4,5-dihydroimidazol*), $C_{21}H_{18}N_2$ (von nebenstehender Formel). Weiße Nadeln, F. 200° . — Chloroplatinat, $C_{43}H_{58}N_4, H_2PtCl_6$. Orangefarbige Nadel-

chen aus verd. A., F. $236-237^{\circ}$ unter Zers. — *Benzoylisoamarin*, $C_{21}H_{17}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln aus A., F. 288° , wl. in A. Aus Anisohydramid und Methylmagnesiumjodid entstand *Anisyläthylamin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$. Wasserhelles Öl, Kp_{12} , $127-131^{\circ}$. Erstarrt an der Luft zu Carbonat. Chlorhydrat, $C_9H_{13}ON, HCl$. Nadeln aus A. + Ä., F. 157° , sl. in W. und Ä. — Nitrat, $C_9H_{13}ON, HNO_3$. Nadeln aus W., F. 114° . — α -Phenyl-b-anisyläthylthioharnstoff, $C_{16}H_{18}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4OCH_3$. Aus Anisyläthylamin u. Phenylsenfölin A. Blättchen aus verd. A., F. $125,5^{\circ}$. — α -Anisylpropylamin, $CH_3OC_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)NH_2$. Aus Anisohydramid und Äthylmagnesiumjodid. Wasserhelles Öl, Kp_{12} , $136-140^{\circ}$. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}ON, HCl$. Nadeln aus A. + Ä., F. $217-218^{\circ}$, sl. in A. und W. — Nitrat, $C_{10}H_{15}ON, HNO_3$. Blättchen, F. 176° . — Saures Sulfat, $C_{10}H_{15}ON, H_2SO_4$. Nadeln aus verd. H_2SO_4 , F. 214° . — *Benzolanisylpropylamin*, $C_{10}H_{14}ON \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln aus verd. A., ll. in A. und Bzl., zll. in Ä., unl. in W., F. 118° . — *p-Methoxybenzhydrylamin*, $(C_6H_5)(CH_3OC_6H_4)CH \cdot NH_2$. Aus Anisohydramid und Phenylmagnesiumbromid. Helles Öl, Kp_{12} , 202 bis 206° , ll. in A. und Ä., wl. in W. — Chlorhydrat, Nadeln, F. 194° . — Nitrat, Blätter aus W., F. 164° . — *Benzylmethoxybenzhydrylamin*, $C_{21}H_{19}O_2N = (C_6H_5)(CH_3OC_6H_4)CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadelchen aus verd. A., F. 174° , ll. in A. u. Ä. — *p-Methoxybenzhydrol*, $C_{14}H_{14}O_2 = (C_6H_5)(CH_3OC_6H_4)CHOH$. Aus dem Chlorhydrat des Amins mit Nitrit. Weiße Nadeln aus W., F. 58° , ll. in A., zll. in h. W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 1-20. 27/12. 1907. Erlangen. Chem. Lab. der Univ.)

POSNER.

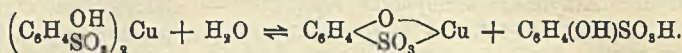
M. Busch und Ludwig Leefhelm, II. Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Benzalaldehylamine. Die Vff haben gefunden, daß die von den aliphatischen Aminen sich ableitenden Alkyli- denverb. außerordentlich glatt Magnesiumhalogenalkyl addieren und so sekundäre Basen liefern. — *Methyl-*

α-phenyläthylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$. Aus Benzalmethylamin und Methylmagnesiumjodid. Kp_{18} , 87°. Kp_{73} , 184°. — Chlorhydrat, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}, \text{HCl}$. Nadeln. F. 173°. — *Methyl-α-phenylpropylamin*, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$. Aus Benzalmethylamin und Äthylmagnesiumjodid. Kp_{20} , 96°. — Chlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}, \text{HCl}$. Nadeln oder Prismen. F. 153°. — *Methylbenzhydrilamin (as-Diphenyldimethylamin)*, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Aus Benzylmethylamin und Phenylmagnesiumbromid. Kp_{90} , 168°. Krystalle aus PAe. F. 40°. — Chlorhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}, \text{HCl}$. Nadeln. F. 238°; ll. in W. und A. — Nitrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}, \text{HNO}_3$. Blätter aus A. F. 146°. — *Äthyl-1-methylbenzylamin (Äthyl-α-phenyläthylamin)*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$. Aus Benzaläthylamin und Methylmagnesiumjodid. Kp_{18} , 90°. Kp_{73} , 194°. — Chlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}, \text{HCl}$. Nadelchen. F. 201°. — *Äthyl-α-phenylpropylamin*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$. Aus Benzaläthylamin u. Äthylmagnesiumjodid. Kp_{90} , 99°. Kp_{73} , 207—208°. — *Äthylbenzhydrilamin*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Aus Benzaläthylamin u. Phenylmagnesiumbromid. Kp_{90} , 175°. Bräunliches Öl, das sich beim Stehen dunkelrot färbt. — Chlorhydrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}, \text{HCl}$. Weiße Nadeln aus A. F. 248°; bräunt sich gegen 240°. — Nitrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}, \text{HNO}_3$. Weiße Blättchen aus A. F. 142°. — *s-α,α-Diphenyldipropylamin*, $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}]_2\text{NH}$. Aus Benzalphenylpropylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)$, und Äthylmagnesiumjodid. Identisch mit der in vorstehender Arbeit beschriebenen Verb. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 20—24. 27/12. 1907. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

L. Rügheimer u. P. Schön, *Über Benzylaminoacetal und Analoge*. Veranlaßt durch die Abhandlung von WOHL u. LANGE (S. 383) teilen Vff. mit, daß sie beim Erhitzen gleicher Mengen *Chloracetal* und *Benzylamin* auf 130—140° ein Basengemisch erhielten, welches unter 14 mm Druck von 60—150° unverändertes Ausgangsmaterial u. dann bei 150—160° *Benzylaminoacetal*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, übergehen ließ. Die Ausbeute an reiner, bei 153—155° sd. Base war sehr befriedigend. — Das *Veratrylamin* reagiert mit Chloracetal bereits im sd. Wasserbade; zur Darst. größerer Mengen des Amins, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, ist das Verf. von JULIUSBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 120; C. 1907. I. 548) nicht recht geeignet, da es zwar ein sehr reines Präparat liefert, die Ausbeuten aber gering sind. Besser ist es, das *Methylvanillinoxim*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$, mit Zinkstaub u. 50%ig. Essigsäure zu reduzieren; man erzielt dann 70% *Veratrylamin* vom Kp_{14} gegen 160° als stark basisches, mit Wasserdampf nur schwer flüchtiges Öl. — Als hauptsächlichstes Nebenprod. tritt das *Diveratrylamin*, $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2]_2\text{NH}$, auf, ein in der Kältemischung erstarrendes, unter 14 mm Druck oberhalb 250° überdest. Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 17—18. 18/1. 1908. [31/1. 1907.] Kiel. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

H. Ley und O. Erler, *Über Salz- und Komplexsalzbildung bei hydroxylhaltigen organischen Säuren*. 1. Kupfersalze der Phenolcarbon- u. Phenolsulfosäuren. Gewöhnlich sind Schwermetallsalze mit sauerstoffhaltigen Anionen stärker dissoziiert, wenn auch die S. stärker dissoziiert ist. Ausnahmen davon wurden beobachtet bei tautomeren reagierenden SS. und bei Oxyssäuren. Außerdem ist die Frage nach der Konstitution der Cuprisalzlsgg. der aliphatischen Oxyssäuren noch nicht befriedigend gelöst. In der Erwartung, daß bei SS. mit phenolartiger Hydroxylgruppe die Entscheidung leichter sein würde, haben die Vff. die Kupfersalze solcher SS. untersucht und gefunden, daß die n. Cu-Salze dieser SS. stark dissoziiert sind im Gegensatz zu den Cuprisalzen der aliphatischen Oxyssäuren, und daß durch Einw. von NH_3 auf die n. Salze Komplexsalze entstehen, in denen das Cu je nach Stellung des Hydroxyls bald Bestandteil des Anions, bald des Kations ist. — Das Kupfersalz der *p-Phenolsulfosäure* zeigt das Verhalten starker SS., die verd. Lsg.

des o-Salzes ist gelbgrün, und zwar, weil die Tendenz zur B. eines basischen Salzes diesem an sich stark dissoziierten Salze eigen ist, so daß folgender hydrolytischer Gleichgewichtszustand anzunehmen ist:



Das basische Salz ist kaffeebraun, in Lsg. gelb. Analoges gilt für die Salze des o- und p-Kresols. Das Kupfersalz der p- und m-Phenolcarbonsäuren ist in W. swl., und nur das Kupfersalz ließ sich in Lsg. untersuchen. Es ist den Werten der elektrischen Leitfähigkeit nach weniger dissoziiert als die der Sulfosäuren und in wss. Lsg. grün. Die Tendenz des Phenolhydroxyds, sich an der Salzbildung zu beteiligen, äußert sich besonders bei der Einw. von NH_3 auf die o-Phenolcarbonate und -sulfonate. In der ortho-Reihe ist die Tendenz zur B. grüner, anionischer Komplexe sehr groß, in der para-Reihe entstehen bei geringen NH_3 -Konzentrationen ebenfalls anionische Komplexe von anscheinend geringer Beständigkeit, bei erhöhter NH_3 -Konzentration werden die Cu-Ionen unter B. blauer, kationischer Komplexe verbraucht. Die m-Salze geben bei geringen NH_3 -Konzentrationen eine intensiv grüne Lsg. und erst bei sehr viel höherer NH_3 -Konzentration tiefblaue. Die Py-(Pyridin-) Verbb. zeigen große Übereinstimmung mit den NH_3 -Verbb. Es ist bei den Oxybenzolcarbonaten und Sulfonaten das H-Atom der o-Hydroxylgruppe von schwächster Dissoziationstendenz, und gleichzeitig entstehen durch Substitution dieses H durch Cu in Ggw. von HO' bestimmter Konzentration besonders stabile anionische Komplexe.

Salze der o- und p-Phenolsulfosäure. Die Darst. der Salze geschah durch Versetzen der Bariumsalze mit CuSO_4 . Aus der über konz. H_2SO_4 im Vakuumexsiccator zuletzt eingengten Fl., die durch Umsetzung der ersten Fraktion Bariumsulfophenolat erhalten war, fiel zuerst hellblaues p-Salz, und erst bei weiterem Eindampfen resultierte smaragdgrünes o-Salz in sechsseitigen Tafeln. Das p-Salz bildet übereinstimmend mit den Angaben von FREUND und POST ein Hexahydrat in hellblauen Nadeln oder mit 10 Mol. W. leicht verwitternde Tafeln. Das o-Hydrat kristallisiert mit 4 Mol. W. Beide Salze weisen in der Leitfähigkeit und in der Gefrierpunktserniedrigung geringe Unterschiede auf. Bei der Einw. von NH_3 auf die Salze entstanden die folgenden: Braunes *Kupfer-o-phenolsulfonat*, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. B. aus dem o-Salz, gel. in wenig W. + NH_3 , braune Nadelchen, die sich beim Erhitzen stark aufblähen, in W. swl. sind. — Komplexes, grünes *Ammoniumsalz der Kupferphenol-o-sulfosäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{c} \text{OCu}\cdot\text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H}(\text{NH}_3)_2 \end{array} \right\rangle\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. B. aus dem vorigen durch konz. NH_3 , smaragdgrüne, prismatische, in k. W. wl. Nadeln. — *Ammoniakat des Kupfer-p-phenolsulfonats*, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_3]_2\cdot\text{Cu}\cdot 4\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. B. aus einer konz. Lsg. des p-Salzes mit überschüssigem konz. NH_3 , dunkelblaue, fast violette, in W. mit grünblauer Farbe l. Nadeln. — *Pyridiniumsalz der o-Kupferphenolsulfosäure*. B. aus dem o-phenolsulfosaurem Salz mit Py, olivgrüne, prismatische, in k. W. mit gelber Farbe l. Salze. — *Pyridinverb. des Kupfer-p-phenolsulfonats*, $(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{SO}_3)_2\cdot\text{Cu}\cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. B. aus dem p-Salz mit Py, blaue, feine Nadelchen. — *Basisches Kupferkresol-o-sulfonat*, $\text{C}_7\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{Cu}$. Gelbgrüne, kleine Blättchen. — *Komplexes, grünes Ammoniumsalz der Kupfer-o-kresol-o-sulfosäure*, $\text{C}_7\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{Cu}(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{NH}_2(\text{NH}_3)$. B. aus der wss. Lsg. des Kupfer-o-kresolsulfonats + NH_3 , dunkelgrüne, rhombische Tafeln. — *Ammoniakat des Kupfer-o-kresol-p-sulfonats*, $[\text{C}_7\text{H}_5(\text{OH})(\text{SO}_3)]_2\cdot\text{Cu}\cdot 4\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Saphirblaue, rhombische Tafeln. — *Pyridiniumsalz der o-Kupferkresolsulfosäure*, $\text{C}_7\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CuOH}\cdot\text{SO}_3\text{H}\cdot 2\text{Py}$. B. aus der Lsg. des o-kresol-o-sulfosauren Cu + Py, dunkelolivgrüne Nadelchen. — *Pyridinverb. des Kupferkresol-p-sulfonats*, $(\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{O}\cdot\text{S})_2\cdot\text{Cu}\cdot 4\text{Py}$. B. aus dem Cu-o-kresol-p-sulfonat in

alkoh.-wss. Lsg. + Py im Überschuß, dunkelblaue Nadeln. — *Kupfersalz der Salicylsäure*, $(C_7H_5O_3)_2Cu \cdot 4H_2O$. B. durch Vermischen von Ba-Salicylat + $CuSO_4$ unter 70° , hellblaue Nadeln mit $4H_2O$, deren wss. Lsg. stark dissoziiert ist. — *Kupfersalz der p-Oxybenzoesäure*, $(C_7H_5O_3)_2Cu \cdot 6H_2O$. Krystallisiert in hellblauen Nadeln. — *Kupfersalz der m-Oxybenzoesäure*, wl., grünblaue Nadelchen mit 1 Mol. H_2O . — *Ammoniumsalz der Kupfersalicylsäure*, $Cu(OC_6H_4CO_2NH_4)_2 \cdot 2H_2O$. Blaugrüne Nadelchen. — *Natriumsalz der Kupfersalicylsäure*, $Cu(OC_6H_4CO_2Na)_2 \cdot 4H_2O$. B. durch Lsg. von Na-Salicylat, $CuSO_4$ und Zusatz von NaOH bis zur Lsg. der Fällung, olivgrüne Blättchen. — *Ammoniakverb. des basischen Kupfersalicylats*, $Cu(OH)O \cdot C_6H_4CO_2H \cdot 2NH_3 \cdot 2H_2O$. Tiefdunkelblaue, prismatische Nadeln, die sich in W. unter Zers. lösen. — *Pyridinverb. des Kupfersalicylats*, $Cu(C_5H_4 \cdot OH \cdot CO_2)_2 \cdot 2Py$. Hellblaue, säulenförmige, in W. fast unl. Nadeln. — *Ammoniakat des Kupfer-p-oxybenzoats*, $(C_7H_5O_3)_2Cu \cdot 2NH_3$. B. aus p-oxybenzoesaurem Kupfer mit überschüssigem NH_3 , dunkelblaue Blättchen, die in W. und A. wl. sind. Die Lsgg. mit geringer NH_3 -Konzentration sind intensiv grün und enthalten höchstwahrscheinlich einen anionischen Komplex, die Lsgg. mit konz. NH_3 sind blau und enthalten ein Kation $(Cu \cdot nNH_3)$. — *Pyridinverbindung des Kupfer-p-oxybenzoats*, $(C_7H_5O_3)_2Cu \cdot 2Py$. B. durch Behandeln des trockenen Cu-p-oxybenzoats mit alkoh. Py-Lsg., hellblauviolette, in A. mit grüner Farbe l. Nadelchen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 401—21. 18/1. 1908. [7/12. 1907.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Heinrich Brunner und Rudolf Mellet, *Über die Bildung organischer Nitroverbindungen durch Einwirkung von ammoniakalischer Silberoxydlösung*. Der eine der Vff. hat schon früher (BRUNNER, Chem.-Ztg. 28. 1124; C. 1905. I. 32) kurz angegeben, daß die früher von ihm angenommene *Isosalicylsäure* nicht existiert, u. daß ihre angeblichen Rkk. auf die B. von Nitrokörpern bei der Einw. von ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. zurückzuführen sind. Ein näheres Studium der aus Salicylsäure und Salicylaldehyd so entstehenden Nitroverb. war sehr schwierig, weil diese Verb. nur in äußerst geringer Menge entsteht, und die Bedingungen der Rk. sich nicht feststellen ließen. Schließlich gelang es, mit Hilfe der Bariumsalze folgende beiden Verb. zu isolieren. — *3-Nitrosalicylsäure*, $C_6H_3(COOH)(OH)(NO)_2$. Weiße Nadeln mit Krystallwasser. F. wasserfrei 144° . $FeCl_3$ gibt blutrote Färbung. — *5-Nitrosalicylsäure*, $C_6H_3(COOH)(OH)(NO)_2$. Weiße Nadeln ohne Krystallwasser. F. 228° . $FeCl_3$ gibt blutrote Färbung, Natronkalk beim Erhitzen Indophenolrk. Auf ein näheres Studium der aus anderen Verb. entstehenden Nitrokörper mußte verzichtet werden. Vff. nehmen an, daß es sich nicht um direkte Nitrierung, sondern um Oxydation primär entstehender Aminoverbb. handelt, doch gelang es nicht, Beweise hierfür zu erbringen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 25—33. 27/12. 1907. Lausanne. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

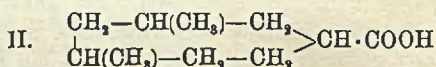
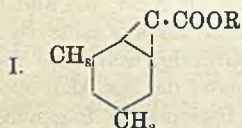
Gabriel Bertrand, *Einwirkung der Tyrosinase auf einige, dem Tyrosin nahe-stehende Körper*. Vf. hat zunächst eine Reihe von Abbauprod. des Tyrosins der Einw. der Tyrosinase unterworfen u. gefunden, daß sämtliche untersuchten Verb., welche durch das Enzym eine Oxydation erfahren, eine freie Phenolgruppe enthielten. Es wurden oxydiert: *p-Oxyphenyläthylamin*, *p-Oxyphenylmethylamin*, *p-Oxyphenylamin*, *p-Oxyphenylpropionsäure*, *p-Oxyphenylessigsäure*, *p-Oxybenzoesäure*, *p-Kresol*, *Phenol*, dagegen gaben die charakteristische Rot-, bezw. Schwarzfärbung nicht: *Phenylalanin*, *Phenyläthylamin*, *Phenylmethylamin*, *Phenylaminoessigsäure*, *Phenylpropionsäure*, *Phenylessigsäure*, *Alanin*, *Glykokoll* etc. Die Länge u. Natur der Seitenkette des Tyrosins hat nur einen sekundären Einfluß auf die Oxydierbarkeit durch die Tyrosinase, solange sie nicht zu sauer oder zu basisch ist. So tritt eine Oxydation (Rotfärbung) durch die Tyrosinase ebenfalls ein beim *Äthyltyrosin*,

Chloracetyltyrosin und *Glycyltyrosin*. — Es erhebt sich nunmehr die Frage, ob in den Proteinstoffen, auf welche die Tyrosinase nicht direkt wirkt, die Phenolgruppe noch frei ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1352—55. [23/12.* 1907.]) DÜSTERB.

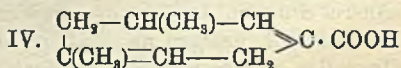
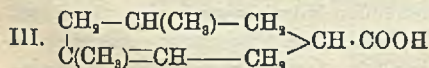
Eduard Buchner und Konrad Delbrück, *Diazoessigester und m-Xylol*. Vor längerer Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2377) haben CURTIUS und BUCHNER gezeigt, daß Diazoessigester mit aromatischen KW-stoffen Prodd. liefert, die den Phenylessigestern isomer sind. Es wurde dann später bewiesen, daß das primäre Einwirkungsprod. als Derivat eines bicyclischen Ringsystems erscheint, bestehend aus einem Sechs- und einem Dreiring, deren Peripherie einen Siebenring vorstellt. Mit bezug auf das Caron war der aus Bzl. und Diazoessigester entstehende Körper als *Norcaradiencarbonsäureester* bezeichnet worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3454; C. 1901. I. 112. 1155) und in ihm die drei vorhandenen Einzelringssysteme nachgewiesen worden. In der vorliegenden Arbeit werden die Substanzen beschrieben, die aus Diazoessigester und *m*-Xylol entstehen. Durch einfaches Kochen von Diazoessigester mit der zehnfachen Menge des KW-stoffes entsteht ein Rohprod. nach folgender Gleichung:



Das entstehende Prod. ist seinem ganzen Verhalten nach *3,5-Dimethylnorcaradien-7-carbonsäureester* (I.). Bei der Verseifung desselben entsteht neben öligen Prodd. eine S., $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Dieselbe liefert ein Hexahydroprod., $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, das keine Doppelbindung mehr enthält und ein Siebenringderivat sein muß. Die S. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ liefert mit HBr *1,3-Dimethylphenyl-4-essigsäure*. Die hexahydrierte S. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ist demnach (siehe das Original) *3,5-Dimethylcycloheptan-7-carbonsäure* (II.). Die ent-

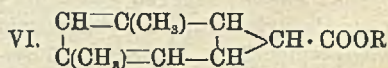
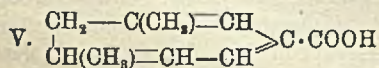


sprechende tetrahydrierte S. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ muß nach verschiedenen Überlegungen die $\Delta^{2,4}$ -*3,5-Dimethylcyclohepten-7-carbonsäure* (III.) und die dihydrierte Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, $\Delta^{2,6}$ -*3,5-Dimethylcycloheptadien-7-carbonsäure* (IV.) sein. Hieraus u. aus dem Über-



gang in *1,3-Dimethylphenyl-4-essigsäure* muß die S. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ die Formel V. haben, also $\Delta^{2,4,6}$ -*3,5-Dimethylcycloheptatrien-7-carbonsäure* sein.

Aus dem *3,5-Dimethylnorcaradien-7-carbonsäureäthylester* konnte kein kristallisiertes, bicyclisches Derivat erhalten werden, wohl aber entstand aus dem entsprechenden Methylester (aus Diazoessigsäuremethylester und *m*-Xylol) wenn auch in schlechter Ausbeute ein kristallisiertes Amid, das als bicyclisch nachgewiesen werden konnte. Hiernach u. nach dem ganzen übrigen Verhalten ist das primäre Prod. der $\Delta^{2,4}$ -*3,5-Dimethylnorcaradien-7-carbonsäureester* (VI.). Bezüglich der eingehenden Diskussion der einzelnen Formel muß auf das Original verwiesen werden.



Experimenteller Teil. *Dimethylnorcaradiencarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (VI.). 500 g *m*-Xylol und 50 g Diazoessigsäureäthylester werden 4 Stdn. gekocht

und im Vakuum destilliert. Fast farbloses Öl. $K_{p_{10}}$. 125—135°. Färbt sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme gelb. Ist anscheinend ein Gemisch von Isomeren. — *3,5-Dimethylnorcaradien-carbonsäureamid*, $C_{10}H_{13}ON$. Aus dem mit Diazoessigsäuremethylester bei 115—120° analog dargestellten Methylester beim Schütteln mit bei 0° gesättigtem Ammoniak. Farblose Nadelchen aus h. W. F. 142°. Gibt mit konz. H_2SO_4 keine Färbung. — *1,3-Dimethylphenyl-4-essigsäure*. Beim Kochen des vorstehenden Amids mit 30%iger H_2SO_4 . Farblose Nadeln aus W. F. 105°. — $\Delta^{7,3,4}$ -*3,5-Dimethylcycloheptatrien-7-carbonsäure* entsteht aus demselben Amid beim Kochen mit 5%iger Natronlauge. Gelbliche Blättchen aus verd. A. F. 151°; swl. in h. W. Gibt mit konz. H_2SO_4 starke Gelbfärbung. Bei längerem Erhitzen mit Natronlauge erniedrigt sich der F. wahrscheinlich durch Verschiebung einer Doppelbindung. — $\Delta^{1,2,5}$ -*3,5-Dimethylcycloheptatrien-7-carbonsäure*, $(CH_3)_2C_7H_5 \cdot COOH$ (V.). Aus 10 g rohem Dimethylnorcaradien-carbonsäureäthylester bei 4—5-stdg. Kochen mit 200 ccm 6%iger Natronlauge. Plache, gelbliche Nadeln aus verd. A. F. 148°. Gibt mit konz. H_2SO_4 starke Gelbfärbung. Blei-, Ferro-, Cupri-, Zink- u. Silbersalz sind wl. — $C_{10}H_{11}O_2Ag$. Nadelchen aus h. W. Hygroskopisch. — *Amid*, $C_{10}H_{13}ON$. Die S. wird in das ölige Chlorid übergeführt und in konz. Ammoniak eingetragen. Nadelchen aus W. oder Ä. F. 107°; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *Dibromid der $\Delta^{1,2,5}$ -3,5-Dimethylcycloheptatrien-7-carbonsäure*, $C_{10}H_{11}O_2Br_2$. Aus der S. und Brom in Eg. Weißes Krystallpulver aus Ä. Färbt sich bei 100° gelb und zers. sich bei 185° — *1,3-Dimethylphenyl-4-essigsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus Dimethylcycloheptatrien-carbonsäure mit Bromwasserstoff in Eg. beim Erwärmen. Farblose Nadelchen aus W. F. 105°. — *Amid*, $C_{10}H_{13}ON$. Mit Hilfe des Chlorids dargestellt. Farblose Nadeln aus W. F. 183°.

$\Delta^{2,6}$ -*3,5-Dimethylcycloheptadien-7-carbonsäure*, $(CH_3)_2C_7H_7 \cdot COOH$ (IV.). Aus 2 g Dimethylcycloheptatrien-carbonsäure in 100 ccm Sodalg. mit 40 g 3%ig. Natriumamalgam und CO_2 in der Kälte. Farblose Nadelchen aus verd. A. F. 123°. Gibt keine Färbung mit konz. H_2SO_4 . — *Amid*. Aus dem öligen Chlorid und konz. Ammoniak. Farblose Blättchen aus W. F. 101°. Verharzt allmählich an der Luft. — *Dibromid*. Aus der S. und Brom in Eg. Krystalle aus Ä. Zers. sich bei 175°. — $\Delta^{2,3}$ -*3,5-Dimethylcyclohepten-7-carbonsäure*, $(CH_3)_2 \cdot C_7H_9 \cdot COOH$ (III.). Aus 2 g Dimethylcycloheptadien-carbonsäure in Soda u. 100 ccm W. beim Kochen mit 50 g 3%ig. Natriumamalgam unter CO_2 -Einleiten. Krystalle aus verd. A. F. 80°. — Na-Salz. Schüppchen; wl. in Natronlauge. — *Amid*. Über das Chlorid dargestellt. Blättchen aus h. W. F. 167—168°. — *3,5-Dimethylcycloheptan- γ -carbolacton*,

$(CH_3)_2C_7H_{10} \begin{matrix} CO \\ < \\ O \end{matrix}$. Aus 1 g Dimethylcyclohepten-carbonsäure und 4 g Bromwasserstoff-Eg. bei 100°. Prismen aus PAe. F. 76°; unl. in Soda u. Natronlauge. Entsteht auch aus der S. beim Kochen mit 50%iger H_2SO_4 und Eg. — *3,5-Dimethylcycloheptan-7-carbonsäure*, $(CH_3)_2C_7H_{11} \cdot COOH$ (II.). Aus 2 g Dimethylcycloheptadien-carbonsäure beim Kochen mit 80 g Amylalkohol und 8 g Natrium. Nicht erstarrendes Öl. — $C_{10}H_{17}O_2Ag$. Gelbliche Blättchen aus W. — *Amid*, $C_{10}H_{13}ON$. Aus dem Chlorid. Weiße Nadeln aus W. F. 151°. (LIEBIGS Ann. 358. 1—35. 6/12. [25/10.] 1907. Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochsch.) POSNER.

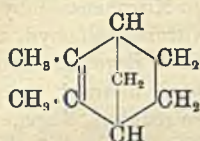
F. W. Semmler u. K. Bartelt, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Derivate und Konstitution des Santens)*. (Fortsetzung von S. 365.) Der π -*Norcampher* liefert mit Benzaldehyd in Natriumäthylat enthaltender, gut gekühlter alkoh. Lsg. eine ölige *Benzalverb.*, $K_{p_{10}}$. 182—184°, D^{20} . 1,041; $n_D = 1,57516$; Mol.-Refrakt. 71,77, ber. für $C_{16}H_{18}O_4$ 68,04. — Wird diese in Acetonlsg. mit der 4 Atomen O entsprechenden Menge $KMnO_4$ oxydiert, so entsteht in geringer Aus-

beute ein bei 105° schm. Körper vom Kp_{10} . 121—127°, der vielleicht das *Norcamphochinon*, $C_9H_{10}O_2$, darstellt; das Hauptprod. ist ein Säuregemisch, aus dem man nach Entfernung der Benzoesäure als Methylester die π -*Norcamphersäure*, $C_9H_{14}O_4$, isolieren kann. Krystalle aus W.; F. 170—171°. — *Dimethylester*, $C_{11}H_{18}O_4$. Kp_9 . 120—123°; D^{20} . 1,078; $n_D = 1,46459$; Mol.-Refrakt. 54,79, ber. 54,23. — Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 5 Tln. Acetanhydrid geht die π -*Norcamphersäure* in ihr *Anhydrid*, $C_9H_{10}O_3$, über; Blättchen aus A., F. 107°. — Das π -*Norcampheroxim*, $C_9H_{14} : N \cdot OH$, wurde durch 12-stdg. Digerieren des Ketons mit Hydroxylamin + $NaHCO_3$ in A. von 50° dargestellt; Kp_9 . 116—120°; D^{20} . 1,012; $n_D = 1,49856$; Mol.-Refrakt. 44,36, ber. 43,37. — Durch $Na + A.$ ließ sich das Oxim zum π -*Norbornylamin*, $C_9H_{17}N$, reduzieren, das beim Abkühlen erstarrt, in der Handwärme jedoch schon wieder fl. wird; Kp_{10} . 69°; D^{20} . 0,9163; $n_D = 1,47642$; Mol.-Refrakt. 42,78, ber. 42,82. — Pikrat, F. 208°. — Das Oxalat zers. sich bei 280°. — Das beim Einleiten von HCl -Gas in die äth. Lsg. der Base ausfallende Chlorhydrat ist luftbeständig und schm. bei 272° unter Zers. — Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit der 7-fachen Menge 25%ig. H_2SO_4 geht das Oxim in π -*Norcampholensäurenitril*, $C_9H_{13}N$, über; Kp_9 . 82—83°; D^{20} . 0,950; $n_D = 1,4720$; Mol.-Refrakt. 39,79, ber. 39,23. — Bei 2-tägigem Verseifen mit alkoh. Kali ergibt das Nitril etwa 50% der Theorie an π -*Norcampholensäure*, $C_9H_{14}O_2$; Kp_{10} . 132—134°; D^{20} . 1,014; $n_D = 1,47936$; Mol.-Refrakt. 43,13, ber. 42,74.

Bei der Einw. von PCl_5 auf in PAe. gel. Norborneol erhält man fast die quantitative Menge *Norbornylchlorid*; F. 59—61°; Kp_{10} . 72—73°; D^{20} . 1,010; $n_D = 1,48422$. — Mit alkoh. Kali spaltet das Chlorid sehr leicht 1 Mol. HCl ab unter Umwandlung in ein *Norcamphen*, C_9H_{14} ; Kp_{10} . 33—35°; D^{18} . 0,8677; $n_D = 1,46658$; Mol.-Refrakt. 38,95, ber. 38,93. — Daß dieser KW-stoff mit dem *Santen* identisch ist, folgt auch aus seiner leichten Überführbarkeit in das *Diketon* $C_9H_{14}O_2$ durch Oxydation mit Ozon; arbeitet man in Acetonlsg. und oxydiert mit der 2 Atomen O entsprechenden Menge $KMnO_4$, so ist die Ausbeute an Diketon (Kp_{10} . 119—124°; D^{18} . 1,031; $n_D = 1,47250$) fast quantitativ, da sich hierbei gleichzeitig nur geringe Mengen einer bei 149—151° schm., noch nicht näher unters. S. bilden. — Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Ameisensäure geht das *Santen* glatt in π -*Norbornylformiat*, $C_{10}H_{16}O_2$, über; Kp_9 . 82—84°; D^{20} . 1,010; $n_D = 1,46559$; optisch inaktiv, sonst identisch mit der früher aus *Teresantsäure* + Ameisensäure hergestellten Substanz. Beim Verseifen des Formiats mit KOH resultierte ein Alkohol vom Kp_9 . 86—88°, der in seinen Eigenschaften durchaus dem π -*Norborneol* aus *Teresantsäure* entsprach, aber ebenso wie letzterer ein Gemisch zweier isomerer Formen darstellen dürfte, die im gleichen Verhältnis zueinander stehen, wie *Isorneol* u. *Borneol*. — Aus der *Oxycamphenilansäure* haben MAJEWSKI u. WAGNER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 29. 124; C. 97. I. 1056) durch H_2O -Abspaltung eine S. $C_{10}H_{14}O_2$ vom F. 147,5—148° erhalten, während MOYCHO u. ZIENKOWSKI (LIEBIGS ANN. 340. 52; C. 1905. II. 550) bei der trockenen Dest. des gleichen Materiales neben dieser *Dehydrooxycamphenilansäure* genannten Substanz noch einen KW-stoff C_9H_{14} , vom Kp . 137,5—138,5° beobachteten, den sie für das von JAGELKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1498; C. 99. II. 207) aus dem *Camphenilon* gewonnene *Camphenilen* ansehen. Vff. halten es für nicht ausgeschlossen, daß die *Dehydrooxycamphenilansäure* mit der *Teresantsäure*, und der KW-stoff mit dem *Santen* zu identifizieren sein wird.

Ihre bisher erzielten Resultate fassen Vff. dahin zusammen, daß die *Teresantsäure*, wie auch das *Santen* in naher Beziehung zur *Camphenreihe*, bzw. zu einem bicyclischen [1,2,2]-Heptansystem, stehen müssen; die *Teresantsäure* ist jedoch tricyclisch und das *Santen* bicyclisch-einfach ungesättigt, wobei in letzterem die Lage der Doppelbindung noch aufzuklären bleibt. π -*Borneol* und π -*Isorneol*

sind sekundäre Alkohole, die bei der Oxydation das Keton π -Norcampher und bei der Dehydratation das Norcamphen = Santen ergeben, aus welchem sie durch Einw. von Ameisensäure zurückerhalten werden können. Das Santenol von ASCHAN (S. 461) muß mit einem dieser Alkohole identisch sein. Neben der früher auf-



gestellten Santenformel ziehen Vf. jetzt auch noch die nebenstehende in Betracht, für welche die B. einer Dicarbonsäure $C_7H_{12}O_4$ (F. 86°) bei der Oxydation des Diketons $C_9H_{14}O_2$ spricht. — Der Name „Norcampher“ soll nur bedeuten, daß die Verb. eine Methylgruppe weniger enthält als der Campher, jedoch wahrscheinlich keine *gem*-Dimethylgruppe; die Frage nach der Stellung des Carbonyls ist noch völlig offen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 125—30. 18/1. [7/1.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

O. Wallach, I. Über die Synthese eines mit β -Pinen verwandten Kohlenwasserstoffs aus Nopinon. — II. Über die Synthese homologer Verbindungen der Dipentenreihe. — III. Über Synthesen in der Terpinenreihe. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 375—91. — C. 1907. II. 1976.)

HELLE.

O. Wallach, IV. Über die Synthese von Anethol aus Anisaldehyd und von Isosafrol aus Piperonal. — V. Über das Vorkommen von Sabinen im Ceylon-Cardamomenöl und im Majoranaöl. — VI. Über isomere Camphene und eine neue Camphen-camphersäure. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 391—99. — C. 1907. II. 1979.)

HELLE.

O. Wallach, VII. Über Kondensationsprodukte cyclischer Ketone mit aromatischen Aldehyden (mitbearbeitet von H. Mallison u. K. von Martius). Zur Aufklärung verschiedener auffallender Beobachtungen bei der Kondensation von Terpenketonen mit Benzaldehyd hat Vf. das Verhalten cyclischer Ketone bei der Kondensation mit aromatischen Aldehyden eingehend untersuchen lassen. Zur Unters. gelangten von Ketonen: Cyclopentanon, 1,2-Methylpentanon, aktives 1,3-Methylpentanon, Hexanon, 1,2-Methylhexanon, inaktives und aktives 1,3-Methylhexanon, 1,4-Methylhexanon und Heptanon, die mit Benzaldehyd, *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd, Dimethyl-*p*-aminobenzaldehyd, *o*- und *p*-Chlorbenzaldehyd, Anisaldehyd, Zimtaldehyd, Piperonal und Cuminaldehyd kondensiert wurden. Die Versuchsbedingungen wurden, um Vergleiche zu ermöglichen, möglichst gleichartig gestaltet, und zwar wurden gewöhnlich zur Einleitung der Kondensation zu einer alkoh. Lsg. des Keton-Aldehydgemisches 3 bis 5 Tropfen 8—10%iger NaOH hinzugefügt; wenn nach Verlauf von 12—24 Stdn. noch keine Kondensation zu bemerken war, wurden einige weitere Tropfen NaOH zugegeben. Bei den benachbart zum CO methylierten Ketonen wurden auf 1 Mol. Keton 1 Mol. Aldehyd, in allen anderen Fällen auf 1 Mol. Keton 2 Mol. Aldehyd verwendet. Von allgemeinen Resultaten hat sich dabei bisher folgendes ergeben:

1. Bei Anwendung reiner, orthoständig substituierter Ketone (also 1,2-Methylpentanon und -hexanon) wurde mit keinem der genannten Aldehyde Kondensation erzielt; man kann daher die genannten Ketone auf diese Weise von anderen trennen und sie so reinigen.

2. Einen Einfluß auf die Kondensationsmöglichkeit vermag auch die räumliche Konfiguration auszuüben, denn bei Anwendung von optisch-aktivem 1,3-Methylhexanon blieb z. B. die Kondensation mit den gechlorten Benzaldehyden unter denselben Bedingungen aus, unter denen sie bei dem inaktiven Keton leicht eintrat. Ferner ist bemerkenswert, daß sich die Kondensationsprodd. des aktiven u. inaktiven 1,3-Methylhexanons mit 2 Mol. Aldehyd meist sehr wenig im F. unterscheiden,

ausgenommen sind allein die Kondensationsprodd. mit m- und p-Nitrobenzaldehyd, die sich daher zur Unterscheidung der optisch verschiedenen Modifikationen des Ketons besser als andere Derivate eignen.

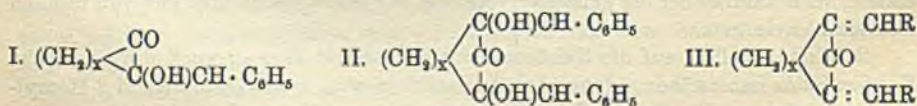
3. Auffallend verschieden verhalten sich bei der Kondensation die drei *Nitrobenzaldehyde*, denn unter den angegebenen Bedingungen geht m-Nitrobenzaldehyd außerordentlich leicht Kondensation ein, viel schwerer schon p-Nitrobenzaldehyd, u. o-Nitrobenzaldehyd reagiert gar nicht; daß aber zu diesem negativen Ergebnis nicht nur die o-Stellung des Substituenten, sondern auch dessen Natur beiträgt, geht daraus hervor, daß o-Chlorbenzaldehyd in der gewünschten Weise reagiert, dagegen sind alle drei Aldehyde in gleicher Weise gegen überschüssiges Alkali bei der Kondensation empfindlich, es entstehen dann dunkel gefärbte Lsg., aus denen Krystallisiertes nicht zu gewinnen ist.

4. Die Kondensationsfähigkeit mit Benzaldehyd nimmt, bei gleichen Versuchsbedingungen, vom Pentanon zum Heptanon hin merklich ab; dabei spielt aber mehr die Löslichkeit des Kondensationsprod. (bzw. die Natur des Aldehyds) eine Rolle, als die Unfähigkeit der höheren Ringketone zur Kondensation an sich, denn Heptanon reagiert sehr schnell mit Zimtaldehyd u. auch viel schneller mit m-Nitrobenzaldehyd als mit Benzaldehyd, während Anisaldehyd und Piperonal sich dem Benzaldehyd ähnlich verhalten.

5. Eine große Rolle spielen die Bedingungen, unter denen die Kondensation eingeleitet wird. Kondensiert man nämlich Benzaldehyd in äußerst verd., wss. Lsg. (ohne A.) und bei Ggw. eines Überschusses von Keton, so lassen sich in einigen Fällen die ersten Prodd. der Kondensation, die Aldole, sowohl das Mono- (I.), wie das Dialdol (II.), fassen; es sind das farblose, beim Erhitzen im Vakuum sich zers. Verbb., die beim Erwärmen mit Eisessig in die Komponenten zerfallen unter gleichzeitiger B. der normalen Benzylidenverb. u. verharzter Kondensationsprodd. Auch beim Kochen der Aldole mit Acetanhydrid erfolgt zunächst Hydrolyse, dann aber wieder partielle Vereinigung zu den gelben Benzylidenverbb. Von solchen Aldolen (mit Benzaldehyd) sind bisher in reinem Zustande dargestellt worden: vom Cyclohexanon das *Monoaldol*, F. 101—102°, und das *Dialdol*, F. 161—162°; vom inaktiven 1,3-Methylhexanon das *Monoaldol*, F. 106—107°, und vom 1,4-Methylhexanon ebenfalls das *Monoaldol*, F. 127°. Aktives u. inaktives 1,3-Methylhexanon verhalten sich bei der Kondensation wiederum deutlich verschieden; von dem aktiven Keton hat sich ein gut definiertes Aldol noch nicht gewinnen lassen.

6. Wenn die Kondensation in alkoh.-alkal. Lsg. nicht gelingt, so darf daraus nicht geschlossen werden, daß sie überhaupt unmöglich sei; es hat sich nämlich ergeben, daß sich Ringketone und Aldehyde auch mit Hilfe von überschüssiger Ameisensäure (98%ig. oder wasserfrei) kondensieren lassen; so liefern Pentanon, Hexanon, i-1,3-Methylhexanon u. 1,4-Methylhexanon (je 1 Mol.) mit 2 Mol. o-Nitrobenzaldehyd normale Kondensationsprodd. Essigsäureanhydrid erwies sich als weniger zu diesem Zwecke geeignet. In manchen Fällen läßt sich die Kondensation ebenso gut mit 10%iger KCN-Lsg. wie mit verd. NaOH einleiten.

7. Bemerkenswert sind die Farbenrkk., welche die sämtlich hell bis tiefer gelb, bzw. orange gefärbten Kondensationsprodd. der allgemeinen Formel III. beim



Lösen in konz. H_2SO_4 geben; diese werden nämlich kaum beeinflußt durch die Natur des Ketons, in hohem Maße aber durch die spezifische Natur (weniger durch die räumliche Stellung) des im angewandten Aldehyd vorhandenen Substituenten.

Die analog zusammengesetzten Pentanon-, Hexanon- und Heptanonkondensationsprodd. verhalten sich also ganz gleich; aber es lösen sich in konz. H_2SO_4 , die mit Benzaldehyd und den Nitrobenzaldehyden dargestellten Kondensationsprodd.: gelb, die Anisaldehydderivate: rot, die Piperonalderivate: carminrot u. die Zimtaldehydderivate: violett.

In nachstehender Tabelle sind die FF. der nunmehr bekannten Kondensationsprodd. der Ketone mit 2 Mol. Aldehyd angegeben. Ein Strich — gibt an, daß unter den gewählten Bedingungen mit NaOH keine Kondensation zu erreichen war; die eingeklammerten [] Zahlen in der Reihe des o-Nitrobenzaldehyds beziehen sich auf die FF. der mittels Ameisensäure erhaltenen Verbb.:

	Pentanon	1,2-Methyl-pentanon	1,3-Methyl-pentanon (aktiv)	Hexanon	1,2-Methyl-hexanon	1,3-Methyl-hexanon (inaktiv)	1,3-Methyl-hexanon (aktiv)	1,4-Methyl-hexanon	Heptanon
1.	191°	—	149—151°	117°	—	122°	128°	98—99°	107—108°
2.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.}	[170,5°]	—	—	[142°]	—	—	[129°]	[153°]	—
3.	210—214°	—	150°	190°	—	158°	129°	153°	173°
4.	230—233°	—	149°	205°	—	206°	172°	204°	209°
5.	292°	—	230,5°	244°	—	—	(109°)	212—214°	—
6.	157,5°	—	—	112°	—	138°	—	121,5°	—
7.	226,5°	—	—	146,5°	—	150°	—	161°	—
8.	215°	—	193,5°	159°	—	114°	111°	141—142°	128—129°
9.	222,5°	—	153,5°	180°	—	135°	150,5°	163—164°	198°
10.	257°	—	159°	189°	—	144,5°	148°	166,5°	137°
11.	145,5°	—	126°	151°	—	93°	97—98°	112,5°	—

1. Benzaldehyd. — 2. o-Nitrobenzaldehyd. — 3. m-Nitrobenzaldehyd. — 4. p-Nitrobenzaldehyd. — 5. Dimethyl-p-aminobenzaldehyd. — 6. o-Chlorbenzaldehyd. — 7. p-Chlorbenzaldehyd. — 8. Anisaldehyd. — 9. Zimtaldehyd. — 10. Piperonal. — 11. Cuminal.

(Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 399—405. 1/1. 1908. [20;7.* 1907.] Göttingen. Univ.-Lab.) HELLE.

Robert Howson Pickard und William Oswald Littlebury, *Die Alkohole der hydroaromatischen und Terpenreihe*. Teil I. *Spaltung der Alkohole in ihre optisch-aktiven Komponenten und Darstellung der Borneole*. Die Spaltung rac. Alkohole durch fraktionierte Krystallisation ihrer l-Methylcarbamate (Journ. Chem. Soc. London 89. 1254; C. 1906. II. 1126) ist wegen der Eigenschaften dieser Körper nicht überall anwendbar. Eine allgemeine Spaltungsmethode scheint aber darin gefunden zu sein, daß man die Alkohole durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid in saure Ester überführt, deren Alkaloid- oder l-Menthylaminsalze umkrystallisiert werden. Das ähnliche Verf. von METH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 695; C. 1907. I. 942) hat den Nachteil, daß es die Anwendung von Schwefelsäure einschließt, welche aus weniger beständigen Alkoholen leicht W. abspaltet. — Rohes l-Borneol wurde nach Tschugajew (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 988; C. 1905. I. 93) über den l-Bornylxantogensäuremethylester gereinigt und zeigte dann $[\alpha]_D = -37,91^\circ$ ($c = 11,5$ in Toluol); beim Erhitzen molekularer Mengen l-Menthylamin und l-Bornylchlorkohlen säureester, $K_{P_{35}}, 130^\circ$ (aus Borneol durch Erhitzen mit Antipyrinchlorcarbonyl in Toluol nach D.R.P. 117624; C. 1901. I. 428 dargestellt), erhält man l-Bornyl-l-menthylcarbamate,

$C_{21}H_{37}O_2N = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$, farblose Prismen aus verd. A., F. 136°; $[\alpha]_D = -71,04^\circ$ ($c = 2,5-4,3$), $[M]_D = -238^\circ$, das unter verschiedenen Bedingungen der Hydrolyse l-Borneol mit $[\alpha]_D = -37,96^\circ$ ($c = 11,5$) liefert; das l-Menthylaminsalz des sauren Phthalsäure-l-bornylesters erhält man durch Umsetzung äquivalenter Mengen des salzsauren l-Menthylamins und des K-Salzes des Esters in wss. Lsg., prismatische Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 160°, $[\alpha]_D = -52,8^\circ$ ($c = 5$ in Methylalkohol); nach Zers. des Salzes mit verd. HCl verseift man den sauren Ester mit sd. alkoh. NaOH und erhält hierbei ein l-Borneol von $[\alpha]_D = -37,61^\circ$ ($c = 8$ in Toluol. — Reines *d-Borneol* erhält man, wenn man 100 g des Handelsprod. in 80 g Bzl. mit 50 g Chlorzink 3 Stdn. kocht, die Lsg. mit angesäuertem W. wäscht u. fraktioniert; zur weiteren Reinigung stellt man den sauren d-Bornylphthalsäureester dar, prismatische Nadeln aus Eg., F. 164°, $[\alpha]_D = 56,7^\circ$ (1,0069 g in 19,85 ccm der alkoh. Lsg.), und krystallisiert dessen l-Menthylaminsalz, $[\alpha]_D = 17,2^\circ$ ($c = 5$ in A.) aus Aceton um; das zurückgewonnene d-Borneol zeigt nach der Isolierung durch Wasserdampfdest.: $[\alpha]_D = 37,08^\circ$ (1,3748 g in 19,95 ccm der alkoh. Lsg.), durch Krystallisation: $[\alpha]_D = 37,03^\circ$ (1,3749 g in 19,85 ccm der alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D = 37,77^\circ$ (2,3056 g in 20 ccm der Lsg. in Toluol).

Isoborneol aus Camphen geht beim 8-stdg. Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 115–120° in den sauren Isobornylphthalsäureester, Prismen aus Eg., F. 168°, über, dessen l-Menthylaminsalz aus verd. A. umkrystallisiert wird; der gereinigte, auskrystallisierte Anteil hat die Zus.: $C_{10}H_{17} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, $C_{10}H_{19} \cdot NH_2$, F. ca. 116–118°, $[\alpha]_D = 29,29^\circ$ ($c = 5$ in A.). Löst man das Salz in Eg. und gießt die Lsg. in W., so scheidet sich der saure Ester, rechtwinklige Prismen, F. 167°, $[\alpha]_D = 76,88^\circ$ (1,0327 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), ab, welcher 2 Stdn. mit der berechneten Menge alkoh. NaOH auf dem Wasserbade erwärmt wird, worauf man das freigemachte *d-Isoborneol* mit Wasserdampf abtreibt; F. 214°, $[\alpha]_D = 34,02^\circ$ (1,0228 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D = 21,32^\circ$ (2,3034 g in 20 ccm der Lsg. in Toluol); bei der Verseifung und Dampfdest. tritt keine Racemisierung ein. — Die Mutterlauge des Menthylaminsalzes wird in verd. Essigsäure gegossen und die gefällte S. in A. mit der berechneten Menge Cinchonin auf dem Wasserbade erwärmt. Das beim Abkühlen sich ausscheidende Salz, $C_{10}H_{17} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot C_{10}H_{19}ON_2$, wird mehrfach aus A. umkrystallisiert und zeigt schließlich F. 206°, $[\alpha]_D = 43,25^\circ$ (0,8762 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). — *l-Isobornylphthalsäure*, harte Knötchen aus Eg., F. 167°, $[\alpha]_D = -76,93^\circ$ (1,0100 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.). — *d-Isoborneol*, Krystalle aus PAe., F. 214°, $[\alpha]_D = -34,34^\circ$ (1,0777 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). — *dl-Isobornyl-l-menthylcarbam*, $C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$, wird beim Umkrystallisieren aus verd. A. nicht zerlegt; die beiden aktiven Komponenten desselben wurden aus den reinen Isoborneolen beim 12-stdg. Erhitzen mit l-Menthylcarbimid auf 120° dargestellt: *d-Isobornyl-l-menthylcarbam*, Prismen aus A., F. 128°, $[\alpha]_D = -1,41^\circ$ (0,5293 g in 19,85 ccm der alkoh. Lsg.). — *l-Isobornyl-l-menthylcarbam*, prismatische Nadeln aus verd. A., F. 118°, $[\alpha]_D = -112^\circ$ (0,5276 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.), leichter l. als die dl-Verb. (Proceedings Chem. Soc. 23. 262. 3/12.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1973–81. Dez. 1907. Blackburn. Municipal Technical School.)

FRANZ.

Robert Howson Pickard und Joseph Kenyon, *Die Spaltung des sekundären Octylalkohols (Methylhexylcarbinol; Octan-2-ol)*. Der sekundäre Octylalkohol kann durch fraktionierte Krystallisation des Brucin- u. dann des Cinchonidinsalzes seines sauren Phthalsäureesters in die optisch aktiven Komponenten zerlegt werden (vgl. vorst. Ref.). Der saure Phthalsäureester des rac. sekundären Octylalkohols entsteht beim 15stdg. Erhitzen molekularer Mengen Octylalkohol und Phthalsäureanhydrid auf 110–120°; man fügt A. hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade; dann löst man

in Soda, zieht die Lsg. mit PAc. aus, säuert an und extrahiert mit Ä.; der saure Ester bildet Krystalle aus PAe., F. 55°, sl. in Bzl., A., Chlf. w. Aceton und Eg. 65 g des Esters löst man in 1 l Aceton und kocht mit 92 g Brucin unter Rückfluß; beim Erkalten der Lsg. scheidet sich das *l-Brucinsalz des sauren Phthalsäureesters des d-sekundären Octylalkohols* ab, Krystalle aus Aceton, F. 151°, $[\alpha]_D = -5,44^\circ$ ($c = 5$ in A.). Das Brucinsalz wird durch Eingießen seiner Lsg. in wenig A. in verd. HCl zers.; der ausfallende *saure d-Octylphthalsäureester* bildet Prismen aus viel PAe., F. 75°, $[\alpha]_D = 42,94^\circ$ (0,9617 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), $[\alpha]_D = 48,08^\circ$ (1,015 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). — Aus der Mutterlauge des Brucinsalzes fällt HCl einen sauren Ester, der in das *Cinchonidinsalz* verwandelt wird; dieses bildet Nadeln aus wss. Aceton, F. 112—116°, $[\alpha]_D = -68,02^\circ$ (0,9497 g in 20 ccm der alkoh. Lösung). *Saurer l-Octylphthalsäureester*, Prismen aus PAe., F. 75°, $[\alpha]_D = -43,27^\circ$ (0,9635 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), $[\alpha]_D = -48,26^\circ$ (1,0049 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). — Die sauren Ester werden beim Kochen mit wss. KOH leicht verseift; der freie Alkohol wird ausgeäthert und fraktioniert. *d-sekundärer Octylalkohol*, $K_{p,20}$. 86°, D_{20}^{20} . 0,8221, Mol.-Refr. D_{20}^{20} 40,28 (ber. 40,44), $[\alpha]_D = 9^\circ$ (1,0335 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), $[\alpha]_D = 9,79^\circ$ (1,0923 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). Bei der Isolierung des Alkohols ist keine Racemisierung eingetreten. (Proceedings Chem. Soc. 23. 286. 13/12.; Journ. Chem. Soc. London 91. 2058—61. Dez. 1907. Blackburn. Municipal Technical School.)

FRANZ.

M. Dubroca, *Über die gegenseitige Löslichkeit von Terpentinöl und Dimethylsulfat*. Terpentinöl dreimal rektifiziert: D_{20}^{20} . 0,8585, n_D^{25} (Brechungsindex, verglichen mit dem leeren Raum, für gelbes Licht bei 25°) 1,4664, α_D (Drehungsvermögen im 100 mm-Rohr für gelbes Licht) —32,45°; nach etwa 5 Monaten: D_{20}^{20} . 0,8619, $n_D^{25} = 1,4675$, $\alpha_D = -32,10^\circ$. — Da Dimethylsulfat durch $Ba(OH)_2$ verseift wird, schlägt Vf. vor, bei der Reinigung nach DUMAS u. PÉLIGOT (Ann. Chim. et Phys. [2] 58. 32. [1835]) das Dimethylsulfat über BaO , das nicht aus Hydrat, sondern frisch aus Nitrat hergestellt ist, zu destillieren. Vf. reinigte das H_2SO_4 -haltige technische Präparat durch fraktionierte Destillation. Nach 3—4maliger Dest. enthielten die Präparate noch Spuren H_2SO_4 : Klare, vollkommen farblose Fl. von wenig hervortretendem, nicht unangenehmem Geruch. F. —26,8° (ließ sich bis —70° unterkühlen); $K_{p,702,5}$. 186°; D_{20}^{20} . 1,3332; D_{20}^{20} . 1,3249; $n_D^{30} = 1,3874$; $n_D^{35} = 1,3855$. Beim Mischen mit Terpentinöl trat keine merkliche Wärmerk. mehr auf (die von VALENTA [Chem.-Ztg. 30. 266; C. 1906. I. 1912] beobachtete Wärmetönung ist auf einen höheren Gehalt an H_2SO_4 zurückzuführen, aber die untere Schicht zeigte noch eine blaß-bis orangefelbe, vorübergehende Färbung beim Schütteln mit Terpentinöl).

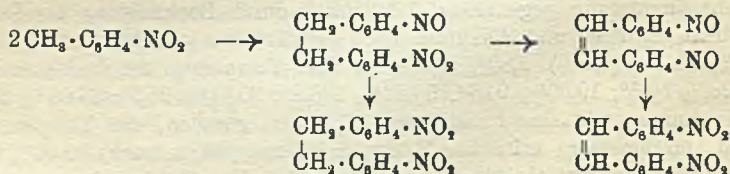
Vf. bestimmte die gegenseitige Löslichkeit durch Beobachtung der Schichtenbildung beim Erhitzen und Abkühlen nach der Methode von ALEXEJEW (Ann. der Physik [3] 28. 306 [1886]): 2,80% Dimethylsulfat, Temperatur der Schichtentrennung 25,2°; 5,28% 50,3°; 19,50% 94,7°; 50,22% 108,2°; 80,54% 95,3°; 93,99% 38°. Die Löslichkeitskurve stellt eine Parabel dar mit einem geraden, der Temperaturachse parallelen Durchmesser; kritischer Punkt (bei Atmosphärendruck) 50,50% 108° (in der Nähe desselben tritt eine blaue Färbung auf). Durch Altern (vor, sowie nach Mischen der Komponenten) wird die Löslichkeit gesteigert. Der geringe Säuregehalt des Dimethylsulfats ist bei kleineren (bis etwa 30%) Dimethylsulfatkonzentrationen ohne Einfluß, steigert bei größeren ebenfalls die Löslichkeit. Wie Bestat. mit Terpentinöl, dem 5% Petroleum zugesetzt war, zeigten, verringert Petroleum die gegenseitige Löslichkeit: die Kurve der Schichtentrennung wird nach rechts (zu höheren Temperaturen) verschoben.

Erhitzt man gewisse Mischungen von Terpentinöl u. Dimethylsulfat oberhalb 120°, so tritt beim Abkühlen, ehe die Schichtenbildung erfolgt, eine gelbe bis dunkel-

rote (je nach Temperatur u. Dauer des Erhitzens) Färbung auf, welche an die von BRÜERE (Arch. der Pharm. 90. 1428) an Terpentinöl u. Diäthylsulfat beobachteten Erscheinungen (B. von *Cymol*) erinnert. (Journ. de Chim. physique 5. 463—87. 30/11. [Juni.] 1907. Bordeaux.) GROSCHUFF.

Thomas Weatherill Harrison u. Frederick Mollwo Perkin, *Die Wirkung von Dimethylsulfat auf Öle der aromatischen und aliphatischen Reihen* (s. vorst. Ref.). Vf. findet in Übereinstimmung mit GRAEFE (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 112; C. 1907. I. 1813), daß die von VALENTA (Chem.-Ztg. 30. 266; C. 1906. I. 1912) angegebene Methode zur *Best. von Teerölen* in Gemischen mit *Harz- u. Mineralölen* für quantitative Bestst. nicht zu empfehlen ist. Zwar sind die Teeröle mit Dimethylsulfat in allen Verhältnissen mischbar, aber es sind auch die anderen Öle zum Teil beträchtlich (siehe die Tabellen im Original) in Dimethylsulfat l. In Gemischen ist einerseits die Löslichkeit der letzteren Öle in der Dimethylsulfatschicht oft größer, und wird andererseits ein Teil des Teeröles in der unteren (Mineralöl-) Schicht gelöst. Dies geschieht auch bei dem von VALENTA zum Verdünnen zu viscoser Öle empfohlenen Nitrobenzol; Dimethylsulfat konnte Vf. in der Mineralölschicht nicht nachweisen. — Die VALENTAsche Methode ist als qualitative Methode von Nutzen. Man muß aber das Öl aus der Dimethylsulfatschicht (Verseifen mit alkoh. KOH, Verdünnen mit W. und Extrahieren mit Ä.) isolieren und noch nach einer anderen Methode prüfen. (The Analyst 33. 2—11. Januar.) GROSCHUFF.

Arthur George Green, Arthur Hugh Davies und Ronald Smith Horsfall, *Die Farbstoffe der Stilbengruppe. Teil IV. Die Einwirkung von kaustischen Alkalien auf p-Nitrotoluol und seine Derivate.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 85. 1432; C. 1904. II. 1740.) Die Oxydationsprodd. der unter dem Einfluß von kaustischen Alkalien aus den p-Nitrotoluolen entstehenden gefärbten, aber sehr unbeständigen Substanzen hängen von der Reaktivität des angewandten Nitrotoluols ab, die selbst wieder durch die Natur eines vorhandenen o-Substituenten bestimmt ist. Während beispielsweise die o-Cyanverb. (wie die früher untersuchten Chlor- und Phenylsulfonatderivate) nur ein Stilbenderivat liefert, wurden aus der Methyl-, Methoxy- und Carboxylverb. Dibenzylverb. erhalten, aus dem p-Nitrotoluol selbst aber Dibenzyl- und Stilbenverb. Solche Verb., welche nur schwer und unter B. roter Kondensationsprodukte reagieren, bilden hauptsächlich Dibenzylverb., während größere Reaktionsfähigkeit über violette bis blaue Zwischenprodukte zu Stilbenen führt. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Kondensation in zwei Stufen erfolgt, denen dann zwei Oxydationsprodd. entsprechen:



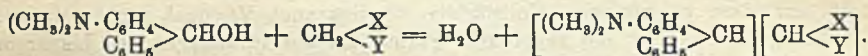
Substituenten, welche also die Kondensation beschleunigen, fördern die B. von Stilbenverb. Unter gleichen Bedingungen haben Methyl-, Methoxy-, Amino- und Carboxylgruppe nur einen geringen Einfluß im Vergleich zu den starken Wrkgg. der Sulfophenyl-, Cyan- und besonders der Nitrogruppe.

O. FISCHER u. HEPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2231) erhielten aus p-Nitrotoluol und alkoh. NaOH neben kleinen Mengen Dinitrodibenzyl und Dinitrostilben hauptsächlich ein „Dinitrosostilben“, das aber wahrscheinlich Dinitroazodistilben, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, ist, und durch weitergehende

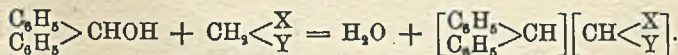
Kondensation aus dem als Zwischenprod. auftretenden wahren Dinitrosostilben entsteht. Um also die B. dieses Prod. zu vermeiden, muß die Oxydation der Nitrososverb. im Moment der B. erfolgen. *4,4'-Dinitrodibenzyl*, $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, entsteht fast allein, wenn man 5 g p-Nitrotoluol u. 100 ccm kalter 33%ig. methylalkoh. KOH in der Kälte in einem offenem Gefäß kräftig schüttelt; gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 180—182°. Bei etwas erhöhter Temperatur und längerer Versuchsdauer erhält man *4,4'-Dinitrostilben*, $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbe Blättchen aus Eg., F. 292—294°; entfärbt Permanganat sofort. — In der Kälte entsteht unter denselben Bedingungen aus p-Nitro-o-xylol *4,4'-Dinitro-2,2'-dimethyldibenzyl* (*4,4'-Dinitro-s.-di-o-tolyläthan*), $C_{16}H_{16}O_4N_2$, citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 222—224°. — Analog liefert p-Nitro-o-tolylmethyläther *4,4'-Dinitro-2,2'-dimethoxydibenzyl* (*4,4'-Dinitro-2,2'-dimethoxy-s.-diphenyläthan*), $C_{16}H_{16}O_6N_2$, gelbe Blättchen aus Essigester, F. 178—180°. — 5 g p-Nitrotoluylsäure löst man in 12 ccm W. unter Anwendung von 1,4 g Na_2CO_3 ; zu dieser h. Lsg. gibt man 35 ccm einer Natriumhypochloritlsg. (7,4% aktives Cl) und 50 ccm Natronlauge (33% NaOH), erhitzt das Gemisch schnell zum Kochen und gießt es noch vor dem Auftreten einer Färbung in ein Gemisch von 100 ccm konz. HCl und 300 ccm W.; der gelbliche Nd. wird mit 30%ig. A. ausgekocht und aus Kresol umkrystallisiert; *4,4'-Dinitrodibenzyl-2,2'-dicarbonsäure* (*4,4'-Dinitro-s.-diphenyläthan-2,2'-dicarbonsäure*), $C_{16}H_{12}O_8N_2$, bildet farblose Tafeln, F. 299—300° (Zers.), swl. in W., A. — 10 g p-Nitro-o-cyantoluol werden in 30 ccm Pyridin gel. und mit 300 ccm A. vermischt; zur k. Lsg. setzt man 160 ccm Natriumhypochloritlsg. (4,75% Cl) und 60 ccm konz. wss. NaOH; der Nd. wird abfiltriert und mit sd. A. gewaschen; *4,4'-Dinitro-2,2'-dicyanstilben*, $C_{16}H_8O_4N_4$, bildet kleine Krystalle aus Eg., F. ca. 258° (Zers.). Die Hydrolyse des Nitrils wird durch Nebenrkk. gestört. (Proceedings Chem. Soc. 23. 289. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 2076—83. Dezbr. 1907. Leeds. Univ. Depart. of Tinctorial Chemistry.)

FRANZ.

B. Fosse, Aromatische Alkohole. Neue Reaktionen. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 643; C. 1907. I. 1696.) Das *p-Dimethylaminobenzhydrol* kondensiert sich wie das MICHLERSche Hydrol mit den Methylenverb. unter Austritt von W. in folgendem Sinne:



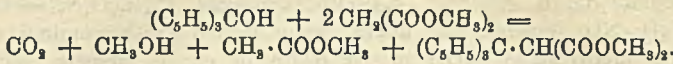
p-Dimethylaminobenzhydrylbenzoylaceton, kleine, blaß schwefelgelb gefärbte Krystalle, F. 157—158° (Capillare). — *p-Dimethylaminobenzhydrylacetylaceton*, farblose Nadeln, F. 131° (Hg-Bad und Capillare). — In gleicher Weise reagiert das *Benzhydrol* selbst mit den β -Ketosäureestern und den β -Diketonen:



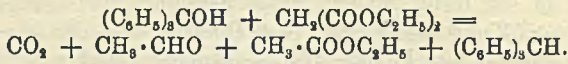
Benzhydrylacetessigsäureäthylester, F. 85—87° (Capillare), bereits von HENDERSON auf einem anderen Wege erhalten. — *Benzhydrylbenzoylessigsäureäthylester*, Nadeln, F. 135° (Hg-Bad). — *Benzhydrylbenzoylaceton*, weiße Nadeln, F. 148—150° (Capillare). — *Benzhydrylacetylaceton*, F. 116° (Hg-Bad).

Wie das Benzhydrol verhalten sich verschidene diarylierte sekundäre Carbinole: *Phenyl- α -naphthylmethylbenzoylessigsäureäthylester*, F. wechselt mit der Dauer des Erhitzens; in der Capillare liegt er oberhalb 160°. — *Phenyl- α -naphthylmethylacetylaceton*, F. 126° (Hg-Bad). — *Phenyl- α -naphthylmethylbenzoylaceton*, F. 185 bis 185,5° (Capillare). — *p-Methylbenzhydrylacetylaceton*, F. 104—106°. — *p-Methylbenzhydrylbenzoylaceton*, F. 130° (Hg-Bad).

Triphenylcarbinol reagiert beim Erhitzen mit Malonsäuremethylester im Sinne folgender Gleichung:

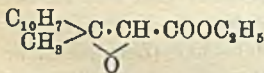


Der entstehende *Triphenylmethylmalonsäuremethylester* schmilzt bei 130—131° (Hg-Bad). Mit Malonsäureäthylester verläuft die Rk. zum Teil im gleichen Sinne — B. von *Triphenylmethylmalonsäureäthylester* — zum Teil in folgender Weise:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1290—93. [16/12.* 1907.]) DÜSTERBEHN.

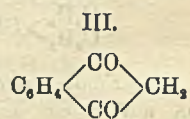
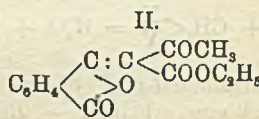
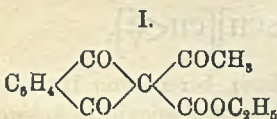
Georges Darzens, *Glycidester und Aldehyde in der Naphthalinreihe*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 714; C. 1906. I. 1423.) α -Naphthylmethylketon kondensiert sich mit Monochloressigester in Ggw. von Na-Äthylat zum α -Naphthylmethylglycidsäureäthylester von nebenstehender Formel; Ausbeute 45%. Geruchlose dickliche Fl., Kp₄. 165—170°. Notwendig ist es, das



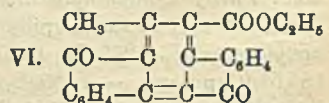
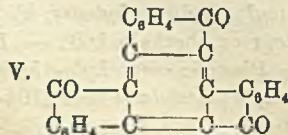
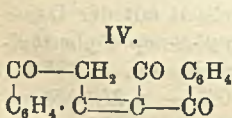
Produkt vor der Rektifikation mit Wasserdampf zu behandeln, um zuvor das nicht in Rk. getretene Ausgangsmaterial zu entfernen. Durch Verseifen des Esters und

Dest. der resultierenden freien S. im Vakuum erhält man den α -Naphthylmethylacetaldehyd, $(CH_3)(C_{10}H_7)CH \cdot CHO$, blaß ambrafarbene Fl. von schwachem, etwas an Hydratropaaldehyd erinnerndem Geruch, Kp₄. 131—132°; Semicarbazon, F. 209 bis 210°. — β -Naphthylmethylketon liefert in analoger Weise β -Naphthylmethylglycidsäureäthylester, geruchlose Fl., Kp₅. 175—180°, und β -Naphthylmethylacetaldehyd, F. 53°; Semicarbazon, F. 134—135°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1342—43. [23/12.* 1907.]) DÜSTERBEHN.

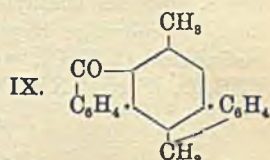
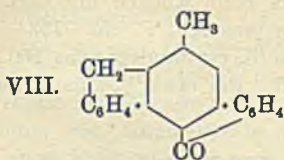
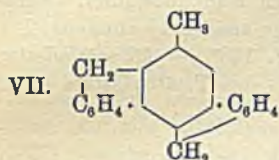
G. Errera, *Über die Struktur des Phthalacens*. Aus dem Phthalaconcarbonsäureester, $C_{21}H_{11}O_9COOC_2H_5$, hatte GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1389. 1397) Derivate des Phthalacens, $C_{21}H_{16}$, gewonnen, ohne die Konstitution dieser Verb. aufklären zu können. Vollständig ist dies auch Vf. noch nicht gelungen, doch entspricht die von ihm abgeleitete Formel für das Phthalacen den bisher bekannten Tatsachen. Bei der Darst. des Phthalaconcarbonsäureesters entsteht sekundär das von MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1908; C. 1906. II. 344) in seiner Konstitution aufgeklärte Tribenzoylenbenzol. Seine B. aus Phthalsäureanhydrid u. Acetessigester kann man leicht in der Weise erklären, daß aus einer intermediären Verb. der Formel I. oder II. das Diketohydrinden (Formel III.) entsteht,



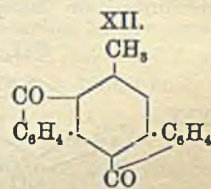
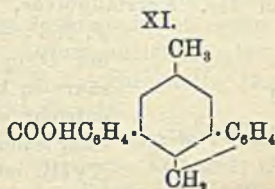
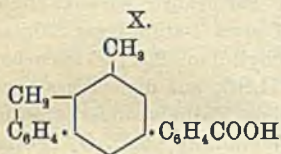
aus dem (2 Mol.) sich unter Austritt von W. (1 Mol.) das Anhydrobisdiketohydrinden (Formel IV.) bildet. Letzteres kondensiert sich mit einem 3. Molekül Diketo-



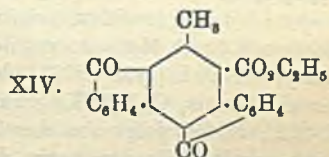
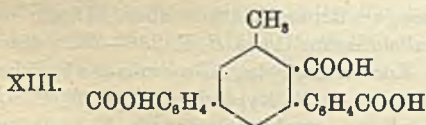
hydrinden zum *Tribenzoylbenzol* (Formel V.) und mit 1 Mol. Essigester zu einer Verb. (Formel VI.) von der Zus. des *Phthalaconcarbonsäureesters*. Die angenommene Formel steht im Einklang mit den bisher bekannten Rkk., doch ließ sich der Ester noch nicht aus Phthalylacetessigester, aus Natriumhydrindencarbonsäureester, aus Diketohydrinden oder aus Anhydrobisdiketohydrinden direkt synthetisieren. Für das Phthalacen selbst würde sich hiernach die Formel eines *3,4,5,6-Di-o-benzyltoluols* (VII.), für das *Phthalacenoxyd* Formel VIII. oder IX., für die *Phthalacensäure* Formel X. oder XI. ergeben. Für das vom Vf. dargestellte *Phthalacon* folgt die Formel XII. eines *3,4,5,6-Dibenzoyltoluols* und für die *Phthalaconcarbonsäure* die Formel XIII. einer *Di-m-diphenyltoluol-2,2',2''-tricarbonsäure*.



säure Formel X. oder XI. ergeben. Für das vom Vf. dargestellte *Phthalacon* folgt die Formel XII. eines *3,4,5,6-Dibenzoyltoluols* und für die *Phthalaconcarbonsäure* die Formel XIII. einer *Di-m-diphenyltoluol-2,2',2''-tricarbonsäure*.

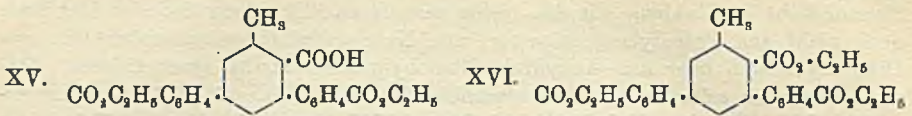


Experimenteller Teil. *Phthalaconcarbonsäureester*, $C_{24}H_{16}O_4$ (Formel XIV.), Darst. nach GABRIEL (l. c.), jedoch aus nur 160 g Acetessigester auf 200 g Phthal-säureanhydrid. Zur Trennung des Esters vom *Tribenzoylbenzol* ist statt der Essigsäure Bzn. zu empfehlen. — *Phthalacon*, $C_{21}H_{12}O_2$ (Formel XII.). B. a) Wie das Phthalacenoxyd (vgl. GABRIEL) aus 2 g Phthalacen in essigsaurer Lsg. durch Erhitzen mit 3 oder 4,5 g fein gepulvertem $K_2Cr_2O_7$ statt 1,5 g. b) In schlechterer Ausbeute bei der Trockendest. von Phthalaconcarbonsäure für sich oder besser gemischt mit Zinkpulver. Gelbe Nadelchen (aus Bzl., Xylol oder Essigsäure), F. 257 bis 259°, wl. in den üblichen Solvenzien. — *Di-m-diphenyltoluol 2,2',2''-tricarbonsäure*, $C_{32}H_{16}O_6 + 3H_2O$ (Formel XIII.). B. beim Schmelzen von 15 g Phthalacon-

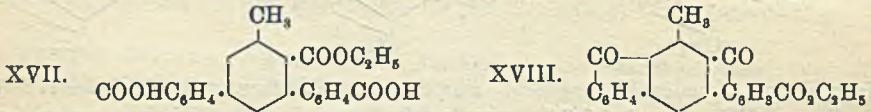


carbonsäure mit etwa 200 g KOH im Nickeltiegel unter Erhitzen im Ölbad bis auf 300°. Reinigung der S. zweckmäßig über den Diäthylester (s. u.). Die entwässerte S. $C_{32}H_{16}O_6$ ist hygroskopisch und stellt eine amorphe, bezw. kristallisierte Form dar, F. 212—215°, bei 240° sich zers., ll. in A., Essigsäure und Essigester, swl. in W., unl. in PAe. Dreibasische Säure; Alkalisalze ll. in Wasser. Ca-Salz, $(C_{32}H_{13}O_6)_2Ca_3 \cdot 14H_2O$, ebenfalls teils amorph, teils kristallinisch, bei 160° wasserfrei. *Diäthylester*, $C_{26}H_{14}O_6$ (Formel XV.). B. In guter Ausbeute bei mehrstündigem Kochen der S. mit absolutem, 10% H_2SO_4 enthaltendem A. Krystallisiert mit W. oder A., F. des davon durch vorsichtiges Erwärmen befreiten Esters 189—190°, ll. in W., enthaltend die zur Sättigung erforderliche Menge KOH. Diese leichte Esterifizierbarkeit der *Di-m-diphenyltoluol-2,2',2''-tricarbonsäure* spricht für die ange-

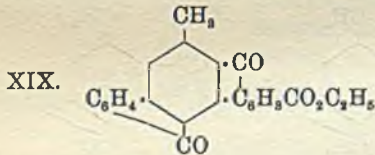
nommene Formel. Der entsprechende *Dimethylester* läßt sich nur schwierig in fester Form erhalten. — *Triäthylester*, $C_{25}H_{30}O_6$ (Formel XVI.). B. aus dem Ag-Salz



der S. oder des Diäthylesters beim Kochen mit C_4H_9J am Rückflußkühler. Farblose, nadelförmige Krystalle (aus A.), F. 152—153°. Der analog gewonnene *Tri-methylester*, $C_{25}H_{30}O_6$, weißes Krystallpulver (aus Bzl.), F. 198°. — *Monoäthylester*, $C_{24}H_{30}O_6$ (Formel XVII.). B. Bei etwa $\frac{1}{3}$ -stünd. Kochen des Triäthylesters in A.



mit einer genügenden Menge konz. wss. KOH-Lsg. tritt, allerdings nur teilweise, Verseifung zum Monoester ein. Krystallpulver, noch Essigsäure zurückhaltend, F. 258°. — Bei etwa 1-stündigem Erhitzen



nicht aufzuklären gelang. (Gaz. chim. ital. 37. II. 624—36. 31/12. [Juli.] 1907. Messina. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Arthur George Perkin, *Methyläther einiger Oxyanthrachinone*. Die wiederholte Unters. der wichtigsten, in *Oldenlandia umbellata* vorkommenden Anthrachinonderivate ergibt, daß diese Verb. entgegen der Vermutung BÖCKs (Monatshefte f. Chemie 23. 1008; C. 1903. I. 290) die ihnen früher zugeschriebenen Konstitutionen haben und keine hydrierten Anthrachinone sind. Der *Anthragalloldimethyläther A* liefert ein dem früher beschriebenen NH_4 -Salz entsprechendes K-Salz, $C_{16}H_{11}O_5K$, violette Blättchen, welche an der Luft schnell zers. werden, und geht leicht in den von BÖCK erhaltenen Anthragalloltrimethyläther über. Dieser entsteht auch durch Methylierung des *Anthragalloldimethyläthers B*, F. 230—232°, dessen Acetylderivat bei 176—178° schm. — Die Konstitution des *Alizarin- α -methyläthers*, der ein K-Salz, $C_{15}H_9O_4K$, granatrote Nadeln u. ein Acetylderivat, $C_{15}H_9O_4 \cdot C_2H_5O$, F. 212°, bildet, folgt aus der Tatsache, daß er aus Alizarin durch Methylierung nicht erhalten werden kann, da immer nur die m-Verb. neben geringen Mengen des Diäthers entsteht, er selbst aber sehr leicht in den Alizarindimethyläther verwandelt werden kann (vgl. GRAEBE, LIEBIGS Ann. 349. 201; C. 1906. II. 1336). Auch die früheren Angaben über den *Hystazarinmonomethyläther* erweisen sich als zutreffend; bei der Methylierung durch Methylsulfat und Alkali geht er in den *Hystazarindimethyläther*, $C_{14}H_9O_3(OCH_3)_2$, gelbe Nadeln aus A. und Eg., F. 235 bis 236°, wl. in A., über, der auch aus Hystazarin erhalten wird. m-Oxyanthrachinon bildet den *Monomethyläther*, $C_{14}H_7O_3 \cdot O \cdot CH_3$, gelbe Nadeln aus A. und Eg., F. 192 bis 193°. Der sogenannte Anthragalloldimethyläther C konnte wegen Materialmangel nicht noch einmal untersucht werden.

Die Stellung der Methoxygruppen in den Anthragalloldimethyläthern A und B. Aus dem leichten Übergang der beiden Dimethyläther in den

Trimethyläther kann der Schluß gezogen werden, daß in beiden Äthern eine Methoxygruppe in 1 steht, für die beiden Äther also die Formel I. und II. in Betracht



kommen. Die dritte noch mögliche Formel mit OH in 1 wird wohl dem synthetischen Dimethyläther Böcks zukommen. Da nun die Methoxygruppe des Alizarin- α -methyläthers durch sd. Alkali ziemlich leicht hydrolysiert wird, so ist anzunehmen, daß auch die α -Gruppe der Dimethyläther abgespalten werden können. Eine partielle Hydrolyse konnte nun durch 10%ig. KOH bei 160° (bei Äther B 180°) bewirkt werden; das blaue Prod. aus Äther A ist offenbar Methoxyalizarin, OH:OH:OCH₃ = 1:2:3, während aus B eine rote, alkal. Lsg. erhalten wird, durch welche die B. des Methoxypurpuroxanthin, OH:OCH₃:OH = 1:2:3, angezeigt wird. Die Hydrolyse mit Schwefelsäure bei 100° verwandelt den Äther A in reines Methoxyalizarin, das selbst sehr beständig gegen Schwefelsäure ist, während der Äther B in 7 Stdn. völlig in Anthragollol übergeht, also keine Methoxygruppe in 3 enthält. Demnach hat der Anthragalloldimethyläther A, F. 209°, die Konstitution I., der Äther B, F. 230—232°, die Formel II. Der Äther A bildet auch wie der Alizarin- α -methyläther ein wl. K-Salz.

Eine Nachprüfung des *Emodinmonomethyläthers* bestätigt die früheren Angaben, so daß OESTERLES (Arch. der Pharm. 245. 287; C. 1907. II. 824) Annahme, er sei mit dem Monomethyläther des Trioxymethylantrachinons identisch, falsch ist. (Proceedings Chem. Soc. 23. 288. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 2066—75. Dezbr. 1907. Leeds. Univ. Dyeing. Depart. Clothworkers Research Lab.)

FRANZ.

L. Marchlewski, *Zur Phylloxanthinfrage*. Gegen TSWETT hält Vf. aufrecht, daß TSWETTS Angabe, *Phylloxanthin* verursache im Spektrum sechs Bänder zwischen B und F unrichtig ist; ein Band zwischen dem 1. Band auf C und dem Band bei D existiert im optisch reinen Phylloxanthin nicht. (Biochem. Ztschr. 7. 282—85. 19/12. [31/10.] 1907. Krakau. Med.-chem. Inst. der Univ.)

RONA.

L. Marchlewski und J. Rettinger, *Zur Chemie des Blutfarbstoffs*. 8. vorläufige Mitteilung. Durch Kombination von *Hämopyrrol* mit *Benzoldiazoniumchlorid* in äth. Lsg. fällt beim Stehen aus der brauroten Lsg. das Hauptprod. (Benzoldisazomethylpropylpyrrol) aus u. aus dessen Mutterlaugen ließen sich durch Konzentration in A. wl. rubinrote Krystalle isolieren. Es bleibt endlich eine braune Lsg. zurück, die konzentriert, grüne, schlecht ausgebildete Kryställchen absetzt. Diese sind unl. in W., l. in A. mit blauer Farbe, die unter Einfluß von Alkali rotviolett wird. Die äth., rotviolette Lsg. der Substanz erzeugt im Spektrum zwei Bänder: I. λ —601—573, II. λ —560—536. — Die trockene, äth. Lsg. gibt mit konz. HCl sofort die Abscheidung eines grünen Chlorhydrats; daneben scheint ein blaues Chlorhydrat zu existieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 151—52. 31/12. [28/11.] 1907. Krakau. Chem.-med. Lab. d. Univ.)

RONA.

K. George Falk u. J. M. Nelson, *Die Stereochemie des Indigos*. Vorläufige Mitteilung. Organische Verbb., die eine doppelte Bindung enthalten, können im allgemeinen in zwei geometrisch-isomeren Formen existieren. Wenn von solchen Verbb. das eine Isomere gefärbt ist, so ist, wie sich aus einer Zusammenstellung derartiger Substanzen (vgl. das Original) ergibt, das

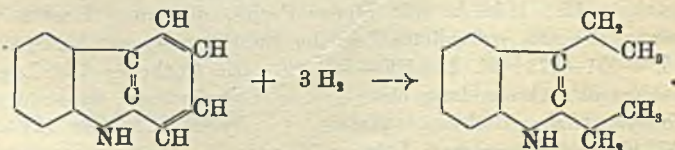
andere Isomere entweder farblos oder anders gefärbt. Von Verbb., die eine doppelte Bindung zwischen 2 C-Atomen enthalten, ist die cis-Form tiefer gefärbt, bei den Oximen haben die anti-Formen höhere FF., sind tiefer gefärbt und schwerer l. Bei Hydrazonen schmelzen die anti-(α)-Formen niedriger, sind tiefer gefärbt und leichter l. Bei Diazosulfosäuren sind die syn-Formen tiefer gefärbt, während bei Diazoeyaniden die anti-Formen tiefer gefärbt sind und höhere FF. besitzen.

Indigo hat zweifellos die Strukturformel I., bei der die CO-Gruppe sich in cis-Stellung befinden. Es muß nun angenommen werden, daß es eine andere als der gewöhnliche Indigo gefärbte isomere Verbindung von der Formel II. geben kann.



LIEBERMANN u. DICKHUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 4130; C. 92. I. 300) haben einen rot gefärbten Diacetylindigo beschrieben. Ein Ersatz von H durch Acetyl bewirkt im allgemeinen keine wesentliche Farbänderung. Es kann deshalb angenommen werden, daß bei dieser Rk. eine Umlagerung in eine stereoisomere Form eintritt, und daß das eine Isomere des Indigos blau, das andere rot gefärbt ist. Vff. haben die Angaben von LIEBERMANN u. DICKHUTH nachgeprüft und in jeder Beziehung bestätigt gefunden. Es existieren demnach zwei isomere *Diacetylindigweiß*. LIEBERMANN u. DICKHUTH setzen auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der beiden Verbb. in k. Alkali in der α -Verb. das Vorhandensein der Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$, in der β -Verb. dagegen das der Gruppe $-\text{C}(\text{OH})=\text{C}=\text{C}(\text{OH})-$ als Ursache der Isomerie voraus, trotzdem es sich als unmöglich erwies, die eine der Verbb. in die andere überzuführen. Vff. halten es für wahrscheinlicher, daß die direkt aus cis-Indigo entstehende α -Verb. optisch-inaktives (durch innere Kompensation, analog wie bei der Mesoweinsäure) Diacetylindigweiß ist, während die β -Verb. aus trans-Diacetylindigo entsteht und deshalb ein racemisches Gemisch darstellt, das in die optisch-aktiven Konstituenten zerlegt werden kann. Vff. sind mit Verss. zur Prüfung dieser Annahme beschäftigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1739—44. Dez. [Sept.] 1907. HAVEMAYER Lab. of Columbia Univ.) ALEXANDER.

M. Padoa und C. Chiaves, *Katalytische Wirkungen fein verteilter Metalle auf die stickstoffhaltigen Verbindungen*. Wie Acridin liefert auch Carbazol mit Nickel und H ein Indol (vergl. PADOA und FABRIS, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 921; C. 1907. II. 612) wahrscheinlich ein α,β -Diäthylindol gemäß dem Schema:

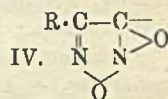
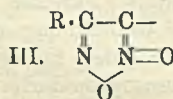
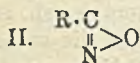
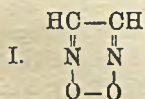


Da Carbazol verhältnismäßig wenig flüchtig ist und selbst bei 300° wenig vom H-Strom mitgerissen wurde, arbeiteten Vff. mit einem gewöhnlichen Laboratoriumsautoklaven, in den sie das Carbazol brachten, darüber auf einen kleinen gläsernen Dreifuß einige g reduziertes Ni gaben und mit einem gewöhnlichen Cylinder von komprimiertem H in Verb. setzten. Erhitzt wurde 12—18 Stdn. auf 200—220° bei einem Drucke von etwa 8—10 Atmosphären. Ein großer Teil des Carbazols blieb

dabei unverändert, die Trennung der Rk.-Prodd. geschah mit A., worin Carbazol wl., Verdünnen mit W., Ansäuern mit HCl und Dest. im H₂O-Dampfstrom. Das so erhaltene Indol, Krystalle (aus Lg.), F. 95°, ll. in den meisten Solvenzien, ergab mit Pikrinsäure ein *Pikrat*, dunkelrote Nadeln, gegen 165° sich schwärend u. bei 172—173° schm., u. mit Pikrylchlorid ein *Additionsprod.*, C₁₁H₁₅NC₆H₅(NO₂)₃Cl, dunkelrote Nadeln (aus A.), F. 117°. Für dieses Indol nehmen Vff. die Formel eines bisher noch unbekanntes α,β -Diäthylindols an, da es sich von den bereits dargestellten anderen dialkylierten Indolen und von dem *Tetrahydrocarbazol* (vgl. ZANETTI, *Gaz. chim. ital.* 23. II. 294), F. 119° (*Pikrat*, F. 133°, und das von den Vff. neu beschriebene *Additionsprod.* mit Pikrylchlorid, schwarze Schuppen, F. 116°) unterscheidet. Neben diesem Indol entstand noch eine feste, basische *Substanz* in ganz geringen Mengen, die offenbar noch den unversehrten Carbazolkern enthielt, aber von den bisher bekannten Hydrocarbazolen verschieden ist. Diese Base bildet ein zerfließliches Chlorhydrat u. ein gelbes Chlorplatinat, F. 213° unter Schwärzung. (*Atti R. Accad. dei Lincei, Roma* [5] 16. II. 762—66. 1/12. 1907. Bologna. *Allgem. chem. Univ.-Inst.*) ROTH-Cöthen.

Heinrich Wieland u. Leopold Semper, *Die Konstitution der Glyoximperoxyde.*

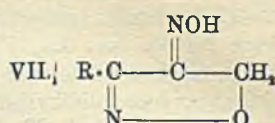
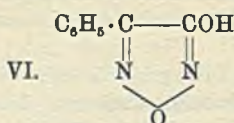
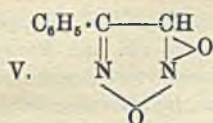
Für die Bildungsweise der *Glyoximperoxyde*, die sich von dem heterocyclischen System I des Glyoximperoxyds ableiten, kommen 3 Rkk. in Betracht: 1. Polymerisation der Nitriloxyside (II.), die aus Hydroxamsäuren durch Wasserentziehung oder aus Hydroxamsäurederivaten analog entstehen (vgl. WIELAND, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40. 1667; C. 1907. I. 1677.) 2. Oxydation von Oximen. 3. Addition von N₂O₂ an die Äthylendoppelbindung der Styrole, die zu dimolekularen Prodd. den sog. Pseudonitrositen führt, welche ihrerseits unter Wasserverlust in Glyoximperoxyde übergehen. Gegen die angeführte Formel der Glyoximperoxyde erhoben sich nun Bedenken; so namentlich die Tatsache, daß kein Fall bekannt ist, in dem durch Oxydation aus zwei Hydroxylgruppen die Peroxydbrücke synthetisiert wird; ferner der Mangel an Oxydationswrkg. und die Beständigkeit bei den bekannten Glyoximperoxyden. WIELAND hat schon vor längerer Zeit (LIEBIG'S *Ann.* 329. 241; C. 1904. I. 29) eine andere Struktur (III.) für die Glyoximperoxyde diskutiert, die in etwas veränderter Form (IV.) nun in vorliegender Arbeit bewiesen wird. Die nahen Be-



ziehungen, die nach der neuen Formel die Glyoximperoxyde zu den *Furaxanen* besitzen müssen, sind schon mehrfach beobachtet worden. Die Vff. haben nun gefunden, daß man die Glyoximperoxyde mit PCl₅ ganz allgemein und glatt in die *Furazane* überführen kann.

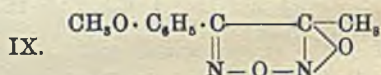
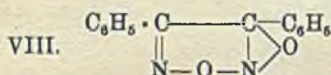
Die Beständigkeit des Glyoximperoxydringes hängt von der Art der Substitution ab. Die disubstituierten Verbb. sind im allgemeinen beständig, die halbseitig substituierten sehr unbeständig. Es gelang nun beim Typus des Phenylglyoximperoxyds (V.), die beiden Ringe nacheinander aufzuspalten und damit die Konstitution einwandfrei zu beweisen. Das Phenylglyoximperoxyd verhält sich scheinbar wie eine S.; es läßt sich mit Vorsicht in Alkali lösen. Fällt man dann durch eine S., so erhält man eine kristallisierte Verb., die mit dem Ausgangsmaterial isomer, aber eine echte S. ist und, wie weiter bewiesen wird, das *Phenylloxylfuran* (VI.) darstellt. Dies ist gegen fixes Alkali sehr empfindlich und wird von ihm unter B. der Hydroxamsäure, C₆H₅·C(:NOH)·C(:NOH)OH, aufgespalten. Beim Kochen mit W. zerfällt Phenylglyoximperoxyd in Formhydroxamsäure u. Benzonitriloxyl, welch'

letzteres sich zu Diphenylglyoximperoxyd polymerisiert. Die Vff. schlagen angesichts der neuen Struktur für den unrichtig gewordenen Namen Glyoximperoxyd die Bezeichnung *Furoxan* vor. Bei der Isoxazolinumlagerung der Furoxane zu Isoxazolinoximen (VII.) entsteht wahrscheinlich kein Nitroxim als Zwischenprod. Wie die



sterische Betrachtung der Furoxanformel zeigt, läßt sich dieselbe für die Entscheidung der Frage nach der Konfiguration der 1,2-Dioxime nicht heranziehen.

Experimenteller Teil. *Diphenylfuroxan* (VIII.) (2 g) liefert beim Erwärmen mit 1,5 g PCl_5 auf 100—120° *Diphenylfuran*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Farblose Prismen, F. 94°. — *Anisylmethylfuroxan* (IX.) liefert in gleicher Weise ein im Benzolkern



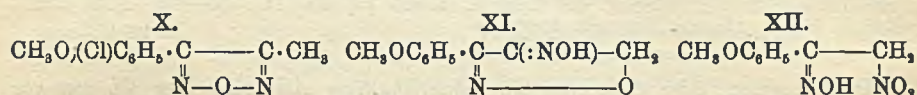
chloriertes Produkt: *Chloranisylmethylfuran*, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (X.). Weiße Tafeln aus A., F. 79—81°. — *Phenylfuroxan* (V.) reagiert sehr heftig mit PCl_5 und liefert *Phenylfuran*.

Phenylglyoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{---C}(\text{NOH})\text{H}$. Wird dargestellt, indem man das aus 100 g Acetophenon mit Amylnitrit und Natriumäthylat erhaltene Natriumsalz des Isonitrosoacetophenons in wenig W. mit 40 g Hydroxylaminchlorhydrat in verd. A. stehen läßt. Oxydiert man das Glyoxim zu je 5 g mit Stickstofftetroxyd (je 2,8 g) in absol. Ä., so erhält man *Phenylfuroxan* (V.). Farblose Tafeln aus Methylalkohol oder Bzl. + PAe., F. unscharf 95° unter Zers. Sehr empfindlich gegen Alkalien, aber beständig gegen SS. Beim Lösen in verd. Natronlauge erhält man eine gelbe Lsg., die eine Hydroxamsäure enthält. Die Isolierung derselben gelang nicht. — *Phenyl-oxyfuran*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ (VI.), entsteht durch Lösen von Phenylfuroxan in der berechneten Menge eiskalten verd. Alkalien u. sofortiges Wiederansäuern, besser aber, wenn man 3 g Phenylfuroxan in 100 ccm Ä. löst und mit einer kalten Lsg. von 2,2 g Soda in 50 ccm W. 1 Stunde schüttelt. Farblose Nadelchen aus Bzl., F. 110—111° unter stürmischer Zers.; bei 105° Gelbfärbung und Sinterung, sl. in A. Ziemlich unbeständig. Sofort l. in Alkali; liefert hierbei ebenfalls die vorher beschriebene Hydroxamsäurelsg. — *Oximidobenzoylamidoxim*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{C}(\text{:NOH})\text{NH}_2$. Aus 2 g Phenylfuroxan in 50 ccm Ä. beim Schütteln mit eiskaltem Ammoniak. Farblose Blättchen aus Chlf. + Essigester. F. 154° nach vorherigem Sintern, ll. in A., Eg., zll. in Ä., wl. in Bzl., Chlf., swl. im W. u. PAe., l. in Alkalien und SS. FeCl_3 gibt olivbraune Färbung. — *Dibenzoylverb.*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:NOCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{---C}(\text{:NOCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$. Aus der ammoniakal. Lsg. des Oximidobenzoylamidoxims mit Benzoylchlorid und Soda. Blättchen aus h. A., F. 175—176°. — *Verb.* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \text{---C}(\text{NOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$. Aus Phenylfuroxan in Bzl. mit Phenylhydrazin Krystalle aus A., F. 173° unter Zers. *Verb.* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \text{---C}(\text{NOH})\text{NHC}_6\text{H}_5$. Aus Phenylfuroxan u. Anilin. F. ca. 180° unter Zers. Kocht man Phenylfuroxan mit W., so tritt der Geruch nach (Benzonitril u.) Benzonitriloxyd auf, das sich in polymerisierter Form als *Diphenylfuroxan* nachweisen läßt.

1. *Anisyl-2-isonitrosoisoxazolin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ (XI.). 5 g Anisylmethylfuroxan wurden mit 26 ccm 16% ig. methylalkoh. Kalilauge gekocht, mit W. versetzt und mit HCl gefällt. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 172° unter Zers., unl. in Soda. Reduziert nicht FEHLINGSche Lsg. u. ammoniakal. AgNO_3 . — *Benzoylverb.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Weiße Nadelchen aus A., F. 143°. Das Isonitrosoisoxazolin enthält

also nur ein ionisierbares Wasserstoffatom. Um nachzuweisen, daß bei der Isoxazolinumlagerung auch intermediär kein offenes Spaltungsprod. entsteht, wurde die aus Anisylmethylfuroxan mit methylalkoh. KOH erhaltene Lsg. direkt mit 5,7 g Dimethylsulfat methyliert. Es entstand das der Benzoylverb. entsprechende *Anisylmethylisonitrosoisoxazolin*, $C_{11}H_{13}O_3N_2$. Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 107 bis 108°.

Die disubstituierten Furoxane reagieren weder mit Ammoniak, noch mit Aminen oder Phenylhydrazin. Auch beim Kochen mit Kalilauge tritt keine Veränderung ein. Mit organischen Magnesiumverbb. bilden die Furoxane labile Additionsprodd., aus denen sie mit W. wieder regeneriert werden. Schließlich wurden noch folgende vergebliche Verss. zur Darst. des Anisylfuroxans unternommen. Aus 3 g Methoxystyrol in 60 ccm Lg. wird auf 45 ccm verd. H_2SO_4 und 4 Mol. gesättigter Nitritlsg. das *Pseudonitrosit* (weißes, kristallinisches Pulver, Zers. bei 107°) hergestellt u. mit Wasserdampf destilliert, wobei Anisylnitroäthylen übergeht. Aus dem Rückstand erhält man durch Ausäthern *p-Methoxystyrolnitroxim* (*Oxim des p-Methoxy- α -nitroacetophenons*), $C_9H_{10}O_4N_2$ (XII.). Farblose Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 112°. Zers. bei



135°, l. in W., zll. in allen Lösungsmitteln außer PAe. Eine Wasserabspaltung zum Furoxan ließ sich hier nicht bewirken. (LIEBIGS Ann. 358. 36—70. 6/12. [14/10.] 1907. München. Chem. Lab. der K. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über ein Isomeres des Sparteins, das Isosparteïn*. (Forts. von S. 472.) Das *Isosparteïn*, $C_{15}H_{26}N_2$, ist, frisch destilliert, ein farbloses, völlig oder fast völlig geruchloses Öl, welches sich aber im Laufe einiger Tage trübt und alsdann einen spermaartigen Geruch annimmt, $K_{P_{18,5}}$ 177,5 bis 179° (korr.), unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., PAe., $[\alpha]_D = -25^{\circ} 01$ (in 10% ig. absol.-alkoh. Lsg.), D_{17}^{20} 1,02793, $n_{17}^{20} = 1,53319$. — Dichlorhydrat, sehr zerfließliche Krystalle. — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 1,5 H_2O$, Krystallbüschel aus verd. HCl, schwärzen sich bei 230°, zers. sich bei 257—260°. — Das Sulfat konnte nur als Sirup, ll. in W., A. und Holzgeist, unl. in Ä. und Aceton, erhalten werden. — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot HJ$, (l. c.), erhalten auch durch Zers. des Dijodhydrats mittels überschüssiger k. Sodalslg., Krystalle, F. 202° (korr.), $[\alpha]_D = -33^{\circ} 2$ (in 5,5% ig. methylalkoh. Lsg.), wl. in k. W. — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HJ + H_2O$, aus der Base oder dem Monojodhydrat, Krystalle aus verd. A., optisch inaktiv. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J$, (l. c.), läßt sich durch Einw. von CH_3J auf die Base nicht erhalten, Krystalle, F. 232° (korr.), wl. in W., l. in Chlf., $[\alpha]_D = -18^{\circ} 39$ (in 1,25% ig. wss. Lsg.), $= -16^{\circ} 79$ (in 6,2% ig. methylalkoh. Lsg.). — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J \cdot HJ + H_2O$, Krystalle aus 95% ig. A., $[\alpha]_D = -11^{\circ} 80$ (in wss. Lsg.), wird bei 145° wasserfrei, zers. sich bei 220—225° unter Verlust von CH_3J u. B. von Isosparteïnjodhydrat. — Pikrat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$, Nadeln aus Aceton, F. 178° (korr.). — Das Isosparteïn ist wie das Sparteïn eine gesättigte ditertiäre Base, die am N nicht methyliert ist. Mol.-Refr. = 70,67. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1343—45. [23/12.*] 1907.)

DÜSTERBEHN.

Amedeo Colombano, *Über das Solanin aus Blüten von Solanum tuberosum Linn.* (Forts. von S. 473.) Die Blüten enthielten 6—7% Alkaloid, grüne Beeren etwa 10%₀₀. Das aus den Blüten gewonnene *Solanin* entsprach ganz dem aus Samen von *Solanum tuberosum* gewonnenen Solanin. Die Analyse bestätigte die Formel $C_{81}H_{151}O_{11}N$; Krystalle, die beim Erhitzen mit mittlerer Flamme bei 225°

etwas gelb werden, bei 254° sich zusammenziehen und bei 258° sich zu zers. anfangen; bei 260–263° ist die Zers. eine vollständige; bei einer Badtemperatur von 250–254° nimmt die Substanz ein gelbrotes, gummiartiges Aussehen an. Dasselbe Verhalten und dieselbe Zus. zeigte auch käufliches Solanin (SCHUCHARDT) aus *S. tuberosum*. — Solanin aus *Solanum sodomaeum* gibt (1 g) in 50 ccm 2%ig HCl bei gewöhnlicher Temperatur ein Solaninchlorhydrat der Formel $C_{54}H_{94}N_2O_{13}$, HCl bezw. $C_{54}H_{94}O_{13}N_2$, HCl, $\frac{1}{2}H_2O$, F. 208–210°, das mit $PtCl_4$ einen gelblichen Nd., F. 160–165°, mit $AuCl_3$ einen hellgelben gelatinösen Nd., F. unter Zers. 135°, und mit $HgCl_2$ einen weißen, gelatinösen Nd. gibt. Mit KOH bildet das Chlorhydrat, das übrigens auch wie die freie Base linksdrehend ist — in alkoh. Lsg. im 200 mm-Rohr bei 21° beträgt die mittlere Ablenkung $-0,31'$, — das Solanin zurück. Solanin aus *S. tuberosum* lieferte unter denselben Bedingungen mit HCl kein Chlorhydrat, sondern blieb unverändert. Mit sd. 2%ig. HCl am Rückflußkühler lieferte Solanin aus *S. sodomaeum* ein *Solanidin*, F. 190–192°, wl. in Ä., Solanin aus *S. tuberosum* dagegen ein *Solanidin*, F. 210–215°, beide linksdrehend. — Vers., Solanin mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin in Rk. zu bringen, waren bisher ergebnislos. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 755–62. 1/12. 1907. Cagliari. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.)

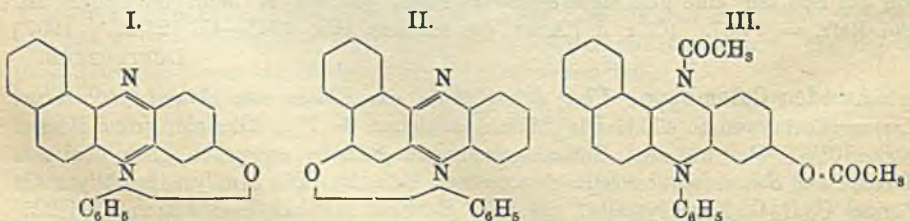
ROTH-Cöthen.

Ph. Wagner, Über Cheirolin, ein schwefelhaltiges Alkaloid. Der Vf. hat vor 7 Jahren ein geschwefeltes Alkaloid, *Cheirolin*, aufgefunden, das wohl die erste, in einer Droge gefundene, S-haltige Pflanzenbase ist. Ähnliche Verbb. scheinen in geringer Menge in vielen Cruciferenarten vorhanden zu sein, und auf ihre Anwesenheit ist wohl die Schwefelreaktion von verschiedenen Ölen zurückzuführen. — Zu seiner Darst. werden die Samen des Goldlacks (*Cheirantus cheiri*) fein gestoßen, mit einer 5%igen Sodalsg. befeuchtet, mit Ä. erschöpft, der äth. Lsg., die Öl und Alkaloid enthält, letzteres durch 5%ige H_2SO_4 entzogen und die saure Lsg. nach Zusatz von Soda mit wenig Ä. geschüttelt. Aus letzterem entsteht das *Cheirolin* in farblosen Prismen der Zus. $C_9H_{18}O_7N_2S_2$ vom F. 46–48°, die ll. in Ä., Chlf., Essigester, fast unl. in W. und PAe. sind; die Lsgg. reagieren neutral. Nach SCHMIEDEBERG wirkt es antipyretisch und ähnlich wie Chinin. In verd. wss. Lsg. wird es durch HgO entschweifelt, und es entsteht *Cheirol* (von der Zus. C = 36,61, H = 6,77 und N = 9,33; Nadeln (aus Ä.), F. 172,5°. Das *Cheirolin* des Vf. ist nicht identisch mit dem *Cheirovin* von REEB (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 43. 131.); letzteres ist S-frei, l. in W. und hat F. 73–74°. (Chem.-Ztg. 32. 76–77. 22/1. Waldhof-Mannheim und Worms.)

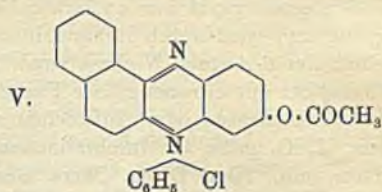
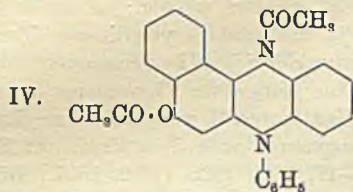
BLOCH.

Hans Meyer, Über Arecaidin und Arecolin. Mit Bezug auf die Arbeit von WOHL u. JOHNSON (S. 381) erinnert Vf. daran, daß er bereits vor 6 Jahren (Monatshefte f. Chemie 23. 22; C. 1902. I. 820) die Konstitution von Arecaidin und Arecolin festgelegt hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 131. 18/1. 1908. [16/12. 1907.]) JOST.

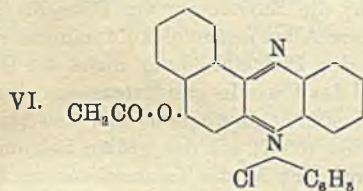
F. Kehrman und K. L. Stern, Konstitution der Rosindone und Isorosindone. Ebenso wie das negative Verhalten des Isorosindons gegen Arylmagnesiumsalze



(DECKER, WUERSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2653; C. 1906. II. 1206) sind auch die von den Vff. untersuchten *Reaktionen des Rosindons, Isorosindons und ihrer Leukoverbb. mit Essigsäureanhydrid* nur unter Zugrundelegung der „Phenolbetainformeln“ I. für das Isorosindon und II. für das Rosindon zu verstehen. Die beiden Farbstoffe gehen beim Kochen mit dem Säureanhydrid u. Zinkstaub in die farblosen acetylierten Leukoverbb. III. und IV. über, die bei der Oxydation mit



FeCl_3 eine Acetylgruppe abspalten und glatt die Acetoxyazoniums Salze V. und VI. liefern. Unter Öffnung des Phenolbetainringes erhält man V. auch durch direkte Addition von Acetanhydrid an Isorosindon, während die gleiche Rk. beim Rosindon nicht gelang; ganz ebenso wie das Isorosindon verhalten sich das Naphthoprasindon (KEHRMANN, SUTHERST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 946; C. 99. I. 1036) und das 2-Methylisosindon. Die Acetoxyazoniumsalze sind in k. W. unverändert l., bilden



aber beim Kochen mit Wasser die Indone zurück.

Diacetylleukoisosindon (III.) entstand bei allmählichem Eintragen von Zinkstaub in eine sd., Natriumacetat enthaltende Acetanhydridlg. von Isorosindonchlorhydrat bis zur Entfärbung; Täfelchen aus A.; F. 215° unter geringer Zers.; unl. in W., zl. in sd. A.; ll. in sd. Eg. und Essigsäureanhydrid; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich schnell blutrot und fluoresciert dann stark feuerrot. — Beim Zutropfen von konz. FeCl_3 -Lsg. oxydiert sich das Diacetylleukoisosindon zum *Acetoxynaphthophenazoniumchlorid* (V.), dessen *Eisendoppelsalz*, $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Fe}$, in gelbbraunen Kryställchen zur Abscheidung gelangt; wl. in Eg., leichter in A., sl. in k. W. mit orangegelber Farbe und grünlichgelber Fluorescenz; die Lsg. schmeckt bitter u. rötet sich bei Zimmertemperatur langsam, beim Kochen schnell, unter B. von Isorosindon; die rotviolette Lsg. in konz. H_2SO_4 wird auf Zusatz von Eis braungelb, dann rot, schließlich orangegelb. Das gleiche Oxoniumchlorid entstand, als eine natriumacetathaltige Lsg. von Isorosindon in Acetanhydrid mehrere Monate sich selbst überlassen blieb.

Das aus Nitroso-o-kresol und Phenyl- β -naphthylamin erhaltliche *2-Methylisosindon* verwandelte sich bei der Reduktion seiner Acetanhydridlg. mit Zinkstaub in *Diacetylleuko-2-methylisosindon*; farblose, bei 242° zu einer roten Fl. schm. Krystalle; unl. in W.; in A. und Eg. viel leichter l. als das niedrigere Homologe. — Gab bei der Oxydation mit FeCl_3 das *2-Methyl-3-acetoxy-N-phenylnaphthophenazoniumchlorid-Doppelsalz*, $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Fe}$, in wl. gelbbraunen Täfelchen, die in k. W. mit orangegelber Farbe und gelber Fluorescenz ll. sind. Die wss. Lsg. wird durch Anilin, sowie die Berührung mit der menschlichen Haut sofort unter Abscheidung von Methylisosindon zersetzt, ist aber im übrigen weit beständiger als die des gleichen Doppelsalzes von V. und liefert beim Zufügen der dem FeCl_3 äquivalenten Menge Na-Acetat und Aussalzen mit Kochsalz das freie *Azoniumchlorid* in gelbroten, in k. W. sl. Nadelchen. — Pt-Salz, $(\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2)\text{PtCl}_6$, feuerrotes, krystallinisches Pulver. — Nitrat. Ziegelrote, in k. W. ll. Nadelchen. —

Das in einer alkoh. Lsg. des 2-Methylisorosindonchlorhydrats auf Zusatz von $FeCl_3$ in metallgrünen Krystallen ausfallende Doppelsalz ist im Gegensatz zum Eisendoppelsalz der Acetoxyverb. in W. ganz unl. — Letzteres wurde ferner durch Fällen einer mit W. verd. Lsg. von 2-Methylisorosindon in Essigsäureanhydrid, die 1 Monat im Zimmer gestanden hatte, mit $FeCl_3$ gewonnen.

Diacytyleukorosindon (IV.) konnte durch Reduktion von Rosindon mit Zinkstaub + Acetanhydrid nur undeutlich krystallisiert erhalten werden; es ist in A. u. Eg. all. und wird durch Behandeln mit $FeCl_3$ in das schön krystallisierte *Eisendoppelsalz des 6-Acetoxy-N-phenylnaphthophenazoniumchlorids* (VI.) verwandelt, das in W. und A. mit citronengelber Farbe und starker gelbgrüner Fluorescenz ll. ist; längeres Stehenlassen oder Aufkochen zers. die Lsg. unter B. von Rosindon; Lsg. in konz. H_2SO_4 grün, im durchfallenden Licht purpurrot, nach dem Verd. mit Eg. rot, dann gelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 12—17. 18/1. 1908. [1/12. 1907.] Mülhausen. Chemieschule. — Genf. Univ.-Lab., Abteil. Prof. PICTET.) STELZNER.

W. W. Sawjalow, *Über das Plastein*. Bei der Verdauung des Plasteins bilden sich alle Albumosen- und auch Peptonfraktionen; die Entstehung des Plasteins ist demnach ein synthetischer Prozeß, bei dem mehrere Albumosenmoleküle teilnehmen. Die Unterss. des Vfs. ergeben, daß die Rk. der Plasteinbildung nicht die Geschwindigkeit der monomolekularen Rk. zeigt und das Plastein mindestens aus zwei, vielleicht aus drei Molekülen sich bildet. Damit stimmt es überein, daß das Mol.-Gew. des Plasteins im Mittel zweimal höher ist (6087) als das größte bekannte Mol.-Gew. der Albumosen. — Das Plastein erscheint in der fermentierenden Fl. zuerst in einer l. Form; um diese zu erhalten, muß der Vers. bei 40° ausgeführt werden. Die B. des Plasteins muß als eine umgekehrte Rk. von Pepsin angesehen werden.

Das Plastein ist in reinem W. unl., in NaCl-Lsgg. swl., ll. in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien und in SS., l. in w. A. Aus alkal. Lsg. fällt es beim Kochen aus. Bei geringerer Konzentration anwesender Neutralsalze koaguliert das Plastein in 1—3 Tagen, bei höherer augenblicklich. Zus. von Plastein (aus Mandelglobulin, Oviglobulin, Ovalbumin, Pepton WITTE, Pepton GEHLE, Serumalbumin, Serumglobulin, Edestin) im Mittel: C 55,26%, H 7,44%, N 14,99%, S 1,16%, O 21,26%; ein und dasselbe Plastein kann demnach aus verschiedenen Eiweißstoffen erhalten werden. Andere Präparate weisen eine etwas abweichende Zus. auf (C 53,49—57,3%). Was die N-Verteilung anlangt, so fand Vf.: Basen-N 23,67%, Monoaminosäuren-N 76,33%, NH_3 -N 5,35%, N anderer Basen 18,32%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 119—50. 31/12. [6/11.] 1907.) RONA.

Physiologische Chemie.

Brocq-Roussou und Edmond Gain, *Über die Existenz einer Peroxydiastase in trocknen Samen*. Für eine große Anzahl von Pflanzenarten (cf. Original) haben Vf. in den Schnittflächen u. den mit k. W. gewonnenen Extrakten der getrockneten Samen die Ggw. eines oder mehrerer Peroxydiastasen nachgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1297—98. [16/12. 1907*]) LÖB.

Ciro Ravenna u. Arrigo Peli, *Blausäure und die Assimilation des Stickstoffs in den grünen Pflanzen*. MELCHIOR TREUB wies durch Verss. mit *Pangium edule* (Ann. du Jardin Botanique de Buitenzorg 13. 1) nach, daß sich hauptsächlich im Blatt die für die Pflanze so wichtige Blausäure bildet, daß zu ihrer B. die Ggw. von Kohlehydraten und anorganischen stickstoffhaltigen Substanzen (Nitraten)

unbedingt erforderlich ist, und daß die Wkg. des Lichts nur für die Synthese der Kohlehydrate notwendig ist. TREUB faßt die Blausäure als erstes Stickstoffassimilationsprod. der Pflanzen auf, wofür auch weitere Verss. mit *Phaseolus lunatus* (Ann. du Jardin Bot. de Buitenzorg [2] 4. 86) sprachen. Vff. benutzten zu ihren Verss. *Sorghum vulgare* und konnten darin neben gebundener auch geringe Mengen — besonders in den Blättern junger Pflanzen — freier Blausäure nachweisen. Die Blätter von Sorghum sind am reichsten, die Wurzel am ärmsten an Gesamtblausäure; ihre Menge nahm vom Morgen zum Nachmittag zu. Ferner ließ sich in *Sorghum vulgare*, einfach mit einer Diphenylaminlsg. in konz. H_2SO_4 -Lsg., die Ggw. von Nitraten nachweisen. Vff. folgern aus ihren Unterss., bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, a) die B. von Blausäure in *Sorghum vulgare* ist der direkten gleichzeitigen Wkg. der Kohlehydrate und der Nitrate zuzuschreiben. b) Wenn die Kohlehydrate und die Nitrate entzogen werden, nimmt die Menge der Cyansäure rasch ab. c) Das Licht begünstigt die B. der Blausäure, vorausgesetzt daß die Chlorophyllfunktion nicht behindert wird. Daher läßt sich der Schluß nicht von der Hand weisen, daß in *Sorghum vulgare* die Blausäure die einfachste organische Substanz ist, die sich bei der Synthese der Proteinsubstanzen nachweisen läßt. (Gaz. chim. ital. 37. 11. 586—600. 31/12. [12/10.] 1907. Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.)
ROTH-Cöthen.

J. Beauverie, *Beobachtungen über die Bildung der Aleuronkörner während der Samenreife*. Die metachromatischen Eigenschaften der Globoide ermöglichen es, die Entw. der Aleuronkörner in den Samen während der Reife der letzteren zu verfolgen. Das Auftreten der Aleuronkörner in den Vakuolen des Cytoplasmas geht demjenigen der Krystalloide u. der amorphen Substanz voraus, entgegen der Ansicht von WAKKER, nach welcher sich die Krystalloide zuerst bilden. Granulationen, welche die Eigenschaften der Globoide besitzen, zeigen sich sehr früh nicht nur im Kern und im Eiweiß, sondern auch in der Samenschale, dort wo sich Globoide nicht bilden werden. Entgegen der bisher geltenden Ansicht, kann also die Globoids substanz in dem Samen ein vom Aleuronkorn getrenntes Dasein führen; dieses kann außerhalb der ersteren existieren, während man sie nur als ein Einschluß dieser Aleuronkörner betrachtet hat. Später wird gezeigt werden, daß Samen zu existieren scheinen, welche frei von sogenannten Aleuronkörnern sind, jedoch Granulationen besitzen, welche Globoide vertreten. — Zum Färben der Globoide dient Unna- und Kresylblau, zum Fixieren Formol. Fixierungsmittel, welche Essigsäure enthalten, sind zu vermeiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1345—47. [23/12*.] 1907.)
DÜSTERBEHN.

Marcel Mirande, *Über den Ursprung des Anthocyan, gefolgert aus der Beobachtung einiger parasitärer Blattinsekten*. Vff. hat die aus den Blättern von etwa 60 verschiedenen Pflanzen gebildeten Larvenhüllen anatomisch mikrochemisch untersucht und dabei folgendes festgestellt. Damit B. von Anthocyan erfolgen kann, müssen nachstehende allgemeine Bedingungen außer der Lichtwrkg. vorhanden sein. 1. Unterbrechung des Baststromes, 2. Anhäufung von ternären Substanzen, wie Phloroglucin, Tannin, Glucose, 3. Ggw. einer Oxydase. Wenn einer dieser Faktoren mehr oder weniger fehlt, tritt die Rötung nicht oder in weniger intensivem Maße auf. So fehlt z. B. in *Corylus avellana* die Oxydase, daher unterbleibt hier die Rötung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1300—2. [16/12*.] 1907.)
DÜSTERBEHN.

W. Lubimenko, *Beobachtungen über die Bildung des Chlorophylls in den höheren Pflanzen bei verschieden starker Belichtung*. Für die B. des Chlorophylls existiert ein Belichtungsoptimum, welches unter der natürlichen Intensität des

Tageslichts liegt. Das Belichtungsoptimum ist für die verschiedenen Pflanzenarten verschieden; ebenso schwankt es bei ein und derselben Pflanze mit der Temperatur. In biologischer Hinsicht zeigen die Ergebnisse der Unters., daß die grüne Pflanze sich einer schwächeren Belichtung durch eine Verstärkung der Chlorophyllbildung anzupassen vermag. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1347—49. [23/12*.] 1907.) DÜSTERBEHN.

Ernst Tezner, *Beiträge zur Analyse der Gefrierpunktserniedrigung physiologischer Flüssigkeiten. I. Mitteilung. Gefrierpunktserniedrigung von Gemischen.* Befinden sich in einem Lösungsmittel zwei Nichtelektrolyte gel., so addieren sich ihre Depressionen. (WILDERMANN 1896.) Zweifelhaft ist das für den Fall, daß die Lösungsgenossen ein Elektrolyt und ein Nichtelektrolyt sind. Die einfachen Gesetze gelten hier voraussichtlich nur näherungsweise. Der Vf. wendet *Phenol, Resorcin, d-Glucose, Saccharose und Harnstoff* in $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{500}$ n. Lsgg., und $\frac{1}{35}$ n. NaCl und Na_2SO_4 . Benutzt wird ein in $\frac{1}{300}^\circ$ geteiltes Thermometer mit konstanter Quecksilberfüllung. Die Korrekturen für Außenbad, Rührwärme und herausragenden Faden sind ca. $0,0002^\circ$, während die Unsicherheit der Messung $0,0005^\circ$ ist. Die Depressionen der Nichtelektrolyte werden in verschiedenen Konzentrationen für sich bestimmt und mit einer Interpolationsformel ausgedrückt. Diese müssen im Original eingesehen werden.

Die Partialdepressionen summieren sich nicht. Die gefundene Depression der gemischten Lsg. ist meist geringer als die Summe, und zwar um so mehr, je größer die Konzentration der Nichtelektrolyten ist. Doch läßt sich die Gesetzmäßigkeit nicht in einer exakten Form wiedergeben, da die Differenzen höchstens $0,002^\circ$ sind. Die bisherigen Literaturangaben widersprechen dem Befunde des Vfs. nicht.

Für die Physiologie sind die Abweichungen wohl zu klein, um in Betracht gezogen zu werden. Die osmotische Konzentration muß beim Mischen geringer geworden sein. Eine chemische Rk. zwischen den Lösungsgenossen als Ursache der zu geringen Depression ist auszuschließen; eine Änderung des Polymerisationsgrades ist unwahrscheinlich. Es bleibt also zur Erklärung eine Abnahme der Dissoziation des Elektrolyten infolge des Zusatzes. Darauf weisen schon die Resultate früherer Forscher hin, speziell ARRHEINIUS' Messungen des Leitvermögens an gemischten Lsgg. Die Ursache des Dissoziationsrückgangs dürfte die Herabsetzung der DE. des Lösungsmittels durch den gel. Nichtelektrolyten sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 95—109. 10/12. [17/11.] 1907. Budapest. Physiol. Inst. d. K. Univ.). W. A. ROTH-Greifswald.

M. Mosse, *Wirken weiße Blutkörperchen heterolytisch?* Die Verss. wurden in Anlehnung an die JACOBYsche Versuchsanordnung so angestellt, daß einerseits die Wrkg. von Knochenmarksaft, andererseits die von Lymphdrüsensaft auf die Spaltung von Lungengewebe untersucht wurde. Beide Säfte, also weder Leukocyten- noch Lymphocytensaft des gesunden Hundes vermehrten den bei der Autolyse der Lunge entstehenden, nicht koagulablen N; sie wirken somit nicht heterolytisch. Damit ist nicht gesagt, daß in pathologischen Fällen die Verhältnisse ebenso liegen. (Münch. med. Wchschr. 55. Nr. 5. Berlin. Med.-poliklin. Inst. d. Univ. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Oskar B. von Wunschheim, *Über den Antikörper gegen Staphylolysin in menschlichem Blutserum und seinen Eiweißfraktionen.* Nach NEISSER existiert im Menschenserum ein Körper, welcher die blutlösende Wrkg. des Staphylotoxins zu neutralisieren vermag, also gegen das Hämotoxin der Staphylokokken als Antitoxin reagiert. Will man die Existenz dieses Körpers durch Mischung von Menschenserum (Antitoxin) mit Staphylolysin (Toxin) und Zusatz von Kaninchenerthrocyten,

die bei entsprechender Dosierung von Toxin und Antitoxin ungel. bleiben müssen, dartun, so muß man das Menschenserum zunächst inaktivieren, um die Lsg. der Kaninchenerythrocyten durch das aktive heterologe Serum zu verhindern. Der Antikörper im Menschenserum wird durch die Inaktivierung ($\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 56°) nicht beeinflusst. Vf. legte sich die Fragen vor, welche Fraktion des menschlichen Serums (durch Ammonsulfat nach HOFMEISTER hergestellt) der Träger des Antikörpers gegen Staphylolysin sei, und wie sich dieser Körper hinsichtlich seiner Thermolabilität verhält. Es zeigte sich, daß der Antikörper des Menschenserums an die Globulinfraction gebunden ist. Derselbe wurde durch Erwärmen des Serums durch $2\frac{1}{2}$ Stunden bei 65° nicht oder nur wenig geschädigt, und in einem Falle wurde selbst durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Aufenthalt bei 80° die antitoxische Wrkg. nicht beeinträchtigt. Einstündiges Erwärmen auf 75° vernichtete die antitoxische Kraft der Globulinfraction des Menschenserums. (Festschrift f. Prof. HANS CHIARI 1907. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

W. Glikin, *Zur biologischen Bedeutung des Lecithins*. I. Mitteilung. Frühere Unterss. (vgl. Biochem. Ztschr. 4. 235; C. 1907. II. 343) haben ergeben, daß das Mark junger Tiere einen bedeutend höheren Lecithingehalt aufweist als das ausgewachsener, daß der Lecithingehalt mit dem Wachstum des Tieres abnimmt, ferner, daß die neugeborenen Tiere einen großen Vorrat an Lecithin mit auf die Welt bringen. Weitere Verss. des Vf. zeigen, daß blind und hilflos geborene Tiere (Kaninchen, Hund, Katze, Mensch) mit einem höheren Lecithingehalt auf die Welt kommen als die entwickelter geborenen (wie Kalb, Ferkel etc.), und noch größer sind die Unterschiede bei den Vögeln, den Nesthockern und Nestflüchtern. Die Eidotter der Nesthocker zeichnen sich von den Eidottern der Nestflüchter durch einen bedeutend höheren Lecithingehalt aus. (Biochem. Ztschr. 7. 286—98. 19/12. [31/10.] 1907. Berlin. Tierphysiol. Inst. der landwirtsch. Hochschule.) RONA.

S. Weber, *Physiologisches zur Kreatininfrage*. Vf. benutzte in seinen Unterss. zur Best. des Kreatins, resp. des Kreatinins die Methode von FOLIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 223—42; C. 1904. I. 1109). Diese vergleicht in einem geeigneten Colorimeter die Intensität der bei der JAFFÉschen Kreatininrk. in natronalkal. Pikrinsäurelsg. auftretenden Färbung mit einer empirisch bestimmten Kaliumdichromatlg. Vorhandenes Kreatin wird zur Gesamtkreatininbest. durch Erhitzen mit HCl in Kreatinin verwandelt, wobei häufig Braunfärbung auftritt, die eine Fehlerquelle der Methode bildet. Eine weitere Schwierigkeit tritt bei der Best. des Muskelkreatins auf, das nur schwierig völlig extrahierbar ist. Am besten erwies sich vorausgehende hydrolytische Behandlung mit 1%ig. HCl. Die erhaltenen Resultate sind folgende: Der Herzmuskel gibt im LANGENDORFFschen App. bei guter Tätigkeit erhebliche Mengen Kreatinin oder Kreatin an die Durchströmungsflüssigkeit (RINGERsche Lsg.) ab. Die Abscheidung ist geringer beim schwächer arbeitenden, = Null beim ruhenden Muskel. Die Menge des Muskelkreatinins wird durch Muskelkrämpfe nicht erheblich beeinflusst, hingegen zeigt sich beim hungernden Hunde eine deutliche absolute Vermehrung des Harnkreatinins. Starke Muskel-tätigkeit setzt bei gleicher Ernährung die Kreatininausscheidung des Hundes herab. Verfütterung von Fleischextrakt von bestimmtem Kreatin- und Kreatiningehalt vermehrt das Kreatinin im Harn mehr als der Zufuhr entspricht, setzt also eine Umwandlung von Kreatin in Kreatinin im Organismus voraus. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 93—112. 18/12. 1907. Greifswald. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

St. Dombrowski, *Über die chemische Natur des spezifischen Farbstoffs des Harns*. Als Ergänzung des Referates im C. 1907. II. 1641 sei nach der aus-

fürlichen Mitteilung des Vfs. folgendes nachgetragen: Das *Urochrom* hat die Eigenschaft einer Säure. Gibt in W. ll., in A. unl. amorphe Ba- und Na-Salze, wie ein amorphes Ag-Salz. Außer durch das Kupferacetat wird das Urochrom aus den Lsgg. durch basisches Bleiacetat, Quecksilberacetat, Eisenchloridlsg., Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure, nicht durch Jodjodkaliumlsg. und durch Jodquecksilberkaliumjodid gefällt. Wl. in absol. A., besser l. in 90%ig. A., unl. in Ä., Bzl., Essigäther, Chlf. — Wss. Urochromlsgg. geben mit NaOH und Nitroprussidnatrium eine rasch verblassende, purpurrote Färbung. Freies Urochrom, zu SELMIS Reagens hinzugefügt, gibt eine himmelblaue Farbe unter Ausscheidung von Berlinerblau. Jodsäure wird durch Urochrom zu JH reduziert, hierbei wird J ausgedehnt. Goldchlorid, wie ammoniakalische Ag-Lsg. werden vom Urochrom nicht reduziert. Weder die sauren, noch die alkal. goldgelben Lsgg. des Urochroms geben einen Absorptionsstreifen; die violetten Strahlen des Spektrums werden von schon schwachen Urochromlsgg. absorbiert. Durch Umsetzung des Ag-Salzes mit Methyljodid wurde eine esterartige Verb. des Urochroms erhalten. — Was die Art der Bindung des S im Urochrom betrifft, ist noch anzuführen, daß 60,7% des Gesamt-S mit KOH als Sulfid abspaltbar und nur 10% in oxydierter Form gefunden wurden. Cystin wurde unter den Spaltungsprodd. nicht gefunden, sondern ein schwarzer, melaninartiger Körper, *Urolmelanin*, dessen Zus.: C 59,16%, H 4,91%, N 9,69%, S 3,55%, O 22,69%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 188—238. 31/12. [3/12.] 1907. Lemberg. Med.-chem. Inst. der Univ.) RONA.

Bianca Bienenfeld, *Das Verhalten der Frauenmilch zu Lab und Säure*. Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Unters. waren die folgenden. Die Frauenmilch läßt sich nicht laben. Die in der schwach angesäuerten Milch auf Labzusatz beim Erwärmen entstehende Fällung ist nur eine Säurefällung u. hat mit der Labwrkg. nichts zu tun. Bei einer Acidität der Frauenmilch von ca. 2,4—3 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH in 10 cem (erzeugt durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ -n. Milchsäure zur Milch) tritt beim Erwärmen auf 40°, aber auch schon in der Kälte, eine Abscheidung des Caseins ein. Dieses durch Säure gefällte Casein enthält nur 16,2% des Gesamtstickstoffs; es scheint ferner einen Kohlehydratkomplex zu enthalten. Die übrigen Eiweißkörper lassen sich durch Dreiviertelsättigung mit Ammoniumsulfat aussalzen. (Biochem. Ztschr. 7. 262—81. 19/12. [28/10.] 1007. Wien. Lab. d. SPIEGLER Stiftung.) RONA.

V. Henriques und C. Hansen, *Über die Bedeutung der sogenannten „Pflanzenamide“ für den Stickstoffumsatz im tierischen Organismus*. Die an Ratten angestellten Fütterungsverss. ergaben, daß Asparagin als einzige N-haltige Substanz der Nahrung nicht imstande ist, einen fortwährenden Verlust an N zu verhüten. *Asparagin*, als Zuschuß zu einem N-freien Futter gegeben, ist ebenfalls nicht imstande, eine Ersparnis an dem fortwährenden N-Verlust hervorzubringen. „Amidsubstanzen“, die aus ca. 8 Tage alten etiolierten Keimlingen (*Vicia faba*, Malzkeimen, *Phaseolus vulg.*) gewonnen werden, vermögen die Eiweißstoffe der Nahrung nicht zu ersetzen, können aber eine — wenn auch nur geringe — Ersparnis am täglichen N-Verbrauch bewirken. „Amide“, die aus Kartoffeln dargestellt werden, scheinen keine Bedeutung als eiweißsparende Stoffe zu besitzen; ebenso verhalten sich Amide aus Rüben im Verein mit Leimpepton. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 169—87. 31/12. [2/12.] 1907. Kopenhagen. Physiol. Lab. der K. tierärztl. u. landw. Hochsch.) RONA.

Felix Lommel, *Über den Eiweißabbau bei parenteraler Eiweißzufuhr*. Der Hund reagiert auf parenterale Zufuhr von artfremdem Eiweiß mit einer sehr rasch ablaufenden Steigerung der N-Ausscheidung; hingegen wird das arteigene Serum-eiweiß, wenn es in großen Mengen hungernden Hunden intravenös beigebracht

wird, nicht zersetzt. Bei parenteraler Eingabe von Caseinalbuminat findet keine Vermehrung des Harnstickstoffs statt. Wiederholte Einverleibung von artfremdem Eiweiß führte statt zur beabsichtigten Immunität zu schweren Krankheitserscheinungen („Serumkrankheit“). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 50—73. 18/12. 1907. Jena. Medizin. Poliklinik.)
ABDERHALDEN.

P. Morawitz und E. Rehn, *Zur Kenntnis der Entstehung des Fibrinogens*. Vf. stützen durch histologische Unterss. die Resultate der chemischen Forschung von PFEIFFER (Ztschr. f. klin. Med. 33. 215), LANGSTEIN und MAYER (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 68; C. 1904. I. 468) und P. TH. MÜLLER (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 454; C. 1905. II. 152), wonach mit Leukocytose einhergehende Erkrankungen von einer Fibrinogenvermehrung begleitet sind, die namentlich im Knochenmark und in anderen blutbildenden Organen vor sich geht. Vf. finden, daß bei Kaninchen, denen das entzogene Blut nach der Methode von BIZOZZERO (Internationale Beiträge zur VIRCHOW-Festschrift 1891. Bd. I) durch Schütteln mit Glasperlen defibriniert worden und dann wieder injiziert worden war, sehr schnell eine Leukocytose, myeloide Rk. des Knochenmarks und myeloide Umwandlungen in Milz und Leber auftraten. Die myeloiden Umwandlungen bleiben aus, wenn nur Blutentziehungen u. Injektionen, nicht aber Defibrinierung (Ansatz von Hirudin) stattgefunden hat. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 141—55. 18/12. 1907. Heidelberg. Med. Klinik.)
ABDERHALDEN.

Mario Flamini, *Die Wirkung des Phosphors auf den Kreislauf des Calciums bei normalen und bei rhachitischen Kindern*. Vf. sucht nachzuweisen, daß die Wrkg. des P bei rhachitischen Zuständen auf der Begünstigung der Ca-Aufnahme in den Knochen wie in der Nervensubstanz beruht. Er stellte folgende Verss. an: 3 normalen und 3 rhachitischen Kindern wurde nur Milch von bekanntem Ca-Gehalt gegeben, nach 5 Tagen wurde 3 Tage lang der Ca-Gehalt im Harn und in den Faeces bestimmt, dann P-Leberthran gereicht u. nach 12—20 Tagen wieder 3 Tage lang diese Ca-Bestst. ausgeführt. Bei den normalen Kindern wurde vor der P-Darreichung 37,4, 36,3, 26,6% und nach derselben 37,8, 46,1, 36,5% Ca der eingegebenen Nahrung im Körper zurückgehalten, bei den rhachitischen Kindern vorher 59,7, 56,8, 55,7% und nachher 68,2, 72,6, 61,1%. Gleichzeitige Bestst. des P-Gehaltes der Harns zeigte, daß dieser nach dem P-Gebrauch abnahm. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 653—63. Dez. 1907. Rom. R. Clinica. Pediat.) HEIDUSCHKA.

Vittorio Scaffidi, *Die Wirkungsweise des Caesiums auf das normale und auf das Fettherz*. Vf. studierte die Wrkg. des Cs auf das Herz. Die Verss. wurden an Fröschen und Kröten mit einer $\frac{1}{10}$ -n. CsCl-Lsg. ausgeführt, die meist in die Schenkel, einige Male unter die Haut des Rückens u. Unterleibes injiziert wurde. Die Resultate sind folgende: Das Cs erhöht beträchtlich die Arbeitsleistung des normalen Herzens und wirkt auch auf das Fettherz ein. Letztere Tatsache läßt vermuten, daß die Caesiumwirkung sich nicht auf die Muskelfaser ausschließlich, sondern auch auf das Nervensystem erstreckt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 631 bis 652. Dez. 1907. Neapel. Ist. d. Patolog. gener. d. R. Univ.) HEIDUSCHKA.

Jean Gautrelet, *Wirkung einiger elektrolytisch eingeführter Metallionen auf das Herz*. K, Cu, Hg, typische Gifte für die Herzmuskulatur, rufen bei elektrolytischer Einführung ihrer Ionen aus ihren Salzlsgg. nur Spuren einer Muskelermüdung herbei. Das für das Herz ungiftige Mg wirkt als Ion stark ein. Fe^{III} lähmt die Herzmuskulatur und ist für das Nervensystem ungiftig. Ca u. Fe^{II} wirken tonisch auf das Herz und führen in stärkeren Dosen zum Tode des Tieres. Na und Ag sind

verhältnismäßig indifferent. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1308—9. [16/12. 1907*].) LÖB.

Oscar Gross, *Die Wirksamkeit des Trypsins und eine einfache Methode zu ihrer Bestimmung*. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß eine schwach alkal. Caseinslg. nach völliger Verdauung beim Ansäuern mit 1%ig. Essigsäure klar bleibt, während partielle Hydrolyse durch eine Trübung von ausgeschiedenem, unverdaulichem Casein angezeigt wird. Die hydrolytische Wrkg. einer Fermentlg. ist proportional ihrer Konzentration und der Einwirkungsdauer. Die Konzentration der zu prüfenden Trypsinslg., die zur vollständigen Hydrolyse einer gegebenen Menge (10 ccm) einer Caseinslg. in einer bestimmten Zeit (15 Minuten) nötig ist, gibt ein reziprokes Maß für ihre Stärke. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 157—66. 18/12. 1907. Greifswald. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

W. Mc. Kim Marriott und C. G. L. Wolf, *Erweißstoffwechsel bei Brombenzolvergiftung*. Die Verss. der Vff. ergeben bei Vergiftung mit Brombenzol bei einem in N-Gleichgewicht sich befindenden, gut ernährten Tiere (Hund) eine bedeutende Zunahme der ausgeschiedenen N-Menge. Bezüglich der N-Verteilung ist eine deutliche Zunahme des Kreatinins und Kreatins, wie der Harnsäure und der Purinbasen zu erwähnen, was auf eine Störung der Leberfunktion hinweist. Schwefel- und Stickstoffausscheidungen gehen fast parallel. Die Gesamtschwefelsäureausscheidung hat relativ abgenommen; fast der ganze oxydierte Schwefel wird in der Form von Ätherschwefelsäuren abgeschieden. Die Zunahme in der Ausscheidung des neutralen Schwefels ist sowohl relativ wie absolut. — Beim hungernden Tier verdoppelt sich am ersten Tage der Brombenzolverabfolgung die Gesamt-N-Ausscheidung, dem parallel ging die Gesamtschwefelausscheidung. Die relative Harnstoffausscheidung war merklich, bei entsprechender Steigerung des N-Gehaltes in der Aminosäurefraktion, vermindert. — Die Verwertung sowohl schwefelfreier wie schwefelhaltiger Aminosäuren war wie beim normalen Tier. — Das Brombenzol wirkt auf den Stoffwechsel fast unmittelbar, die Veränderungen treten jedoch in den Beziehungen in den N-Komponenten früher zutage als in den Schwefelkomponenten. Die Verminderung der Desamidierungsfähigkeit scheint in den ersten vier Stunden nach der Verabreichung großer Mengen Nahrungseiweiß am deutlichsten zu sein. (Biochem. Ztschr. 7. 213—61. 19/12. [15/8.] 1907. New York City. Depart. of Chemistry. CORNELL-Univ. Medical College.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Nawiasky, *Über die Ernährung einiger Spaltpilze in peptonhaltigen Nährböden*. Die vorliegenden Unterss. geben ein Bild von den Fällen, in welchen N-haltige Stoffe von den Bakterien nur im Wachstum oder auch anderweitig benutzt werden. Die vier untersuchten Bakterienpezies zeigten folgendes Verhalten: *Vibrio Finkler* nahm Albumosen, Peptone und den Rest-N (Extraktivstoffe) auf, am meisten die beiden ersten. *Faecalis alcaligenes* benutzt wenig Albumosen, sehr viel Pepton u. kann auch Kreatin verwerten. *Bac. mesentericus* verwertet Albumosen in erster Linie, dann Pepton, kleine Anteile von Kreatin und Aminosäure in der späteren Periode. *Proteus* nimmt viel Albumosen, weniger Pepton u. eine geringere Menge der Kreatingruppe auf. Bei *Proteus* ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Albumosen, noch ehe sie aufgenommen werden, in Peptone übergeführt werden. — Vff. berechnete ferner, wieviel auf 1 mg Bakterienernte mittlerer Menge an Nahrungs-N von den erwähnten vier Spezies aufgenommen wurde. *Proteus* ist der einzige unter

denselben, welcher mit großer Wahrscheinlichkeit „ein Fleischfresser“ und echter Fäulniskeim, ein monotropher Mikrobe, ist. (Arch. f. Hyg. 64. 33—61. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Berghaus, *Über die Ammoniakbildung bei einigen Bakterienarten*. Vf. weist nach, daß Bakterienwachstum und B. von NH_3 nicht proportional verlaufen, da selbst in den Fällen NH_3 -Produktion stattgefunden hatte, wo die Zählung der Bakterien eine Vermehrung derselben nicht mehr nachwies, u. da bei verschiedenen Saprophyten, wie *Bact. coli com.*, *Proteus*, *Prodigiosus*, *Bac. faecalis alkalig.*, auch in späteren Stadien ihres Wachstums eine stärkere NH_3 -Bildung stattfand, wogegen bei einigen pathogenen Mikroben, z. B. *Cholera* und *Typhus*, die Produktion von NH_3 dauernd eine geringe blieb und sich weit über die Periode des Wachstums u. der Anwesenheit kulturkräftiger Keime hinaus erstreckte. In der ersten Woche waren die NH_3 -Mengen gering; von da an stiegen sie schnell, was auf die im Verhältnis zur Gesamtproduktion entstandenen großen Verluste an NH_3 durch Verdunstung zurückzuführen ist, besonders da das in der ersten Zeit gebildete NH_3 noch nicht die nötige Säuremenge zu seiner Bindung, wie in den späteren Perioden, vorfindet. Die Art der NH_3 -Abspaltung in den einzelnen Perioden ist also eine verschiedene; sie ist bei den saprophytischen Keimen späterhin, namentlich wenn Neigung zum Sedimentieren eintritt, recht bedeutend. Durch Toluol oder Aceton abgetötete Bakterien produzieren ebenfalls noch NH_3 . Diese durch „fermentative Zers.“ hervorgebrachte NH_3 -Menge spielt bei der NH_3 -Bildung zwar mit, steht aber doch sehr in zweiter Linie. (Arch. f. Hyg. 64. 1—32. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Pierre Lesage, *Wirkung eines magnetischen Feldes von hoher Frequenz auf Penicillium*. In magnetischen Feldern mit hoher Frequenz werden Keimung und Wachstum des *Penicillium*s beschleunigt, aber nur indirekt, da der größte Teil der Wrkg., wenn nicht die ganze, der geringen Erwärmung durch das Solenoid zuzuschreiben ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1299—1300. [16/12. 1907*].) LÖB.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Alfred Zucker, *Über die Beziehungen der Chemie und Pharmazie zur Entwicklung des deutschen Badewesens*. Vortrag auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte über den Einfluß von Chemie und Pharmazie auf die *Balneologie* (Pharm. Post 40. 661—62; 29/9. 1907. Dresden.) BLOCH.

M. Wynter Blyth u. Leonard Goodban, *Die Bestimmung von Phenol und Kresol auf biologischem Wege*. Im Anschluß an die Ausführungen WYNTER BLYTHS über die einheitliche Bewertung von Desinfektionsmitteln (Journ. Soc. Chem. Ind. 25. 1183; C. 1907. I. 1446) teilen Vf. Verss. mit, die sie über die desinfektorische Kraft von reiner Carbonsäure, o-, m- und p-Kresol unter den (l. c.) dargelegten Bedingungen angestellt haben. Wenn man mit Testbakterien (frisch gezüchteten Kulturen von *Bacterium coli*), deren Abtötungsbedingungen durch reine Carbonsäure und o-, m-, p-Kresol bekannt sind, im Handel vorkommende *Desinfektionsmittel* prüft, so läßt sich aus den Resultaten annähernd ein Schluß auf den Gehalt dieser Präparate an den genannten Verbb. ziehen. Wichtig ist dabei die peinliche Innehaltung der Temperatur u. die Verwendung aus Faeces frisch gezüchteter Kulturen von *Bact. coli*. Vf. geben eine Formel an, aus der man unter Anwendung bestimmter Verdünnungen den desinfektorischen Wert der Präparate und daraus den

Gehalt an Phenol und Kresolen weiter berechnen kann. (The Analyst 32. 154 bis 159. Mai 1907.)
PROSKAUER.

Hans Schneider, *Vergleichende Desinfektionsversuche zwischen Lysol und der neuen Kresolseife des Preußischen Ministerialerlasses vom 19. Oktober 1907.* Der Erlaß bestimmt, daß seitens der Hebeammen künftighin an Stelle von Lysol eine Kresolseife aus Kresol vom Kp. 199—204° (m- und p-Gemisch) verwendet werde. Diese Vorschrift stützt sich auf Mitteilungen von HERZOG und EMDE (Apoth.-Ztg. 22. 104; C. 1907. I. 1067), welche gefordert haben, daß aus dem gleichzeitig o-, m- und p-Kresol enthaltenden „TriKresol“ die o-Verb. entfernt werden solle, da diese gegenüber der m- und p-Verb. an Desinfektionskraft erheblich minderwertig sei. Nach den vom Vf. früher ausgeführten Unterss. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 53. 116; C. 1906. I. 1897) existiert aber eine Minderwertigkeit von praktischer Bedeutung in Gemischen mit Seifen zwischen den drei Kresolen durchaus nicht.

Nur das m-Kresol ist etwas wirksamer, als die beiden Isomeren, wie das auch schon früher von C. FRAENKEL u. a. nachgewiesen ist. PROSKAUER hat in einer privaten Mitteilung an THOMS (HERZOG, Apoth.-Ztg. 22. Nr. 8) hervorgehoben, daß die aus 60% m-Kresol enthaltendem Rohkresol nach den im Erlaß gegebenen Vorschriften hergestellte Kresolseife Staphylococen gegenüber eine etwas stärkere Wrkg. zeigte, wie ein früher von THOMS bereitetes Leinölseifenpräparat, u. weniger schwächer wirkte als Lysol. Vf. hat vergleichende Desinfektionsverss. zwischen Lysol u. der neuen Kresolseifenlg. unter Benutzung verschiedener Konzentrationen und Prüfungsmethoden angestellt u. nicht in einem einzigen unter 21 Fällen eine Überlegenheit der neuen Kresolseife gegenüber Lysol feststellen können. Lysol zeigte vielmehr fast durchweg eine erheblich höhere Wirksamkeit. (Ztschr. f. Medizinbeamte 1908. Nr. 2. Januar. Hamburg. Sep. v. Vf.)
PROSKAUER.

W. D. Richardson, *Das Vorkommen von Nitraten in vegetabilischen Nahrungsmitteln, geräuchertem Fleisch und anderem.* Nach den Unterss. des Vfs. enthalten Pflanzen in jedem Stadium der Entwicklung Nitrate, besonders aber in den ersten Entwicklungsstadien. In reifen Pflanzenteilen, wie reifen Samen und Früchten, wurden nur kleine Mengen von Nitraten gefunden. In einigen Fällen, wie z. B. bei Rüben, bleiben aber beträchtliche Mengen von Nitraten in der reifen Pflanze zurück. Die Nitratmengen, die in Vegetabilien gefunden wurden, erreichten und überstiegen sogar zuweilen die Mengen, die sich in geräuchertem Fleisch vorfinden. Ein Mensch, der sich ganz oder teilweise von Vegetabilien nährt, konsumiert mehr Nitrate, als ein anderer, dessen Nahrung aus gemischter Kost und z. T. auch aus geräuchertem Fleisch besteht. Bei der Ernährung mit frischen Vegetabilien konsumiert die betreffende Person eine Menge von Nitraten pro Tag, die 1—2 g KNO₃ entspricht. Da frische Vegetabilien eine vollkommen unschädliche Kost darstellen, und kein Fall einer Schädigung durch Salpeter beim Genuß von geräuchertem Fleisch beobachtet worden ist, muß Salpeter in den Mengen, wie er in geräuchertem Fleisch vorkommt, als harmlos angesehen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1757—67. Chicago. Ill. Chem. Lab. of SWIFT and Co.)
ALEXANDER.

F. Schoofs, *Die Homogenisierung der Milch.* (Bericht für den 3. Internat. Milchwirtschaftskongreß.) Vf. berichtet über Verss., die von Istaz und Van Soest im Hyg. Inst. der Univ. Lüttich mit nach dem GAULINSchen Verf. homogenisierter Milch angestellt wurden. Die Ergebnisse sind, daß die Acidität der Milch durch das Homogenisieren nicht vermehrt und deren chemische Zus. nicht geändert wird. Wenn hierdurch die Einmischung fremder Fette in die Milch möglich ist, so war dies bei den untersuchten Proben nicht geschehen, wie die nähere Unters. des extra-

hierten Fettes ergab. Vorteile, die vom physiologischen Standpunkte aus der homogenisierten Milch eigen sind, sind noch nicht nachgewiesen worden. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 22—24. Jan. Übersetzt von JOHS. KAUFMANN.) RÜHLE.

H. Droop Richmond u. E. Holl Miller, *Präservierende Mittel in Milch*. 1. Die *Milchsäuerung und die Wrkg. von präservierenden Mitteln*. Die Säuerung der Milch ist abhängig von der Zahl und Art der S. bildenden Organismen, von der Vermehrungsgeschwindigkeit der letzteren u. ihrem Vermögen, Milchsäure oder andere SS. zu bilden, von der Natur u. Menge der Bestandteile, welche das Wachstum u. ihr Milchsäurebildungsvermögen beeinträchtigen und schließlich von der Temperatur. Vf. haben den Einfluß der Salicyl-, Benzoe-, Phthalsäure, des β -Naphthols, Abrastols (Calcium- u. Natrium- β -naphtholsulfonats), Resorcins, Phloroglucins, Cyllins, Fluornatriums u. -kaliums, Natriumsulfits, Kaliummetabisulfits und der Borate studiert, u. kommen zu dem Schlusse, daß nur wenige von den aufgeführten Substanzen für die Milchpräservierung in Betracht kommen können. Hierher gehören die Borate, Benzoate, Salicylate und vielleicht noch das β -Naphthol. Formalin u. H_2O_2 wurden nicht geprüft; sie würden sich ebenfalls für diesen Zweck eignen.

2. Zum *Nachweis und zur Bestimmung von Präservierungsmitteln*, wie der *Benzoate*, empfehlen Vf. die Milch mit Essigsäure zu fällen und mit einem Gemisch von Ä. und PAe., oder Chlf. zu extrahieren. Der Auszug kann dann mit Fe_2Cl_6 auf die Ggw. von Benzoesäure geprüft werden, oder durch Reduktion der letzteren mittels met. Mg. zu Benzaldehyd, oder durch Überführung in Bzl. (durch trockene Dest. des Benzoats), bezw. in Nitrobenzol oder Anilin usf. — Zum Nachweise von β -Naphthol in Milch wird die Rk. mit diazotiertem Benzidin empfohlen. Vf. geben auch noch das Verf. zur *Entdeckung von Borsäure* an. (The Analyst 32. 144—54. Mai 1907.) PROSKAUER.

D. A. de Jong, *Pasteurisierung der Milch und pathogene Mikroben, besonders der Tuberkelbacillus*. (Bericht für den 3. Internat. Milchwirtschaftskongreß.) Obgleich die Verss. bei Erstattung des Berichtes noch nicht beendet sind, lassen sie doch schon erkennen, 1. daß eine halbstündige Erwärmung der Milch auf 71—72° und noch höher nicht immer genügt, um die Tuberkelbazillen zu töten, auch nicht bei einer Vorwärmung von derselben Dauer; — 2. daß eine höhere u. längere Erwärmung voraussichtlich keinen besseren Erfolg haben wird — und 3. daß die Unterss. von FORSTER u. seinen Schülern nicht berechtigen, eine nach dessen Angaben pasteurisierte Milch als frei von Tuberkelbazillen zu bezeichnen.

Die Pasteurisierung genügt also nicht unter allen Umständen zur Herst. einer unschädlichen Milch, u. es empfiehlt sich daher, soweit tuberkulöse Ansteckung in Frage kommt, entweder der Verbrauch von sterilisierter oder genügend gekochter Milch oder der Verbrauch von Milch von Kühen, die nicht tuberkulös sind und nicht auf Tuberkulin reagieren. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 13—17. Januar. Übersetzt von J. KAUFMANN.) RÜHLE.

H. Martel, *Über die Schädlichkeit der Milch von Kühen, die auf Tuberkulin reagiert haben*. (Bericht für den 3. Internat. Milchwirtschaftskongreß.) Vf. bespricht die Ergebnisse von 2 Reihen zusammen mit Guerin ausgeführter Verss. mit Eutern tuberkulöser Kühe. Bei der ersten mit 8 Eutern angestellten Versuchsreihe konnte in 4 Fällen nach einem früher (Rapport sur les opérations du Service sanitaire en 1904, p. 19) beschriebenen Verf. Tuberkulose auf Meerschweinchen übertragen werden, bei der zweiten Reihe (20 Euter) gleichfalls in 4 Fällen. Verss. der vorliegenden Art, sowohl mit Milch als auch mit dem Gewebe des Euters, müssen vermehrt werden, ehe ein endgültiges Urteil über die Bedeutung u. die Verbreitung

der Gefahr möglich ist, die durch den Genuß der Milch tuberkulöser Kühe verursacht werden kann. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 17—22. Jan. Paris. Tierärztl. Gesundheitsdienst der Stadt u. des Seine-Departem. Übersetzt von J. KAUFMANN.) RÜHLE.

A. Rosam, *Zusammensetzung der Milchschale bei den brünstigen Kühen*. Tabellarische Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse (12 Proben) und kurze Besprechung derselben. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 2—4. Jan. Pilsen. Milchvers.-Stat.) RÜHLE.

C. Alberto Garcia, *Notiz über den Nährwert des „Advokat“ oder „Palta“*. Die Früchte von *Persea gratissima* aus der Familie der Lauraceen in Peru enthalten als eßbaren Bestandteil ein wohlschmeckendes *Fruchtfleisch*, die „Palta“, von folgender Zus.: 38,00% H₂O, 34,10% Fett, 3,79% Eiweiß, 3,50% Asche, 28,10% Cellulose und Unbestimmtes (zusammen 107,49%?; der Ref.). Die Asche enthält 12,9% P₂O₅. — Die Frucht ist also eine Pflanzenbutter von hohem Nährwert, vielleicht geeignet als Nahrungsmittel für Tuberkulöse und Diabetiker. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 516—17. Nov. 1907. Lima. Hygien. Inst.) MEISENHEIMER.

H. Matthes u. O. Rohdich, *Über Kakaofett, insbesondere über die unverseifbaren Bestandteile desselben*. Trotz Anwendung größerer Mengen Kakaobutter hat sich ein Bestandteil, welcher einen bestimmenden Einfluß auf den Geschmack des Kakaos ausübt, nicht isolieren lassen. — Verseift man Kakaobutter mit alkoh. KOH auf dem Wasserbade, verd. mit W. u. äthert im Extraktionsapp. aus, so erhält man nach dem Verdampfen des Ä. eine gelbgefärbte, mit Krystallen durchsetzte Masse; trennt man durch schnelles Abspülen mit PAe., so läßt sich der nicht krystallisierende Teil als dickes Öl von angenehmem, hyazinthenartigem Geruch isolieren. Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Ausfällen aus A. mit h. W. u. wiederholtes Aufnehmen mit PAe.; $\alpha_D^{15} = +0,37^\circ$ (Lsg. in Bzl. 1 : 10); $n_D^{40} = 1,492$. Die Jodzahl (nach VON HÜBL) ist nach 4½ Stdn. 68,58, nach 24 Stdn. 77,69, was bei einem Mol.-Gew. von 370 (in Bzl. durch Gefrierpunkt) 1 Mol. Jod entspricht. Eine nähere Charakterisierung des Öles gelang nicht.

	TSCHUGAJEW, CCl ₃ -COOH + ZnCl ₂	LIEBERMANN- BURCHARD	SALKOWSKI
KW-stoff »Stigmasterin«	erst hellrosa, dann rot erst hellrosa, dann orangerot	erst blau, dann grün „	nicht ausgeführt. CHCl ₃ erst gelb, dann violett; H ₂ SO ₄ grün- liche Fluorescenz.
»Phytosterin«	rot	„	„
Phytosterinacetat	rosa	„	„
Phytosterinacetat- dibromid	unreines Rot, das sich bald verfärbt	„	nicht ausgeführt.
Phytosterinacetat- tetrabromid	„	sehr schwach. Grün erst nach einiger Zeit	„

Den krystallisierten Bestandteil erhält man als grauweiße M. (Rohphytosterin). Wird dieselbe in viel absol. A. gelöst, so scheidet sich beim Eindunsten zunächst ein KW-stoff C₃₀H₄₈ ab, der jedenfalls mit *Amyrilen* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1244; 24. 3834) identisch ist. Tafelförmige (LINCK) Krystalle; 133—134°. — Bei weiterem Stehen fallen aus der alkoh. Lsg. Krystalle von Phytosterin, welches

2 Mol. Br addiert (*Stigmasterin*); seidenglänzende, weiche Nadeln aus PAe. u. Ä.; F. 146°. — *Sitosterin*, 1 Mol. Br addierendes Phytosterin, erhält man bei fortschreitender Krystallisation der alkoh. Lsg. Der F. liegt, nach dem Umkrystallisieren aus absol. A., bei 135—136°. — Durch Erhitzen von Rohphytosterin mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade gelangt man zum *Phytosterinacetat*, seidenglänzende Blättchen aus absol. A.; F. 130°. — Läßt man auf die Lsg. desselben in Ä. Brom-Eg. einwirken, so krystallisiert zunächst *Phytosterinacetat-tetrabromid* aus; Krystalle aus absol. A.; F. unter Bräunung 180°; swl. in A. — Die späteren Abscheidungen der äth. Lsg., *Phytosterinacetatdibromid*, zeigen, aus absol. A. umgelöst, keine Krystallform; F. 135°. — Die besprochenen Verbb. liefern die in der Tabelle angegebenen Cholesterinreaktionen.

Aus den Unterss. geht hervor, daß in den Phytosterinen nur in seltenen Fällen einheitliche Verbb. vorliegen. Es scheint sich um kompliziert zusammengesetzte Mischungen zu handeln, deren Trennung außerordentlich schwierig ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 19—23. 18/1. 1908. [13/12. 1907.] Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchem. d. Univ.)
JOST.

Fritz Müller, *Über Kakao*. Nach einer Übersicht über den jetzigen Stand der Kakaofrage in bezug auf den *Fettgehalt* des Kakao (vgl. auch Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 12. 88; C. 1906. II. 979) wendet sich Vf. gegen eine Arbeit WELMANS (Pharmaz. Ztg. 52. 891). Er bemerkt dazu folgendes: Völlig reine Kakaobutter hat nur einen ganz schwachen spezifischen *Kakaogeruch* und *-geschmack*. Der Träger dieses Geruches u. Geschmackes ist das *Kakaorot* in Verb. mit einem Glucosid, aus dem sich durch Einw. eines diastatischen Fermentes das Aroma bildet und erst durch das Rotten und der darauffolgenden Behandlung zur Entw. gebracht wird. Eine Dampfdest. von abgepreßtem Kakaofett einerseits und stark entfettetem Kakao andererseits zeigt, daß das Fettdampfdestillat kaum riecht, während das der fettfreien bezüglich -armen Kakaomasse alle Feinheiten des Aromas aufweist. Im Gegensatz von WELMANS hält es der Vf. für möglich, aus dem Ätherextrakt das Aroma zu isolieren. Die Bezeichnung Kakaokleie für stark entfetteten Kakao ist nach Ansicht des Vf. unzutreffend. Das Fett wirkt als Verdünnungsmittel für Geschmack u. Geruch. — Zum Schluß weist Vf. den Vorwurf der Prioritätsanmaßung in bezug auf die Heranziehung der Kieselsäure zur Beurteilung eines Schalenzusatzes zurück. (Pharmaz. Ztg. 53. 57—58. 18/1. Basel. Baseler chem.-techn. Lab. v. Dr. MÜLLER u. Dr. ROSENBERG.) HEIDUSCHKA.

Oldřich Miškovský, *Über Sarcinen, welche Bierkrankheiten verursachen. II.* (Vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 81; C. 1907. I. 836.) Die Pediokokken A, B, F wachsen in mit den üblichen anorganischen Salzen versetzten Lagg. von Glucose und Maltose gut bei Ggw. von WITTES Pepton, Somatose und Hefenucleinsäure, kommen aber nicht zur Entwicklung, wenn nur Aminosäuren als N-Quelle geboten werden. Das Wachstum der genannten *Sarcinen* in Würze wird durch Zusatz von Dikaliumphosphat begünstigt, von Monokaliumphosphat beeinträchtigt oder verhindert. Die Entwicklung macht sich durch den Geruch, steigende Acidität und meist auch durch eintretende Trübung kenntlich. Die letztere ist sowohl von der chemischen Zus. der Nährlsg. als auch von der Art der angewandten Organismen abhängig. — *Pedicoccus F.* bildet in Malzauszug inaktive *Milchsäure*, ferner Spuren von Ameisensäure, Alkohol (?), kein Aceton. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 3—6. 3/1. 16—19. 10/1. 27—29. 17/1. Prag. Mykolog. Lab. der techn. Hochschule. Am 21/6. 1907 der böhmischen Kaiser Franz Josephs-Akademie für Wissensch. Literatur und Kunst zu Prag vorgelegt.)
MEISENHEIMER.

Pharmazeutische Chemie.

M. Scholtz, *Pharmazeutische Chemie*. Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1907. (Chem. Ztschr. 7. 6—9. 1/1. Greifswald.) BLOCH.

Dücker, *Die einschläfernde Wirkung der Alkylreste*. Unsere bisherige Annahmen über die Art und Weise, wie der *Schlaf* normalerweise hervorgerufen wird, und wonach eine Anhäufung gewisser Stoffwechselprod. in wachem Zustande erfolgen soll, entbehren bis jetzt jeder wissenschaftlichen, streng festgelegten Grundlage. Das wesentlichste Moment für die physiologische Wrkg. liegt in der Beschaffenheit des zugrunde liegenden Radikals, derart, daß die Athylgruppen alle anderen Radikale an Wirksamkeit überragen. Der Vf. bespricht den Einfluß des Alkyls auf die hypnotischen und narkotischen Eigenschaften von Alkoholen, Acetalen, Aldehyden, Ketonen, alkylierten Harnstoff- und Harnstoffderivaten (Parabansäure, Barbitursäure, Dialursäure), Carbaminsäurederivaten (Urethanen) u. Sulfonen. (Pharmaz. Ztg. 52. 970—71. 20/11. 1907.) BLOCH.

Fr. Kunze, Klut u. E. Radant, *Aufbewahrung von Eau de Javelle*. (Vgl. SAUER, S. 155). Nach KUNZE tritt das Springen auch bei weißem oder halbweißem Glase ein, schneller noch, wenn die Flaschen vor jeder Neufüllung mit HCl vorsichtig gereinigt werden. — Nach KLUT kann bei fest verschlossenen Gefäßen die Zertrümmerung durch Explosion infolge Sauerstoffabspaltung stattgefunden haben. Vielleicht spielt auch die chemische Zus. des Glases eine Rolle. Die Braunfärbung des Glases wird durch Auflösen kleiner Mengen von Eisenoxyd, Braunstein etc. bedingt. Hypochloritlsgg. können aber schon in Berührung mit geringen Mengen solcher Metalloxyde den verfügbaren Sauerstoff freimachen. — Nach RADANT zersprangen gerade die weißen, 1 kg enthaltenden Standgefäße, während bei Anwendung von braunen Flaschen das Zerspringen aufgehört hat. Die Ursache dürfte in der Zus. des Glases zu suchen sein. (Pharmaz. Ztg. 52. 972. 20/11. 1907. Königsberg. Putbus.) BLOCH.

Mario Varanini, *Über den therapeutischen Wert des Benzosalins, des Methyl-esters der Benzoylsalicylsäure*. (Vgl. GANZ, Med. Woche 7. 509; C. 1906. II. 1862.) Vf. studierte die Abspaltbarkeit der Salicylsäure bei Benzosalin und fand, daß sich bei der Einw. von Speichel auf Benzosalin wenig Salicylsäure abspaltete, etwas mehr auf Zusatz von Pepsinchlorhydrat, sehr stark dagegen war die Abspaltung bei der Einw. von Pankreatin, besonders auf Zusatz von etwas NaOH. Die Versuchstemperaturen betragen 37°. Verss. mit Magensaft ergaben folgendes: Sowohl normaler, wie hyperacider Magensaft hat bei 37° auch bei längerer Einwirkungsdauer keinen Einfluß auf das Benzosalin, dagegen zersetzt es sich stark in alkalischem Magensaft. Aus diesen Resultaten schließt der Vf., daß das Benzosalin nicht im Magen, sondern im Darm durch den Pankreassaft in alkalischer Lsg. zersetzt wird. — Hieran schließen sich eine Reihe klinischer Verss. über die therapeutische Wrkg. des Benzosalins. (Arch. d. Farmacol. speriment. 6. 623—30. Dez. 1907. Parma. Ist. d. Clinica Med. Gener. d. R. Univ.) HEIDUSCHKA.

Tugot, *Klinische Ergebnisse mit einem gezüchteten Milchsäureferment*. Vf. berichtet über zahlreiche günstige Erfolge, die er mit dem *Lactobacillin* bei Enteritis der Kinder, chronischer Obstipation, Appendizitis u. a. erzielt hat. Er empfiehlt, dieses Ferment (vgl. die Arbeiten von E. METCHNIKOFF; Revue générale de Chimie

pure et appl. 10. 77; C. 1907. I. 1211 und J. MATILLON, Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 304; C. 1907. I. 1808; d. Ref.) in Form von saurer Milch oder von Tabletten, bezw. Pulver bei gleichzeitiger Verabreichung zuckerreicher Nahrung und vegetarischer Diät anzuwenden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 418—19. 15/12. 1907.) VOLLAND.

Agrikulturrehemie.

I. Pouget u. D. Chouchak, *Über die Ermüdung des Bodens*. Die bekannte Ermüdung des Bodens durch längeren Anbau von Klee und Luzerne führen Vf. auf eine Ausscheidung von Toxinen durch diese Leguminosen selbst zurück. Um diese Annahme zu stützen, stellten sich Vf. aus dem Boden eines alten Luzernenackers ein wss., unterhalb 40° eingetrocknetes Extrakt dar, ebenso ein alkoh. aus dem gleichen Boden und ein wss. aus einem Boden, welcher niemals Luzernen getragen und 2 Jahre brach gelegen hatte. Ein Teil des wss. Extraktes aus dem Luzernenacker wurde verascht. Kulturverss. mit Luzernen unter Zusatz dieser Extrakte, bezw. der Asche ergaben folgendes. Die Asche hatte keinen merklichen Einfluß auf die Vegetation, obgleich sie eine Zufuhr von mineralischen Nährstoffen vorstellte. Das wss. Extrakt des Luzernenackers rief stets eine Verschlechterung der Ernte hervor, während das wss. Extrakt des Brachackers eine Zunahme der Ernte bewirkte. Das alkoh. Extrakt blieb auf die Vegetation der Luzernen ohne Einfluß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1200—2. [9/12.* 1907.]) DÜSTERBEHN.

Allerton S. Cushman, *Die Verwendung feldspathaltiger Gesteine als Düngemittel*. Feldspat ist nicht unter allen Umständen ein wirksamer Ersatz für Kaliumsalze. Während beim Tabak genügend fein gemahlener Feldspat günstige Resultate erbrachte, scheinen so schnell wachsende Pflanzen wie die Kartoffeln und Cerealien das Kalium in leichter ausnutzbarer Form zu verlangen. (Aus Bulletin Nr. 104. U. S. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industrie nach Chem. News 96. 205—7. 25/10. 218—19. 1/11. 226—30. 8/11. 238—40. 15/11. 1907.) FRANZ.

F. Barnstein, *Maizenafutter und Homco*. In ausführlicher Weise schildert Vf. die Herst. des Maizenafutters und des Homco. Ersteres ist ein Abfallprod. der Maisstärkefabrikation, letzteres sind Rückstände der Maisvermahlung. Zur mkr. Unters. empfiehlt Vf. eine Aufhellung nach dem Verf. von HEBEBRANDT. Maizenafutter enthält besonders die Elemente der Maisschalen, die Kleberzellen, das Parenchym des Stärkekörpers, sowie ungelöste Stärkekörner, dagegen keine Bestandteile des Embryos, da letzterer im Laufe der Fabrikation entfernt wird. Homco enthält ebenso wie die Maisölkuchenmehle das Gewebe des Schildchens. Die Stärkekörner sind bei Homco in der ursprünglichen Form vorhanden, während Maizenafutter und Maisölkuchenmehl gequollene Stärkekörner zeigen. Die Zus. des Maizenafutters im Mittel von 5 Analysen ist nachstehende. Wasser: 8,19%, Fett: 2,45%, Protein 23,68%, N-freie Extraktstoffe: 56,79%, Rohfaser: 6,75%, Asche 2,14%. Im Laufe mehrerer Jahre wurde die Zus. sehr konstant gefunden. Die Zus. von Homco ist im Mittel von 12 Analysen nachstehende. Wasser: 9,05%, Fett: 8,47%, Protein: 10,93%, N-freie Extraktstoffe: 63,58%, Rohfaser: 5,07%, Asche 2,90%. Das Maizenafutter ist nach Verss. von KELLNER und HONCAMP und HENSEN ein sehr brauchbares Futtermittel für Milchkühe, über Homco liegen keine Verss. vor. (Landw. Vers.-Stat. 67. 419—31. 17/12. 1907. Möckern. Landw. Versuchsstation.) BRAHM.

F. Honcamp u. T. Katayama, *Die Trocknung des Rübenkrautes und die Ver-*

wertung des Trockengutes als Futtermittel. Vff. beschreiben die zurzeit existierenden Verff. zur Trocknung von Rübenblättern und geben die Zus. des nach den einzelnen Verff. erzielten Trockengutes an. Die getrockneten Rübenblätter sind ein verhältnismäßig proteinreiches, rohfaserarmeres Futter, von hohem Asche- und Sandgehalt. Der Oxal säuregehalt der getrockneten Rübenblätter ist ziemlich gering, der Zuckergehalt schwankt zwischen 14—23%. Vff. stellten dann noch direkte Ausnutzungsverss. an, da die praktischen Fütterungsversuche sehr ungünstige Resultate ergeben hatten. Als Versuchstiere dienten Hammel. Aus den Verss. ist ersichtlich, daß die N-freien Extraktstoffe recht gut ausgenutzt wurden, während die Verdaulichkeit des Proteins eine ziemlich geringe war, ein Umstand, der auf die hohen Trocknungstemperaturen zurückzuführen ist. Getrocknete Rübenblätter u. -Köpfe dürften einem Wiesenheu mittlerer Qualität gleichkommen. Vff. empfehlen eine bessere Reinigung der ursprünglichen Rübenblätter, um den hohen Aschengehalt und Sandgehalt (bis 34% Asche mit 22% Sand) herabzusetzen. Die Frage der Rentabilität des Trocknungsverfahrens wird ebenfalls eingehend erörtert. Vff. halten die Trocknung des Rübenkrautes im allgemeinen als lohnend und rentabel, jedoch nur für große Rübenwirtschaften. (Landw. Vers.-Stat. 67. 433—57. 17/12. 1907. Möckern. Landw. Versuchsstation.)
BRAHM.

A. Pflugradt, Die Verwendung der durch Diastasolin aufgeschlossenen Stärke bei der Kälberaufzucht. In Verbindung mit Magermilch, auch mit saurer, hat die mit Diastasolin verzuckerte Stärke guten Erfolg gehabt, nur ist die Herst. der Stärkelsg. für die Praxis noch zu umständlich. (Milch-Ztg. 37. 2—4. 4/1. Oldenburg. Mitteilung der Vers.-Stat. Milchwirtsch. Abt.)
RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Bordas, Beitrag zum Studium der Entstehung gewisser Tonerdeeddelsteine. S. 158 wurde gezeigt, daß Radiumbromür bei -200° ebenso rasch färbend auf Tonerdegesteine wirkt, wie bei gewöhnlicher Temperatur, daß also diese Färbung kein chemischer Prozeß, keine Oxydation sein kann. Jetzt sollte die Radiumwrkg. bei Temperaturen von über 100° geprüft werden. Da hierbei das kostbare Material gefährdet ist, wurde zunächst künstlich gefärbter u. natürlicher gelber Korund mit Asbest bedeckt u. auf einer Bleizinnlegierung schwimmend längere Zeit einer Wärme von 300° ausgesetzt. Beide entfärbten sich vollständig. Da das Saphirblau (ebenso wie das Rubinrot) von der Hitze unabhängig ist, leuchtet ein, daß man in der Erzeugung der gelben Farbe durch Bestrahlung u. in der Zerstörung derselben durch Hitze Mittel in der Hand hat, um die Smaragdfarbe zu erzeugen und zu korrigieren. Augenscheinlich waren die orientalischen Topase bei ihrer Entstehung nicht gefärbt, sondern erhielten ihr Gelb durch die Radioaktivität des Bodens. S. 288 wurde gezeigt, daß die Röntgenstrahlen analog den γ -Strahlen auf die Korunde einwirken, die α -Strahlen bleiben außer Betracht, da sie die Wandung des Gefäßes mit dem Radium nicht durchdringen, es war also noch zu zeigen, ob und wie die β -Strahlen wirken. Mit Hilfe des (C. r. d. l'Acad. 143. 567; C. 1907. I. 81) beschriebenen App. und unter Vorsichtsmaßregeln gegen das Erwärmen wurde gezeigt, daß durch β -Strahlen weder farblose Korunde gelb, noch gefärbte farblos werden, daß also die Kathodenstrahlen keinen Einfluß auf die Korunde ausüben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 21—24. [6/1.*].)
HAZARD.

Ferruccio Zambonini, Krystallographische Notizen über den Azurit von Timpone Rosso bei Lagonegro. Die von DE LORENZO aufgefundenen kleinen Azurit-

krystalle sind im allgemeinen schlecht ausgebildet. Die beobachteten einfachen Formen sind die folgenden: $c\{001\}$, $\sigma\{101\}$, $\Theta\{\bar{1}01\}$, $\mu\{\bar{1}05\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $p\{021\}$. $a:b:c = 0,85012:1:0,88054$. $\beta = 87^\circ 36'$. Ähnliche Azuritkrystalle, wie die beobachteten von Timpone Rosso, sind bisher nur selten gefunden worden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 737—40. 1/12. 1907.) ROTH-Cöthen.

E. Wiechert, *Die Erdbebenforschung, ihre Hilfsmittel und ihre Resultate für die Geophysik*. Auf die Problemstellung, die Beschreibung der Apparate und die Diskussion der Kurven seien Interessenten hingewiesen. Aus den seismographischen Aufzeichnungen hat sich folgendes über die *chemische und physikalische Zus. des Erdinneren* schließen lassen. Jeder Aufzeichnung eines entfernten Bebens, dessen Wellen durch die Erdoberfläche fortgepflanzt werden, gehen „Vorläufer“ voraus, kleine Erschütterungen des Apparats durch Wellen, die durch das Erdinnere zum App. gelangen. Das Innere ist ein nachgiebiges Magma, dessen obere Grenze nach dem Temperaturgradienten an der Erdoberfläche in einer Tiefe von 25—50 km zu suchen ist. Aus der Periode der Schwingungen in den Erdbebenwellen, die fast konstant ist, der Geschwindigkeit der transversalen Wellen (ca. 4 km pro Sek.) folgt, daß die Dicke der Erdrinde 30—40 km beträgt. Aus der Gestalt jener „Vorläufer“ folgt, daß der Erdkern fest ist, jene Magmaschicht also nicht sehr tief hinabreicht. Die Geschwindigkeit der Vorläufer wächst bis zu einer Tiefe von 1500 km. In dieser Tiefe muß also eine Diskontinuität eintreten. Das Erdinnere ist weit weniger kompressibel als Stahl unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckbedingungen. Das folgt aus der Fortpflanzung der Erdbebenwellen. Also kann sich die größere D. des Erdinneren, die absolut sicher ist, nicht durch die starke Kompression der Massen erklären, sondern es müssen sich dort Substanzen befinden mit einer D., die größer ist, als die durchschnittliche D. der Erdrinde: voraussichtlich ein Metallkern, der in ca. 1500 km Tiefe beginnt. Aus der Massenverteilung der Erde bei Annahmen zweier Schichten mit konstanter D. hatte der Vf. schon früher gefolgert, daß der innere, schwere Kern bei 1300—1600 km Tiefe beginnen müsse, und seine D. etwas über 8 liege. Es dürfte sich also hauptsächlich um einen Eisenkern handeln. In dieser Tiefe bei einem Druck von ca. $\frac{1}{2}$ Million Atmosphären verhalten sich die Atome, wie ebenfalls aus der Fortpflanzung der Wellen folgt, fast wie Kugeln. (Physikal. Ztschr. 9. 36—47. 1/1. 1908. [7/12. 1907]. Dresden-Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

Heinrich Mehring, *Beobachtungen des Sauerstoffgehalts verschiedener Wässer (Oderwasser, Teichwasser, Niederschlagwasser in Breslau)*. Vf. gelang es, durch eingehende Vers. nachzuweisen, daß die Sauerstofferzeugung im Wasser unter dem Einfluß der Witterungsfaktoren stattfindet, daß ferner ihre Beschleunigung u. Verzögerung nur dann stattfindet, wenn der Einfluß der Witterungsfaktoren durch die im Wasser wirkenden Ströme des Erdmagnetismus u. der Erdelektrizität u. durch elektrische Einflüsse unterstützt wird, die durch Erwärmung u. Belichtung hervorgerufen werden. Die Abhängigkeit des O-Gehalts der Gewässer von den Einflüssen der Witterung ist nicht zu leugnen. Am deutlichsten zeigt sich der Einfluß der Bestrahlung durch das Sonnenlicht, sowie das Aufhören dieses Einflusses, sobald Bewölkung auftritt; bei anhaltend klarem Wetter tritt im Wasser O-Vermehrung ein, bei anhaltend trübem Wetter O-Armut, und zwar wenig beeinflusst durch die Temperaturverhältnisse der Luft und des Wassers u. durch den über dem Wasser lastenden Luftdruck. Eben so wenig beeinflussen die Jahreszeit und die wechselnden Mengen der im Wasser gedeihenden Pflanzen, der jeweilige Wasserstand und der davon abhängige Gehalt des Wassers an Mineralstoffen und etwa durch Hochwasser aufgenommene organische Stoffe den Sauerstoffgehalt. (Landw. Vers.-Stat.

67. 465—80. 17/12. 1907. Breslau. Versuchs- u. Kontroll-Stat. d. Landwirtschaftskammer für die Prov. Schlesien. Agrikultur-chem. Lab.) BRAHM.

A. Chevalier, *Untersuchung einer Reihe von Wasserproben aus dem Canal la Manche*. Die Proben wurden von der Oberfläche geschöpft und im ozeanographischen Laboratorium zu Nancy untersucht, die Temperatur wurde natürlich sofort genau festgestellt. Es stellte sich heraus, daß die Temperatur des W. nahe der Küste rasch sinkt und zwar an der englischen mehr als an der französischen. Bei den D.- und Salzgehaltbestst. zeigte sich deutlich der Einfluß des von der Seine zugeführten süßen W., das von Strömungen an der französischen Küste entlang getrieben wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 46—48. [6/1*.] HAZARD.

Analytische Chemie.

Wilhelm Thörner, *Apparat zur gefahrlosen Erhitzung leicht entzündlicher und flüchtiger ätherischer Flüssigkeiten bei der Extraktion oder Destillation*. Die vom Vf. hergestellten elektr. Heizapparate, von denen zum Zwecke der Extraktion je 3 auf einem eisernen Untergestell von 220 mm Höhe, 520 mm Länge und 180 mm Breite montiert sind (s. Fig. 17), haben sich besonders bei der Best. des Fettgehaltes in Nahrungs-, Genuß- und Futtermitteln bewährt.

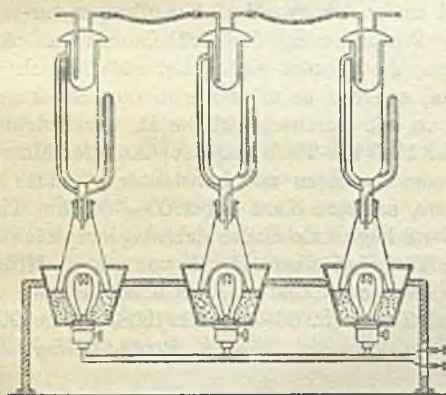


Fig. 17.

Die 16-kerzigen Glühlampen besitzen eine gleichmäßige, kugelförmige Wölbung. Die Extraktions- oder Dest.-Kolben haben eine den Erlenmeyerkolben ähnliche Form u. einen Fassungsraum von 300—350 cem. Der Glasboden derselben hat eine so starke Einbauchung, daß die elektr. Glühlampen bis ca. zur Hälfte in dieselben eingeschoben werden können.

Die mit einer Ein- und Ausschaltung des elektrischen Stromes versehenen Fassungen der Glühlampen werden in den Boden von porösen, 140 mm hohen und 160 mm weiten Tonblumentöpfen fest eingesetzt. Nach dem Einsatz der Glühlampen wird der untere Raum im Blumentopf so weit mit trockner Kieselgur angefüllt und festgestampft, daß der Bodenrand der eingebauchten Extraktionskölbchen von dieser festen Kieselgurschicht getragen wird, und der Zwischenraum zwischen der Glühlampe und dem Ä.-Kolben nur 1—2 mm beträgt. Es ist vorteilhaft, vorher einige Asbestfasern auf die Glühlampe zu legen. Über den Kolbenhals schiebt man eine in der Mitte mit einer entsprechend großen Öffnung versehene runde Asbestscheibe und setzt ein SOXHLETsches Extraktionsrohr (vorteilhaft aus Nickelblech!) oder einen Dest.-Aufsatz auf den Kolben.

Die vollständige Extraktion eines Nahrungs- oder Futtermittels kann mittels dieses App. in $2\frac{1}{2}$ —3 Stdn. bewirkt werden. Bezugsquelle: C. GERHARDT, MARQUARTS Lager chem. Utensilien in Bonn. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 11—15. 1/1. Osnabrück, städt. Untersuchungsamt.) VOLLAND.

C. U. Ariëns Kappers, *Auf welchem Grund beruht es, daß die schnelle Abkühlung des Paraffins für histologische Einbettungen günstig ist?* Das Auskrystallisieren aus einer Lsg. steht im großen u. ganzen mit der Erstarrung einer Schmelzung gleich. Während in dem langsam erstarrenden Paraffin, wo einige Teile noch ganz flüssig sind, indem andere schon erstarren, eine ziemlich reine u. grobe Auskrystallisierung stattfinden kann, ist das in der stark gekühlten, im ganzen schon dicker gewordenen Schmelzung eine Unmöglichkeit; es entstehen unregelmäßig gebildete, kleine Kryställchen, die zu Sphäriten u. anscheinend homogenen MM. zusammenwachsen. Ggw. von größeren Spuren des Intermediums, z. B. Xylol, muß die Einbettung stören, weil es das Paraffin länger gelöst hält u. daher reine und grobe Krystallisation fördert. Günstig wirken dagegen Zusatz eines höher schm. Paraffins zu einem niedrig schm. und Zusatz von ca. 5% gelbem Wachs. Schließlich beschreibt Vf. noch einen Einbettungsapparat, den E. LEITZ, Frankfurt a. M., liefert. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 24. 254—57. 17/12. [24.8.] 1907. Frankfurt a. M.) LEIMBACH.

Heinrich Brunner und Rudolf Mellet, *Über die quantitative Bestimmung der Chlorate, Bromate, Jodate und Perjodate mittels Formaldehyd, Silbernitrat und Kaliumpersulfat.* BRUNNER hat schon früher (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 1904. 225; C. 1904. II. 151) berichtet, daß man mit Formaldehyd und Silbernitrat bei Ggw. von Kaliumpersulfat Chlorate, Bromate und Jodate volumetrisch u. gravimetrisch bestimmen kann. Perchlorate lassen sich nach dieser Methode nicht bestimmen. Die Vf. haben untersucht, ob die durch das Persulfat bewirkte Verhinderung der Halogenentw. auf B. von H_2O_2 aus dem Persulfat beruht. Dies ist jedoch offenbar nicht der Fall, da das Persulfat ohne Formaldehyd Silbersuperoxyd bildet und Jodate nicht reduziert. Auch auf B. von Kaliumdisulfat oder H_2SO_4 beruht der Vorgang nicht. Formaldehyd ohne Persulfat gibt keine befriedigenden Resultate. Die Vf. nehmen nach SCHÖNBEIN eine chemische Polarisation des Sauerstoffs an. Zur Best. der Chlorate, Bromate, Jodate u. Perjodate löst man ca. 0,1 g des Salzes in 20 ccm W. und erhitzt mit 10—20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$, 5 ccm HNO_3 (D. 1,4), 1 g Kaliumpersulfat und 1 ccm Formaldehyd (für Jodate und Perjodate 2 g Persulfat u. 5 ccm Formaldehyd) bis der Formaldehydgeruch verschwunden ist. Nach dem Erkalten titriert man das überschüssige Silbernitrat mit Kaliumsulfoeyanat zurück. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 33—42. 27/12. 1907. Lausanne. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

W. H. Gibson und C. M. W. Grieb, *Bestimmung von Jodaten in Gegenwart von Chloraten.* Wird zu einer Lsg. von Kaliumjodat oder Kaliumchlorat in Ggw. einer Mineralsäure eine KJ-Lsg. gegeben, wird J frei, in essigsaurer Lsg. dagegen nur bei Kaliumjodat. Diese Rk. kann zur Best. von Kaliumjodat neben Kaliumchlorat dienen, indem man zu der Mischung einen Überschuß von Essigsäure und dann KJ-Lsg. fügt und mit Thiosulfatlg. und Stärke als Indicator titriert. Ein Überschuß von Essigsäure ist nötig, da sonst die Blaufärbung vorzeitig erscheint. (The Analyst 32. 381. Nov. 1907. London. Chem. Lab. Univ. Coll.) BUSCH.

Remo Corradi, *Über eine Modifikation der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung in Nahrungsmitteln.* Vf. gibt ein Bestimmungsverfahren des N mittels $NaOBr$ in $(NH_4)_2SO_4$ an, um die sonst bei der KJELDAHLSchen Best. üblichen Dest. zu ersparen. Die Ausführung der so modifizierten Methode ist folgende: 2,5 g von Nahrungsmitteln mit über 3% N u. 5 g von solchen mit weniger als 3% N werden nach dem Trocknen mit 30 ccm rauchender H_2SO_4 zersetzt, dies Gemisch in ca. 40 ccm W. gegossen und mit NaOH annähernd neutral gemacht und auf 250 ccm

aufgefüllt. Davon werden dann 25 ccm mit 25 ccm einer NaOBr-Lsg. (hergestellt aus 25 ccm Br, 350 ccm 30%ig. NaOH und 275 ccm W.) in dem vom Vf. schon früher (Boll. Chim. Farm. 45. 181; C. 1908. I. 1574) beschriebenen, abgeänderten DUPRE'schen App. zersetzt. Zu der gefundenen N-Menge muß man noch 1,7% addieren, da nicht aller N entwickelt wird. Um Rechnungen zu ersparen, führt man erst Verss. mit einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. von bekanntem Gehalte aus, auf diese Weise braucht man Druck u. Temperatur nicht zu berücksichtigen. Vf. hat nach seiner und nach der Dest.-Methode Weizen-, Linsenmehl, Brot, Käse und Rindfleisch analysiert und annähernd übereinstimmende Resultate erhalten. (Boll. Chim. Farm. 46. 861—64. Dez. [Okt.] 1907. Palermo. Chem. Lab. d. Milit.-Hosp.) HEIDUSCHKA.

T. F. Harvey, *Bemerkung über die Bestimmung von Arsen durch die Gutzeitsche Probe*. Zu der Arbeit von C. R. SANGER und O. F. BLACK (S. 169) verweist Vf. auf eine von ihm herrührende, von jenen Autoren anscheinend übersehene Veröffentlichung im *Chemist and Druggist* 1905. 168 über einen App. und ein Verf., das noch 0,0005 g As mit Sicherheit bestimmen läßt, und das ebenfalls mit einer Farbenskala durchgeführt wird. In der gleichen Arbeit sind auch Verss. über den Einfluß der Ggw. von Oxyden des Sb, Se, Te auf die Best. des As mitgeteilt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1226. 16/12. [27/11.] 1907.) MEUSSER.

H. E. Dillner, *Amerikanische Leitmethoden für die Bestimmung von Silicium, Schwefel, Phosphor, Mangan, Kohlenstoff, Graphit im Roheisen*. 1. *Silicium*. 1 g der Probe wird in 30 ccm HNO_3 (D. 1,13) und 5 ccm konz. H_2SO_4 gel., abgedampft, mit W. aufgenommen, bis zur Lsg. des Ferrosulfats gekocht, filtriert, mit h. W., HCl und dann wieder 3—4mal mit h. W. gewaschen, verbrannt und gewogen; dann wird mit etwas H_2SO_4 und 4—5 ccm HF geglüht, wieder gewogen und der Prozentgehalt an Si durch Multiplizieren der Differenz mit 0,4702 gefunden. — 2. *Schwefel*. 3 g Späne werden in einer Pt-Schale in konz. HCl gelöst, 2 g KNO_3 zugesetzt, zur Trockne verdampft, dann zur Rotglut erhitzt, 50 ccm 1%ig. Sodalsg. zugesetzt, einige Minuten gekocht, filtriert, mit h., 1%ig. Sodalsg. gewaschen, das Filtrat mit HCl angesäuert, verdampft, mit 50 ccm W. u. 2 ccm HCl aufgenommen, filtriert, gewaschen und das auf 100 ccm verd., kochende Filtrat mit BaCl_2 gefällt. — 3. *Phosphor*. 2 g Metall werden in 50 ccm HNO_3 (D. 1,13) und 10 ccm HCl gel. und zur Trockne verdampft (bei viel P werden die halben Mengen genommen), mit 25—30 ccm konz. HCl aufgenommen, auf 60 ccm verd., filtriert u. ausgewaschen; nach dem Einengen auf 25 ccm und Zusatz von 20 ccm konz. HNO_3 wird bis zur Salzhaut verdampft, mit 30 ccm HNO_3 (D. 1,20) versetzt, die Operation wiederholt, auf 150 ccm verd., auf 70—80° abgekühlt und mit 50 ccm Molybdätslg. (10 g Molybdänsäure, 250 ccm W., 150 ccm Ammoniak, 65 ccm HNO_3 (D. 1,42), ferner 400 ccm konz. HNO_3 u. 1100 ccm W.) versetzt; dann wird die Lsg. einige Minuten geschüttelt, durch einen Goochziegel filtriert und dreimal mit 3%ig. HNO_3 und zweimal mit A. gewaschen und der Nd. bei 100—105° getrocknet; das mit 0,0163 multiplizierte Gewicht desselben gibt dann den Prozentgehalt an P in 1 g. — 4. *Mangan*. 1,1 g Späne löst man in 25 ccm HNO_3 (D. 1,13), filtriert, wäscht mit 30 ccm derselben S., kühlt, setzt $\frac{1}{2}$ g Natriumbismutat bis zur bleibenden Färbung zu, erhitzt bis zum Verschwinden der Farbe, setzt schweflige S. oder Ferrosulfat bis zur Klärung zu, treibt durch Erhitzen die Stickoxyddämpfe aus, kühlt auf 15° ab, setzt ca. 1 g Natriumbismutat zu, rührt 2—3 Minuten um, setzt 50 ccm 3%ig. HNO_3 zu, filtriert durch Asbest und wäscht mit 50—100 ccm der 3%ig. HNO_3 . Die Lsg. gießt man in einen Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. Ferrosulfat u. titriert mit Permanganat zurück; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ferrosulfat = 0,1% Mn. — 5. *Gesamtkohlenstoff*. 1 g Späne werden in 100 ccm Kaliumkupferchloridlg. und 7,5 ccm konz. HCl

gelöst, durch Asbest filtriert, mit HCl (D. 1,1) und W. ausgewaschen, der C bei 95–100° getrocknet und im Verbrennungssofen, in einem Shimmer- oder ähnlichen Tiegel verbrannt. Die Gewichtszunahme $\times 0,27273$ gibt den Prozentgehalt an C. Die für die C-Best. vorgeschlagene Apparatur ist aus dem Original zu ersehen. — 6. *Graphit*. 1 g Fe wird in 35 ccm HNO₃ (D. 1,13) gelöst, durch Asbest filtriert, mit W., Kalilauge (D. 1,1) und h. W. gewaschen und wie der Gesamtkohlenstoff verbrannt. (Bericht über die Arbeiten einer Kommission auf der Versammlung der American Foundrymen's Association; Iron Trades Review 40. 914; nach Stahl u. Eisen 27. 1699–1701. 20/11. 1907.) BUSCH.

Julius Grünwald, *Die einheitliche Analyse von Gußeisen in Amerika*. Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist größtenteils im vorstehenden Referat enthalten. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 8–9. 1/1.) BUSCH.

Petrén und Grabe, *Stickstoffbestimmung in Eisen und Stahl*. Vf. empfehlen zwei Methoden. Die colorimetrische wird folgendermaßen ausgeführt: Eine Lsg. von 10 g Ätznatron und 300 g W., der etwas vorher durch Kochen mit konz. HCl gereinigter Graphit zugesetzt ist, kocht man so lange, bis das Destillat mit NESSLERS Reagens keine Färbung mehr gibt; enthält das Ätznatron merkliche Mengen N, wird es durch 24-stdg. Digerieren seiner Lsg. (300 g in 500 ccm W.) bei 50° mit Kupfer-Zink, hergestellt durch Eintauchen von Zinkblech in Kupfersulfatlg., gereinigt. Zu der Lsg. läßt man dann die Eisenlsg. (1 g Fe in 20 ccm HCl, D. 1,12) fließen, destilliert das Ammoniak ab, füllt das Destillat in einen graduierten Zylinder, setzt 2 ccm NESSLERS Reagens zu und vergleicht mit einer Kontrollsg., die 0,0381 g Chlorammonium im Liter (1 ccm = 0,01 mg N) enthält und mit ebensoviel NESSLERS Reagens versetzt ist. — Zur Ausführung der Jodmethode verwendet man 20 g Ätznatron, löst 5 g in 15 ccm H₂SO₄ (D. 1,5) und 100 ccm W. u. destilliert das Ammoniak ab; setzt zum Destillat 5 ccm $\frac{1}{30}$ -n. H₂SO₄, etwas KJ und einige ccm einer 4%ig. Kaliumjodatlg. Die Säuremessung beruht auf der Gleichung: $KJO_3 + 5KJ + 3H_2SO_4 = 6J + 3K_2SO_4 + 3H_2O$. Man titriert mit $\frac{1}{30}$ -n. Thiosulfat das freie J zurück; 1 ccm verbrauchter H₂SO₄ = 0,014% N. (Jernkont. Annaler 61. 27; nach Stahl u. Eisen 27. 1700–1. 20/11. 1907.) BUSCH.

Emm. Pozzi-Escot, *Nachweis und Bestimmung des Nickels in Gegenwart beliebiger Mengen von Kobalt, Eisen und Mangan*. (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 435; C. 1907. II. 1356.) Zur schnellen Bestimmung des Ni in einem Mineral verfährt man wie folgt. Man behandelt das Mineral in geeigneter Weise, um die Metalle in Lösung zu bringen; sind Erdalkalien vorhanden, so fällt man dieselben aus der Lösung durch Ammoniumsulfat aus, filtriert und konzentriert das Filtrat. Letzteres versetzt man darauf mit einem großen Überschuß gesättigter *Ammoniummolybdatlösung*, sodann mit NH₄Cl, erhitzt einige Minuten auf 80–90° und läßt unter Rühren und, wenn möglich, unter Einstellen in Eis erkalten. Sämtliches Ni und nahezu alles Fe befindet sich im Niederschlag; die Lsg. enthält eine Spur Fe, sämtliches Mn und alles Co. Man filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit einer gesättigten NH₄Cl-Lsg. aus, bringt ihn samt Filter in ein Becherglas, übergießt ihn mit W., erhitzt letzteres zum Sieden und setzt NH₄Cl und sodann NH₃ hinzu; sämtliches Fe fällt aus, während das Ni in Lsg. bleibt und entweder colorimetrisch oder gravimetrisch bestimmt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1334–35. [23/12.* 1907.]) DÜSTERBEHN.

J. F. Sacher, *Über die Prüfung der Mennige*. Die Unters. der Mennige erstreckt sich zumeist nur auf die Best. des unl. Rückstandes nach Reduktion des PbO₂,

der PbSO_4 , Sand, Schwerspat, einen Teil des in HNO_3 unl. Fe_2O_3 u. Al_2O_3 , sowie Sb_2O_3 , wenn davon mehr als 0,05% vorhanden sind, enthält. Ist die Menge der in HNO_3 l. Verunreinigungen (CaO , MgO , Na_2O , Cl , CO_2 , ausnahmsweise Ag , Bi , Cu As und Zn) beträchtlich, so empfiehlt sich außer der Best. des Gehaltes an PbO_2 und des Rückstandes noch eine Gesamtbleibest. und die Best. des PbSO_4 , woraus dann die Menge der l. Verunreinigungen als Differenz zu 100 zu berechnen ist.

Für die Best. des unl. Rückstandes mit HNO_3 ist Formaldehyd zur Reduktion des PbO_2 am geeignetsten (4 g Mennige werden mit 10 ccm W. überschichtet, tropfenweise mit 10 ccm 25%ig. HNO_3 versetzt, erwärmt u. langsam 2 ccm Formalin zugefügt). Genügend reines H_2O_2 ist auch brauchbar, dagegen geben Zucker, Oxalsäure, A. und Milchsäure zur B. von swl. Bleioxalat Veranlassung. Die freie HNO_3 muß stets völlig abgedampft werden, da sonst PbSO_4 gel. wird. (Chem.-Ztg. **32.** 62–63. 18/1. Düsseldorf. Lab. d. Farbwerke, A.-G.) RÜHLE.

N. A. Orlow, *Über den Nachweis von Ruthenium in den Platinlegierungen.* Vf. empfiehlt folgende einfache und bequeme Methode zum Nachweise von kleinen Mengen Ruthenium. Eine Probe der zu untersuchenden Legierung wird mit Blei verschmolzen, der Regulus mit HNO_3 ausgezogen und der Rückstand an der Luft geglüht, um alles Osmium zu entfernen. Das geglühte Gemisch von Pb , Ir , Rh , Ru wird mit Salpeter und KOH erhitzt, die erkaltete M. mit W. ausgezogen und mit HNO_3 übersättigt. ($2\text{K}_2\text{RuO}_4 + 4\text{HNO}_3 = \text{RuO}_4 + \text{Ru}(\text{OH})_4 + 4\text{KNO}_3$.) Die braune Fl. gießt man in ein Probiergläschen und bedeckt dieses mit gewöhnlichem Filtrierpapier. Ist Ru in der Legierung vorhanden, so schwärzt sich das Papier nach Verlauf von 12–24 Stdn. auf seiner unteren Seite infolge der B. von RuO_4 -Dämpfen. Man kann nach dieser Methode noch 0,01 g Ru leicht erkennen. Das geschwärzte Papier kann man verbrennen und nach dem Schmelzen der Asche mit KNO_3 und KOH aus der Schmelze mit W. orangefarbenes Ruthenat ausziehen. Osmium muß vorher aus dem Metallgemisch durch Glühen vollständig entfernt werden, da OsO_4 -Dämpfe eine ähnliche Wrkg. ausüben. (Chem.-Ztg. **32.** 77. 22/1. Staraja Russa.) VOLLAND.

M. Siegfeld, *Zur Bestimmung der Verseifungszahl.* Um dem Verfärben des alkoh. KOH zu entgehen, verwendet Vf. starke was. Lauge, die etwa 56 g KOH in 100 ccm enthält; zur Verseifung wird hiervon so viel abgewogen als etwa 30 ccm n.-Lauge entspricht (etwa 3 ccm) und mit 50 ccm A. (absolut oder 95%ig) versetzt. Eine hierbei auftretende leichte Trübung von K_2CO_3 beeinträchtigt die Best. nicht. Verseift werden 5 g Fett, da mit n.-Säure zurücktitriert wird, um der Herst. der $\frac{1}{2}$ -n.-Säure zu entgehen, die kaum zu anderen Zwecken Verwendung findet. Zur Titerstellung ist in gleicher Weise eine abgewogene Menge der was. Lauge zu verwenden. (Chem.-Ztg. **32.** 63–64. 18/1. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) RÜHLE.

Gunnar Heikel, *Über die quantitative Bestimmung von Aceton.* Die Methoden von KRÄMER und MESSINGER, die darauf beruhen, daß, wenn die verd. alkal. Lsg. des Acetons mit einer Jodlag. im Überschuß versetzt wird, es glatt in Jodoform übergeführt wird, sind nur bei Lsgg. von reinem Aceton einwandfrei. Wird aber z. B. das bei der trockenen Dest. des essigsäuren Kalkes entstehende Rohaceton der MESSINGERSchen Methode unterworfen, so ist die gefundene Prozentzahl zu hoch, weil nicht nur Aceton, sondern auch die höheren Ketone und überhaupt die die Gruppen $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OH})\text{—C}$ oder $\text{CH}_3\text{—CO—C}$ enthaltenden Verbb. Jodoform liefern. So kann es selbst vorkommen, daß eine acetonfreie Lsg. als acetonhaltig angesprochen wird. — Die Acetonbest. von G. DENIGÈS (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1868. 127. 963; C. 98. II. 420. 99. I. 233) beruht auf der Eigenschaft

des Acetons, mit einem großen Überschuß von Mercurisulfat einen krystallinischen Nd. der Formel $[(SO_4Hg)_2, 3HgO]_3, 4CO(CH_3)_2$, zu bilden. Auch hier liefern manche von den im Rohaceton enthaltenen Nichtacetonkörpern einen derartigen Nd. Vf. ist der Ansicht, daß nichtsdestoweniger die beiden Methoden zusammen wenigstens annähernd den Zweck erreichen können, was keine für sich vermag, d. i. das reine Aceton von den anderen, die Jodoformk. gebenden Körpern analytisch zu unterscheiden und ein Bild über die Zus. der bei der Acetonfabrikation erhaltenen Prodd. bzw. Destillationsrückstände und sonstigen Fl., die nach der MESSINGERschen Methode als acetonhaltig erscheinen, zu liefern.

Was die im Original näher beschriebenen Unterss. anbelangt, so sei noch folgendes hervorgehoben. Bei der Acetonfabrikation werden außer reinem über 99%ig. Aceton noch nachstehende 3 Endprodd. erhalten. 1. Sogenannte „Ketone“, hauptsächlich aus Methyläthylketon bestehend, Kp. ca. 65—75°, D¹⁶. 0,811 bis 0,815. 2. Leichtes Acetonöl, Kp. ca. 75—130°, D¹⁶. 0,82—0,83. 3. Schweres Acetonöl, Kp. ca. 130—250°, D¹⁶. 0,88—0,89. — Der Quecksilberacetonnd. ist bei reinen Acetonlsgg. vollständig weiß, bei den „Ketonen“ gelblichweiß, bei „leichtem Öl“ braungelb und bei „schwerem Öl“ beinahe braun. Es ist also möglich, in kürzester Zeit zu entscheiden, ob die fragliche Fl. nur reines Aceton enthält, oder ob dieselbe eine Lsg. der höher sd. Bestandteile des Rohacetons darstellt. (Chem.-Ztg. 32. 75—76. 22/1. Norwich, N. Y.)

VOLLAND.

G. A. Le Roy, *Nachweis der Weinsäure in den Apfelweinen*. Der Nachweis beruht auf einer Farbenrk. der Weinsäure mit einer Lsg. von Resorcin in konz. H_2SO_4 . Versetzt man Weinsäure oder ein Tartrat mit der 10—20fachen Gewichtsmenge einer 1%ig. Lsg. von Resorcin in konz. H_2SO_4 und erhitzt das Gemisch stark, so färbt sich die Fl. intensiv violettrot. Citronensäure gibt unter den gleichen Bedingungen keine, Äpfelsäure und Milchsäure eine citronen- bis orange-gelbe Färbung. Zum Nachweis von Weinsäure in Apfelweinen, Kunstmostextrakten und ähnlichen Präparaten neutralisiert man die Fl., fällt sie durch überschüssigen Bleiessig aus, wäscht den Nd. mit k. W., zers. ihn mit H_2S , engt das Filtrat zur Entfernung des gel. H_2S ein, neutralisiert es mit $NaHCO_3$, dampft es zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit dem Resorcinreagens und erhitzt. Bei Ggw. von Weinsäure färbt sich die M. intensiv violettrot. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1285. [16/12. * 1907.])

DÜSTERBEHN.

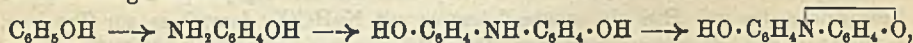
A. de Dominiois, *Verbleiben und Eliminierung von Blausäure*. Vf. bleibt bei seinen früher ausgesprochenen Behauptungen (Boll. Chim. Farm. 45. 367; C. 1906. II. 620) stehen u. weist die Einwendungen (vgl. GANASSINI, Boll. Chim. Farm. 46. 318. 351. 496. 538; C. 1907. II. 1359) als nicht stichhaltig zurück. (Boll. Chim. Farm. 46. 867. Dez. 1907.)

HELDUSCHKA.

F. Raschig, *Die Eisenchloridreaktion des Phenols und die Chlorkalkreaktion des Anilins*. Man scheint allgemein der Ansicht gewesen zu sein, daß $FeCl_3$ die Phenole in der p-Stellung oder auch in einer o-Stellung angreift, und daß dann aus den Molekülbruchstücken ein höher molekularer Farbstoff sich aufbaue. Indessen zeigt auch die p-Kresoldisulfosäure, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot OH \cdot (SO_3H)_2$, welche die beiden SO_3H in o-Stellung, das CH_3 in p-Stellung zum OH enthält, eine intensiv blaue $FeCl_3$ -Färbung, welche sogar beim Kochen bestehen bleibt. Die blaue Substanz ist ein Ferrisalz der Sulfosäure, welches das Fe aber nicht an eine SO_3H -Gruppe, sondern am OH gebunden enthält, und die Art dieser Bindung ist die Ursache der Blaufärbung. Man erhält nämlich durch Lösen von $Fe(OH)_3$ in so viel wss. p-Kresoldisulfosäure, daß nur das H des OH durch Fe ersetzt werden kann

und Eindampfen der intensiv blauen Flüssigkeit bis zur Krystallhaut, ein Fe-Salz $\text{Fe}[\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{SO}_3\text{H})_2]_3$ in gelben, sandkorngroßen Krystallen; es löst sich in W. mit tiefblauer Farbe; bei sehr starker Verdünnung wird die Lsg. farblos, offenbar durch Hydrolyse, denn sowohl auf Zusatz von FeCl_3 , wie auch von p-Kresoldisulfosäure tritt die Färbung wieder auf. Diese Blaufärbung verträgt, wie die von Phenol- u. Kresolsulfosäuren, ziemlich starken Säurezusatz, ist aber sehr empfindlich gegen Alkali. Setzt man nur so viel NaOH zu, daß die SO_3H -Gruppen abgesättigt werden, so tritt Entfärbung ein. Der saure Charakter der Phenolhydroxyle wird also, wenigstens was die Neigung zur B. von Fe-Salzen anbelangt, durch Sulfogruppen erhöht derart, daß das Fe sich lieber an das Phenolhydroxyl als an die Sulfogruppen bindet. Aber er wird vernichtet, wenn man die Sulfogruppen durch Alkali absättigt. — Die Eisenchloridreaktion beruht demnach auf einer gewöhnlichen Ferrisalzbildung. Je mehr durch Einführung von Sulfogruppen oder durch Anhäufung von Hydroxylgruppen die Säurenatur der Phenole und Kresole wächst, desto stärker und beständiger fallen die Eisenfärbungen aus, und der Farbton verschiebt sich mehr und mehr in dem Sinne, daß alle Strahlen des Spektrums absorbiert werden. So ist das Fe-Salz des Pyrogallols dunkelblau, das der Gallusgerbsäure — die Tinte — fast schwarz, und Vf. schlägt vor, alle durch FeCl_3 in Phenollsgg. aller Art erzeugten Färbungen mit dem Sammelnamen „*Tintenbildungen*“ zusammenzufassen.

Bei Unterss. über die *Chlorkalkreaktion des Anilins* hat der Vf. das *Monochloramin*, NH_2Cl , entdeckt, über dessen B. und Eigenschaften bereits nach Chem.-Ztg. C. 1907. II. 1387 referiert worden ist; mit seiner Hilfe kann man in verschiedene organische Verbindungen (aber nicht allgemein) die Aminogruppe einführen. So entsteht aus *Anilin* mit NH_2Cl wenig Phenylhydrazin, aus *Phenol* wenig p-Aminophenol, das sich jedoch unter dem oxydierenden Einfluß des NH_2Cl mit einem zweiten Mol. Phenol zu Dioxydiphenylamin zusammenschließt. Letzteres oxydiert sich zum Endprod., dem blauen *Oxyphenylchinonimin (Indophenol)*. Das ist die Entstehung der Blaufärbung, welche in phenolhaltigen Fll. mit NH_3 und Chlorkalklg. eintritt:



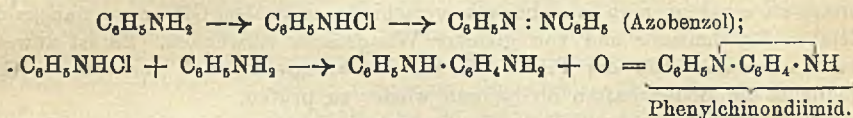
Man darf sagen, daß das erste Prod. der *Einw. von Hypochloriten* auch auf organische *Amine* ein Monochloramin ist. So entsteht aus *p-Nitroanilin* und Hypochlorit ein *p-Nitrophenylmonochloramin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCl}$, denn die wss. Lsg. scheidet, ganz wie NH_2Cl selbst, auf Zusatz von KJ eine dem (verschwundenen) Hypochlorit fast genau entsprechende Menge Jod aus; nach einer Minute aber trübt sich die Fl., und es scheidet sich p-Dinitroazobenzol aus, entstanden aus dem Chloramin durch Abspaltung von HCl nach:



durch alkal. SnCl_2 -Lsg. entsteht sofort die entsprechende Hydrazoverb., die mit grünblauer Farbe in der alkal. Reaktionsflüssigkeit l. ist. (Nach Ansicht des Vfs. ist in der blauen Lsg. eine Spaltung des Hydrazobenzols zwischen den beiden N-Atomen zu einem Derivat $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{H} \\ (\text{OH})\text{Na} \end{smallmatrix} \right\rangle$ des vierwertigen N eingetreten.)

— Bei *β -Naphthylamin* und Hypochlorit ist ein Chloramin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCl}$ anzunehmen, von dem aber zwei Moleküle unter Oxydation zum Endprodukt Naphthazin, $\text{C}_{10}\text{H}_9 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C}_{10}\text{H}_9$, zusammentreten. — Aus *p-Aminophenol* oder *p-Phenylendiamin* mit *Phenol* und Hypochlorit entstehen die Chloramine $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCl}$ und $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCl}$, die in Phenol in p-Stellung eingreifen zu Dioxy- oder Aminooxydi-

phenylamin, welche sich schnell zu Indophenolen oxydieren. — Beim *o*- und *p*-Toluidin ist das Cl-Derivat als schmutzig grüner Nd. zu beobachten, der, frisch dargestellt, Jod aus sauren KJ-Lsgg. freimacht, beim Anilin bildet sich zuerst ein ähnlicher, nußfarbener Nd., offenbar C_6H_5NHCl , der sich nach kurzer Zeit mit der bekannten blaviolettten Farbe auflöst. Diese Farbe beruht auf der schließlichen B. von blauem Indophenol; neben ihm entstehen bei der Rk. gelbes Azobenzol und gelbes Phenylchinondiimid; sie bewirken, daß die Reaktionsflüssigkeit kein reines Blau, sondern eine violette Mischfarbe zeigt. Die Entstehung der Körper zeigen folgende Formeln:



Indophenol dürfte direkt aus dem *Phenylchloramin* entstehen; möglicherweise geht letzteres in Phenylhydroxylamin, dieses in *p*-Aminophenol über, welches sich dann mit Anilin zum Indophenol oxydiert. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 2065—71. 29/11. [19/10.*] 1907. Ludwigshafen a. R.) BLOCH.

J. Weisberg, *Die Bestimmung des Zuckers in der Rübe und die linksdrehenden Stoffe*. HERZFELD hat auf der Versammlung in Bernburg mitgeteilt, daß die nach dem Steffenverf. erschöpften Rübenrückstände beim Erwärmen mit Bleiessig im Überschuß eine linksdrehende Substanz an die Lsg. abgeben. Vf. weist darauf hin, daß er bereits vor 18 Jahren eine ähnliche Beobachtung mitgeteilt (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 6. 444) und die linksdrehende Substanz als die *Metapektinsäure* von SCHEIBLER angesprochen hat. Vermeidet man indessen bei der Digestion der Rübenschnitzel mit W. einen Überschuß von Bleiessig, so hat man, wie auch schon HERZFELD angegeben hat, nicht zu befürchten, daß die Zuckerbest. durch die gleichzeitige Aufslg. der linksdrehenden Substanz beeinflußt wird. Es empfiehlt sich, bei kalter wss. Digestion auf das doppelte französische Normalgewicht (32,58 g) 6,5—7 ccm einer Bleiessiglg. von 25° Bé. anzuwenden und bei Digestion in der Wärme 7—8 ccm desselben Reagenses, wobei nicht länger als $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 90° erwärmt werden soll. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 511—13. Nov. 1907.) MEISENHEIMER.

H. Pellet, *Normalgewicht oder -gefäß*. Vf. hält die Einführung des von ROUSSET (S. 300) vorgeschlagenen Normalrohrs von 17,92, bzw. 35,84 cm Länge nicht für zweckmäßig. Im Anschluß an die dagegen geltend gemachten Bedenken werden einige andere kleine Änderungen der polarimetrischen Zuckerbest. in Vorschlag gebracht; zum Beispiel sollte man die *Saccharimeter* für weißes Licht einrichten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 513—16. Nov. 1907.) MEISENHEIMER.

F. C. Hinkel u. H. C. Sherman, *Versuche zur Anwendung der Barfoedschen sauren Kupferacetatlösung als Mittel zur Unterscheidung der Glucose von Maltose, Lactose und Saccharose*. Nach vorläufigen Verss. von COHEN (SHERMAN'S Methods of Organic Analysis S. 75) kann man mittels der BARFOEDSchen Probe *Glucose* von *Maltose* in Lsgg. unterscheiden, die weniger, als 0,02% der ersteren u. wenigstens 0,2% der letzteren enthalten. Vf. berichten über die Fortführung dieser Verss.

Reagens: 45 g neutrales krytallisiertes Kupferacetat löst man in 900 ccm W., filtriert, wenn nötig, versetzt mit 1,2 ccm 50%ig. Essigsäure und verd. zum Liter. Ein Teil der Lsg. darf bei 10 Minuten langem Erhitzen in einem sd. Wasserbade

keine Veränderung zeigen und bei längerem Erhitzen infolge der Verflüchtigung von Essigsäure und B. von basischem Salz nur trübe werden.

Ausführung der Probe: In einem Reagensglase versetzt man 5 ccm der Acetatlg. mit der prüfende Lsg. und stellt das Glas so in ein Wasserbad hinein, daß es wenigstens bis an die Oberfläche der Fl. im Glase von sd. W. umgeben ist. Nach $3\frac{1}{2}$ Minuten entfernt man das Glas aus dem Wasserbade u. prüft in gutem Lichte gegen einen schwarzen Hintergrund auf das Vorhandensein von Cu_2O . Ist keine Reduktion wahrnehmbar, so läßt man 5 oder 10 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und prüft von neuem. Um übereinstimmende Resultate zu erhalten, muß man bei den verschiedenen Proben Gläser von nahezu dem gleichen Durchmesser und von gleicher Wandstärke verwenden. Es ist zuweilen vorteilhaft, am Ende der Probe die Fl. so auszugießen, daß vorhandenes Cu_2O möglichst am Boden haften bleibt, und wieder zu prüfen.

Nach den Verss. der Vff. bereitet es Schwierigkeiten, den richtigen Säuregrad der Kupferacetatlg. zu treffen. Es ist deshalb erforderlich, daß jeder, der die Probe anwenden will, die Wirksamkeit der Acetatlg. durch Vergleichsversuche mit bekannten, den zu prüfenden in ihrer Zusammensetzung möglichst nahe kommenden Zuckerlsgg. erprobt. In der beschriebenen Weise konnten 0,0004 g Glucose entweder allein oder bei Ggw. von bis zu 0,02 g Maltose, Lactose oder Saccharose nachgewiesen werden. Durch Disaccharide veranlaßte Reduktion tritt ein, wenn entweder zuviel Zucker oder zuviel S. zugegen ist, oder wenn zulange erhitzt wird. Soll die Glucose vollständig zers. werden, damit das Filtrat für den Nachweis von Maltose oder Lactose Verwendung finden kann, so darf der Glucosegehalt 0,002 g auf 5 ccm der Acetatlg. nicht überschreiten. Die Probe erfordert sorgfältiges Einhalten der Versuchsbedingungen und genaue Regelung der Zuckermenge, ihre Anwendung bietet aber unter dieser Einschränkung größeren Vorteil, als allgemein angenommen wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1744—47. Dez. 1907. Havemeyer Lab. of Columbia Univ.)

ALEXANDER.

J. F. Hoffmann, *Wasserbestimmung in Mehl*. Die von A. Ploetz ausgearbeitete Methode beruht auf Anwendung des Wasserbestimmers (s. Fig. des Originals). 50 g Mehl werden mit 100 ccm Schmieröl im Kessel verrieben, 200 ccm Terpentinöl zugesetzt und erhitzt, bis die ersten schwachen Dämpfe aufsteigen; dann wird der Brenner fortgenommen, nach 5 Minuten alles auf 160° erhitzt und die Temperatur weitere 5 Minuten gehalten, bis die mit dem App. in Verbindung stehende Birne $\frac{1}{3}$ — $\frac{3}{4}$ voll ist. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 30. 520. 28/11. 1907. Berlin.) BUSCH.

J. König, *Zur Bestimmung der Rohfaser und zur Trennung von Cellulose, Lignin und Cutin in derselben*. Polemik gegen MATTHES, STREITBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4195; C. 1907. II. 1806). Vf. betont, daß er das Prinzip seines Verf., welches gut vergleichbare Werte liefert, niemals modifiziert habe; die Abänderungsvorschläge von anderer Seite beschränken sich auf Äußerlichkeiten. Zur Erzielung übereinstimmender Ergebnisse muß man freilich die gegebenen Vorschriften genau beachten. Fettreiche Stoffe — wozu auch Kakao gehört — müssen vorher tunlichst entfettet werden; das zu verwendende Glycerin soll ein spez. Gewicht von 1,23 haben und 20 g konz. H_2SO_4 im l enthalten. Für das Auswaschen ist zuerst genügend sd. W., dann w. A. von 90—95% und schließlich ein w. Gemisch von A. und Ä. zu verwenden; es wird so lange gewaschen, bis das Filtrat vollkommen farblos abläuft. Bei staubartig feinen Stoffen empfiehlt es sich, die gekochte oder gedämpfte Fl. stärker zu verdünnen, absitzen zu lassen, die völlig klare Fl. einmal abzuhebern und dann den Bodensatz nach Verdünnen u. Kochen,

zu filtrieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 46—49. 18/1. 1908. [17/12. 1907.] Münster i/W.) JOST.

G. W. Shaw, *Prüfung der polariskopischen Methode zum Nachweis von Gliadin*. Nach vergleichenden Verss., die Vf. mit der von SNYDER (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 263; C. 1904. I. 1233) angegebenen *polariskopischen Methode zur Best. von Gliadin* in Mehlen und der üblichen N-Methode ausgeführt hat, bietet die polariskopische Methode weniger Fehlerquellen, als die gewöhnliche N-Methode, doch ist es für die Erzielung größerer Genauigkeit erforderlich, den Einfluß anderer optisch aktiver Körper zu berücksichtigen. Dies kann in der Weise geschehen, daß man zuerst mit der ursprünglichen Lsg. die polariskopische Best. ausführt, dann nach Abscheidung der Proteinsubstanzen mit konz. Mercurinitratlsg. von neuem polarisiert und eine entsprechende Korrektur vornimmt. Bei Mehlen übersteigt die Korrektur meist nicht 0,04% der Gliadinskala und ist deshalb nur dann erforderlich, wenn sehr große Genauigkeit erzielt werden soll. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1747—50. Dez. 1907. Berkeley. Univ. of California.) ALEXANDER.

H. Pflugradt, *Vergleichende Untersuchungen mit der Sal-Methode und der Acidbutyrometrie*. Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse. Der größte zwischen beiden Verff. beobachtete Unterschied betrug 0,35%; der Mittelwert aus sämtlichen Unterschieden berechnet sich zu 0,08%. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 4—7. Januar. Oldenburg. Milchwirtschaftl. Abt. der agrikulturnchem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Kurt Teichert, *Über den Wert des spezifischen Gewichtes der Trockensubstanz der Milch bei Feststellung von Milchfälschungen*. Durch ausgedehnte Verss. konnte Vf. den Nachweis erbringen, daß die bisher geltende Ansicht, daß nur dann eine Milchfälschung durch Entrahmung oder durch Zusatz von entrahmter Milch vorliegt, wenn D. der Trockensubstanz sich über 1,40 erhebt, nicht richtig ist. D. der Trockensubstanz stieg regelmäßig mit einem höheren Prozentzusatz von Magermilch. Auch konnten bis zu 30% Magermilch der Vollmilch zugesetzt werden, ehe sich D. der Trockensubstanz über 1,40 erhob. Das erzielte Resultat hing von dem ursprünglichen Fettgehalte der Vollmilch ab. Bei den Verss. über den Einfluß der Entrahmung zeigte es sich, daß außer dem Fettgehalt der Vollmilch besonders auch die Dauer der Aufrahmung eine Rolle spielt, ebenso wie die Größe der Fettkügelchen bezw. die Dichtigkeit des Rahmes. Vf. hält derartige Fälschungen für verhältnismäßig schwer nachweisbar und rät zum Zusatz von Phenolphthalein zur Magermilch, dessen Nachweis sehr leicht gelingt. (Landw. Vers.-Stat. 67. 407—18. 17/12. 1907. Memmingen. Milchwirtschaftl. Untersuchungsanstalt im Allgäu.) BRAHM.

Philipp Fischer, *Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch durch die Gefrierpunktbestimmung*. Vf. hat durch Verss. festgestellt, auf einen wie großen Wasserzusatz aus der Gefrierpunktserniedrigung einer gewässerten Milch mit Sicherheit noch geschlossen werden kann. Bei je 20 Proben, aus verschiedenen Milchsorten bereitet, betrug die Gefrierpunktserniedrigung auf Zusatz von 5% W. 14-mal $-0,53^{\circ}$, 5-mal $-0,54^{\circ}$, 1-mal $-0,55^{\circ}$; auf Zusatz von 10% W. 10-mal $-0,51^{\circ}$, 8-mal $-0,50^{\circ}$, 2-mal $-0,52^{\circ}$; auf Zusatz von 20% W. 13-mal $-0,47^{\circ}$, 7-mal $-0,46^{\circ}$. Da auch bei guter Milch als unterste Grenze unter 100 Proben einmal $-0,54^{\circ}$ gefunden worden ist, so läßt sich also ein Wasserzusatz von 5% mit Sicherheit nicht nachweisen. Ferner hat Vf. durch mehrere Unterss. von Stallproben festgestellt, daß nach 10—12 Stdn. eine Veränderung des E. nicht konstatiert werden konnte. Am Schluß faßt der Vf. die Vorzüge der *Kryoskopie der Milch* gegenüber den sogen. Schnellmethoden der Fettbest. wie folgt zusammen: 1. Sicheres Erkennen eines

Wasserzusatzes von 10% an, auch bei fettreicher Milch, 2. größere Genauigkeit, 3. leichtere Ausführbarkeit. (Pharmaz. Ztg. 53. 48—49. 15/1. Uchtspringe. Landes-Heil- u. Pflegeanst.)
HEIDUSCHKA.

W. B. Smith, *Die Anwendung der Renardschen Probe zum Nachweis von Erdnußöl auf feste Fette*. TOLMANs Modifikation der RENARDSchen Probe (Bureau of Chemistry, U. S. Dep. of Agr. Bull. 65) ist die beste Methode für den *Nachweis der Verfälschung von Speiseölen mit Erdnußöl*. Sie wird kurz folgendermaßen ausgeführt. Die zu untersuchende Probe wird mit alkoh. KOH verseift u. mit Bleiacetat behandelt. Die Bleiseife wird mit Ä. ausgezogen, wobei Bleioleat in Lsg. geht, während die Pb-Salze der Stearinsäure, Palmitinsäure und Arachinsäure zurückbleiben. Die aus den letzteren durch HCl in Freiheit gesetzten Fettsäuren werden nach dem Trocknen in 90%ig. A. gelöst und die Lsg. auf 15° abgekühlt. Es krystallisiert dann Arachinsäure aus, die gewogen u. durch den F. (71,5°) identifiziert wird. Das Zwanzigfache der gefundenen Menge Arachinsäure gibt annähernd die vorhandene Menge Erdnußöl an.

Nach Verss. des Vfs. wird der Nachweis von Erdnußöl nach der angegebenen Methode unsicher, wenn Baumwollsamöl oder andere Öle mit viel feste Fettsäuren enthaltenden Fetten versetzt worden sind. In solchen Fällen ist es erforderlich, die Ggw. von Erdnußöl dadurch sicherzustellen, daß man die als Arachinsäure angesehene S. so oft umkrystallisiert, bis der F. höher ist, als der F. der Stearinsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1756—57. Dez. [9/8.] South Omaha. Neb.)

ALEXANDER.

Harald Faber, *Über die Bestimmung des Wassergehaltes der Butter*. Vf. bespricht die Art der Probenahme zum Zwecke der Wasserbest. und verschiedene hierfür angegebene Verff., darunter einige in England und Amerika gebräuchliche zur schnellen angenäherten Best. des Wassergehaltes. (Maelkeritidende 20. 199 bis 211; Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 7—12. Januar. Übersetzt von J. KAUFMANN.)
RÜHLE.

J. Boes, *Zur Beurteilung von Wermutwein*. Die Bereitung der als Nahrungs- und Genußmittel in den Verkehr gebrachten Wermutweine geschieht meistens in der Weise, daß man Säckchen mit Wermutkraut in den gärenden Most oder Wein bis zur Beendigung der Extraktion hängt. Als Mittel der Zus. so bereitetes Weines wurde gefunden: In 100 ccm Wein 0,213 g Asche, 0,211 g P₂O₅, 13,92 g A., 4,40 g Zucker, 14,20 g Extrakt, 0,45 g Gesamtsäure. — Zur Erkennung von Wermutbestandteilen empfiehlt Vf. die Rkk. von CUNIASSE (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 180; C. 1907. I. 1289), die auf dem Nachweis des im Wermutöl enthaltenen Thujons beruhen. (Pharmaz. Ztg. 52. 1032. 11/12. 1907.)
BUSCH.

M. Koebner, *Zur Bestimmung des Gerbstoffes in Weißweinen*. Die von dem Vf. angegebene Methode ist die folgende: Als Vergleichslsg. dient eine Mischung von 1 g bei 100° getrocknetem Tannin und 50 g konz. HCl zu 1000 ccm W. In einem Schüttelzylinder werden 10 ccm Wein nacheinander mit 10 ccm Weinsäurelsg. (1:10), 3 Tropfen FeCl₃-Lsg. (1:10), überschüssigem NH₃ und so viel W. versetzt, daß das Ganze 50 ccm beträgt. Diese klare Lsg., deren Farbintensität durch einen bestimmten Gehalt an gerbsaurem Eisen bedingt ist, wird verglichen mit einer solchen, die man vorher aus je 1, 2, 3 oder mehr ccm Tanninlsg., Weinsäure, Eisenchlorid, NH₃ und W. zu je 50 ccm hergestellt hatte. Findet sich Übereinstimmung der Farbintensität z. B. zwischen dem Vers. mit Wein und der mit 3 ccm Tanninlsg. erhaltenen Lsg., so enthalten die 10 ccm Wein 3 mg, 100 ccm somit 0,03 g Gerbstoff. Der Grad der Verdünnung ist willkürlich gewählt. (Chem.-Ztg. 32. 77. 22/1.)

VOLLAND.

C. J. Reichardt, *Zur Erkennung reduzierender Substanzen im Harn. Goldchlorid* (1%ig. Chlorgoldnatriumlsg.) kann ebenso wie die Lsgg. von FEHLING und NYLANDER zur Anstellung der Reduktionsprobe Verwendung finden. In einem mit W. ausgekochten Reagensglas fügt man zu ca. 3 ccm Harn 10 Tropfen Goldlsg. u. kocht. Bei n. Harn (saurer, von pathologischen Stoffen freier, beim Kochen klarbleibender Harn) war dann der Nd. tintenfarbig, wenn der aus der FEHLINGSchen Lsg. orangerote oder gelbrote Färbung hatte, nur fleischfarbene Ndd. resultierten, sobald die FEHLINGSche Lsg. keine oder schwach grünliche oder gelbliche Färbung ergab. Br und J-Verbb. kann man bereits nach 20 Minuten mittels Goldlsg. im Harn nachweisen, indem man die Harnmischung an einer Stelle des Reagensglases langsam bis zum Kochen erhitzt. Bei J-Verbb. treten bald violettrote Streifen auf, nach und nach färbt sich die ganze Fl. Sind gleichzeitig Br-Verbb. zugegen, so erfolgt schon beim Einträufeln der Lsg. zur Harnmischung ein flockiggelber Nd., der im Überschuß des Fällungsmittels l. ist. Br-Salze allein geben eine schwach gelbe Färbung, die beim Kochen dunkelviolet wird. *Harnsäure*, wenn weniger als 0,05% im Harn sind, wirkt schwach reduzierend. Diabetische Harne werden von 0,5% Zuckergehalt an schmutzigblau, grau, braun u. schwarz, Eiweißharne mit saurer Rk. braun und tintenfarbig. Weniger gleichmäßig sind die Resultate bei amphoteren Harnen, ganz unmöglich ist die Benutzung der Goldlsg. als Vergleichsfl. mit der Lsg. von FEHLING bei alkal. Harnen. — Die fleischfarbenen Ndd. der n. Harne sind jedenfalls *Kreatininchlorgoldverbindungen*. Ihre wss. Lsg. färbt sich mit Nitroprussidnatrium u. verd. NaOH gelb, auf Zusatz von Essigsäure wird sie grünlich, nach dem Kochen scheidet sich Berlinerblau ab. (Pharmaz. Ztg. 53. 58—59. 18/1. Rußdorf.) HEIDUSCHKA.

J. F. Gaskell, *Eine Methode zur quantitativen Cystinbestimmung im Harn*. Diese Methode beruht auf der Schwerlöslichkeit des Cystins in Aceton. Der stark ammoniakalische Harn (200 ccm) wird zuerst durch Zugabe von CaCl_2 von der Hauptmenge der Oxalate und Phosphate befreit. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt und mit Essigsäure schwach angesäuert. Nach 3- bis 4tägigem Stehen ist die Abscheidung quantitativ. Der Nd. wird abfiltriert, in $2\frac{1}{2}\%$ ig. NH_3 gelöst, mit einem gleichen Volumen Aceton versetzt und durch Ansäuern mit Essigsäure von neuem gefällt. Der erhaltene hygroskopische Nd. ist weiß und aschenfrei und kann beim Umkrystallisieren neben den üblichen hexagonalen Platten in 2 verschiedenen Krystallformen erhalten werden, die aber mit der hexagonalen Form in HCl gleichdrehend sind ($\alpha_D = -222^\circ$). Die spezifische Drehung in ammoniakal. Lsg. ist im Mittel $\alpha_D = -97,5^\circ$. Vf. weist die Identität des Haarcystins und des Steincystins nach. In mehreren Blasensteinen findet er nur die hexagonale Form des Cystins. (Journ. of Physiol. 36. 142—48. 29/11. 1907. London. Lab. of Chemical Pathol., St. Bartolomews Hospital.) ABDERHALDEN.

Otto Rammstedt, *Monographie der quantitativen Alkaloidbestimmungsmethoden. 1806—1906*. Geschichtlicher Überblick über die Wertbest. narkotischer Drogen u. ihrer Zubereitungen und kritische Besprechung der meisten zurzeit bekanntesten Alkaloidbestimmungsmethoden. (Apoth.-Ztg. 22. 1067—69. 7/12. 1081—83. 11/12. 1103—4. 18/12. 1117—19. 21/12. 1907. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) HEIDUSCHKA.

C. Kippenberger, *Zur Monographie der quantitativen Alkaloidbestimmungsmethoden: 1806—1906*. I. Vf. sieht sich zu folgender Richtigstellung der seines Erachtens nach von RAMMSTEDT (vgl. vorsteh. Ref.) unrichtig, auch unvollständig erörterten Literatur veranlaßt. a) Die Behauptung: der Verbrauch an J betrage

in jedem Falle 3 Atome J auf 1 Molekül Alkaloidsalz, hat Vf. nicht dauernd aufgestellt, sondern in einer anderen Veröffentlichung (Ztschr. f. anal. Ch. 35. 10. 422; C. 96. I. 515; II. 762) wie folgt abgeändert: Der Verbrauch an J durch die Alkaloide richtet sich nach der Menge des Überschusses an J; er ist in diesem Sinne ein unbestimmter, wenn auch unter gleichen Versuchsbedingungen konstanter. b) Vf. stellt fest, daß er Azolithmin gar nicht für die Titration der verschiedenen Chinabasen der höchst unreinen Ausschüttungsflüssigkeiten empfohlen habe (Ztschr. f. anal. Ch. 39. 201; C. 1900. II. 289). Nach wie vor hält er bei Übung u. Sorgfalt die Verwendung von Azolithmin, Uranin, Hämatoxylin u. Lackmold zur Titration von Chinin in wss. Lsg. unter Beachtung der von ihm angegebenen Bedingungen für brauchbar. c) Vf. weist darauf hin, daß nach seinen Erfahrungen bei der GORDINschen Methode statt 100% bis zu 327% Alkaloid gefunden werden können. (Ztschr. f. anal. Ch. 42. 101; C. 1903. I. 1047).

II. LINDE kritisiert (Arch. der Pharm. 237. 177. 184. 185; C. 99. I. 1227) die vom Vf. angegebene Modifikation der Bestimmungsmethode der Alkaloidsalze mittels Quecksilberjodidjodkaliumlsg. und die Verss. desselben, HgCl₂-Lsg. zur Best. der Alkaloidsalze zu benutzen. Vf. stellt nun den Wortlaut der LINDESchen Kritik u. den seiner Originalarbeit (Ztschr. f. anal. Ch. 34. 325. 326; C. 95. 506) nebeneinander, um zu zeigen, daß LINDE des Vfs. eigene Angaben benutzt hat, um sie als Kritik der Methoden hinzustellen. (Pharm. Ztg. 53. 16—17. Bonn. Sep. v. Vf.)

HEIDUSCHKA.

O. Wiegand und M. Lehmann, *Über die Bestimmung von Cineol (Eucalyptol) in Eucalyptusölen*. Im Geschäftsbericht von SCHIMMEL & Co. (Oktober 1907. 31; C. 1907. II. 1741) haben Vf. ein neues indirektes Verf. zur Best. von Cineol in Eucalyptusölen angegeben, das sich darauf gründet, daß Cineol mit Resorcin eine krystallisierte Doppelverb. bildet, die in konz. (50%iger) Resorcinlsg. l. ist. Es hat sich inzwischen aber herausgestellt, daß nach diesem Verf. vorgenommene Bestst. zu hohe Resultate geben, wenn die Eucalyptusöle neben Cineol verhältnismäßig viel andere sauerstoffhaltige Körper (Aldehyde, Alkohole wie Pinocarveol etc.) enthalten, da auch diese von der konz. Resorcinlsg. gelöst werden. Vf. haben daher ihre Methode dahin abgeändert, daß sie 100 cem des zu untersuchenden Öles zunächst der Fraktionierung aus einem LADENBURG'schen Kolben unterwerfen (wobei etwa ein Tropfen in der Sekunde übergehen soll) und alsdann in 10 cem der zwischen 170 und 190° übergehenden Fraktion den Cineolgehalt, wie früher angegeben, ermitteln; das gefundene Resultat muß natürlich unter Berücksichtigung der Menge der erhaltenen Fraktion auf das ursprüngliche Öl umgerechnet werden. Das so modifizierte Verf. soll, da danach in Gemischen Fehler von höchstens 2% beobachtet wurden, auch bei der Bewertung minderwertiger oder verdächtiger Öle zuverlässig sein.

Verss., das Cineol als feste Doppelverb. mit Resorcin abzuscheiden und die Menge des Cineols entweder durch Wägen der Doppelverb. oder, nach der Zers. derselben durch Alkalilauge, dem Volumen nach zu bestimmen, führten nicht zu genauen Werten; vielleicht läßt sich aber diese Arbeitsweise anwenden, wenn man bei eingehender Unters. von Ölen nur das Cineol entfernen will. (Chem.-Ztg. 32. 109—10. 1/2. Miltitz bei Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) HELLE.

Umberto Saporetta, *Eine neue praktische Methode zur Bestimmung des Sublimats in Pastillen*. (Vgl. HOWARD, Journ. Soc. Chem. Ind. 23. 151; C. 1904. I. 1295.) Vf. reduziert mit Natriumhypophosphit das HgCl₂ zu Hg, dessen Volumen er mißt. Die Ausführung der Methode ist folgende: 5 Pastillen werden in W. gel., die Lsg. durch Cl-W. oder verd. HCl entfärbt, dann allmählich 7—10 g NaH₂PO₃ zugefügt, schwach gekocht, bis das Hg zu einer Kugel zusammengelaufen ist. Darauf wird die Fl. vom Hg abgossen, letzteres mit salzsaurem W. gewaschen

und in einer vom Vf. konstruierten Bürette, die er *Hydrargyrometer* nennt (hergestellt von A. C. ZAMBELLI, Turin, Corso Raffaello 20), gemessen. Der App. besteht aus einem dickwandigen Röhrchen (22,5 cm lang, innerer Durchmesser 1,5 mm) mit einem langhalsigen Trichter. Es ist in 5 Teile geteilt und jeder dieser Teile wiederum in 25 Teilchen. Ein Teil entspricht 1 g HgCl_2 , ein Teilchen 0,04 g. (Boll. Chim. Farm. 46. 865—67. Dez. [18/5.] 1907. Florenz.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

Ernst Fischer, *Untersuchung von Glassorten für aräometrische Zwecke*. Der Vf. berichtet über Verss., welche aus Anlaß der Zulassung von *Aräometern* für Zuckerlagg., Säuren und Laugen zur Eichung ausgeführt worden sind. Außer der Best. der chemischen Zus. wurden die Proberöhren durch Bewegen in H_2SO_4 (40000 Eintauchungen) und in NaOH (50000 Eintauchungen) verschiedener Konzentration geprüft. Die tatsächliche Verminderung des Gewichts in H_2SO_4 ist praktisch ohne Bedeutung, die Gewichtsabnahme in NaOH beträgt, besonders bei Zn-haltigen Gläsern, über das Zwanzigfache der in H_2SO_4 festgestellten. Besonders feine Instrumente, welche in alkal. Fl. gebraucht werden, wird man gut tun, öfters zu kontrollieren. (Chem.-Ztg. 32. 7—8. 1/1.) BLOCH.

Audiffren und Singrun, *Die Kältemaschine Audiffren*. Vff. verbessern die auf Verflüssigung von Gasen beruhenden Kältemaschinen dadurch, daß sie den Kompressor in eine hermetisch verschlossene Kammer vollständig unter Öl bringen. Der Antrieb geschieht durch einen außerhalb der Kammer befindlichen Motor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1268—70. [16/12. 1907*].) LÖB.

Adolf Fraenkel, *Acetylenbeleuchtung*. Vortrag über die wissenschaftlichen, technischen und wirtschaftlichen Grundlagen derselben. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 20—24. 15/1. 1908. [19/1.* 1907].) BLOCH.

L. Franchet, *Metallablagerungen auf Töpferwaren*. Bericht über die im 16. Jahrhundert gebrauchten Verff. nach einem Manuskript von PICCOLPASSI (1548) (vgl. auch Ann. Chim. et Phys. [8] 9. 37; C. 1906. II. 1534). (Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 277—88. Oktober 1907.) BLOCH.

Georges Charpy, *Über die Löslichkeit des Graphits im Eisen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 103; C. 1902. I. 515.) Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate lassen erkennen, daß die Löslichkeit des Graphits im Eisen mit der Temperatur regelmäßig abnimmt, und daß sie in reinem Eisen bei 1000° höchst wahrscheinlich 1% beträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1277—79. [16/12.* 1907].) DÜSTERBEHN.

O. Boudouard, *Extraktion der in den Metallen enthaltenen Gase*. Die im Eisen und Stahl enthaltenen Gase sind außerordentlich schwer extrahierbar; beim dritten Erhitzen auf 1100° erhält man noch beträchtliche Mengen von Gas. Diese Gasmenge ist abhängig von dem Feinheitsgrade des Metalles, sie beträgt z. B. 0,5% des Gesamtvolumens des extrahierten Gases bei sehr fein verteiltem Metall und 20% bei Blech u. Stangen. Bezieht man das Gesamtvolumen der extrahierten Gase auf die in Arbeit genommene Gewichtsmenge an Metall, so gelangt man zu Werten, die in ihrer Größenordnung den für gewöhnlich im Eisen und Stahl enthaltenen S- und P-Mengen entsprechen. Der auf diese Weise gefundene N-Gehalt stimmt

mit den von BRAUNE ermittelten Werten überein. — Bei einem zufälligen Springen der Porzellengefäße machte Vf. die Beobachtung, daß *Eisen* im Vakuum sich bei 900° zu verflüchtigen beginnt und bei 1100° bereits sehr merklich verdampft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1283—84. [16/12.* 1907.]) DÜSTERBEHN.

G. Belloc, *Im Stahl okkludierte Gase*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1321; C. 1903. II. 159.) Studiert wurde: 1. Die Natur dieser Gase, — 2. die Form der Kurven aus t und dv/dt , bezogen auf das Gesamt- und Einzelvolumen, — 3. das Mengenverhältnis eines jeden Gases in Abhängigkeit von der Temperatur, — 4. die Beziehungen der obigen Kurven zu den kritischen Punkten, — 5. die Verschiedenheit der Gase je nach der Dicke der Schicht, aus welcher sie extrahiert werden, — 6. die Verschiedenheit der Gase je nach der Art der Stahle. Als Untersuchungsmaterial diente ein besonders weicher Stahl mit 0,12% C, 0,03% Si, 0,02% S, 0,018% P und 0,35% Mn. Die Ergebnisse waren im großen und ganzen folgende. Die Gasentw. steht in enger Beziehung zu den kritischen Punkten des Eisens. Hinsichtlich der Zus. der Gase hat man es mit einem Gemisch aus CO_2 , CO, H und N zu tun. Bezüglich des Verhältnisses zwischen dem Gesamtvolumen der Gase und dem Volumen des Stahles sind, ebenso wie in bezug auf die Verteilung der Gase noch weitere eingehendere Unterss. notwendig. Hinsichtlich des Zustandes der Gase im festen Metall scheint eine Dissoziationsspannung nicht zu bestehen. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original, bezw. auf die Abhandlung in den Bull. de la Soc. d'encour. à l'industrie nation. verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1280—83. [16/12.* 1907.]) DÜSTERBEHN.

Richard, *Über sulfatisierende Röstung kupferhaltiger Kiese und Abbrände* (vgl. MILLBERG, S. 197). Gut geröstete Kiesabbrände, die in verschiedenen Röstsystemen aus dem gleichen Rohkies gewonnen wurden, zeigen auffallende Unterschiede in der Löslichkeit ihres Cu-Gehaltes. Mit einem hohen Gehalt an wasserlöslichem Cu ist meist ein hoher Eisensulfatgehalt verknüpft. Es ist also eine Temperatur einzuhalten, bei der eine B. von Eisensulfaten möglich ist. Es gelingt zwar, durch richtige Luft- u. Temperaturführung einen hohen Gehalt an löslichem CuSO_4 (bis 80%) zu erreichen, aber doch keine genügende Entschweflung und Entkupferung zur Verwertung der Laugerückstände auf der Eisenhütte. Überraschend groß ist der Einfluß der Körnung auf die Röstresultate und besonders den S-Gehalt. Material feinsten Körnung ist gut entschwefelt, gleichzeitig sind die Bedingungen zur B. von CuSO_4 am günstigsten. Der Gesamtkupfergehalt ist in den Einzelpartien sehr verschieden, was mit der verschiedenen Sprödigkeit des Kupfer- und Schwefelkieses im Roherz zusammenhängt. — Den Schwefelsäurezusatz nimmt der Vf. nach einem neuen Verf. im Ofen selbst auf mechanischem Wege vor; dabei können die von der Schwefelsäurefabrik herrührenden noch heißen Kiesabbrände ohne vorherige Abkühlung, also ohne besonderen Wärmeverlust, direkt verarbeitet werden. Abbrände mit etwa 2% Kupfer, in denen alles wasserlösliche Cu durch vorherige Überhitzung zerstört worden war, wurden bei Anwendung von Kammersäure im Überschuß (3—4%) fast theoretisch sulfatisiert. Nach erfolgter Sulfatation können die kleinen Mengen von Au u. Ag während der letzten Periode der Röstung durch geringe Zusatzmittel in lösliche Form gebracht und die Laugen direkt auf *Kupfervitriol* verarbeitet werden. Oder es können durch Fällung mit Fe Endlaugen erzeugt werden, die auf rote und schwarze Eisenfarben zu verarbeiten oder bei billigem Kohlenmaterial nach Anreicherung der Salze als teilweiser Ersatz der H_2SO_4 beim Sulfatisieren anzuwenden sind und das Verf. zu einem geschlossenen Kreisprozeß machen. Die Säurefabriken müssen daher Cu-haltige Kiese verarbeiten, welche eine 2 mm-Körnung nicht überschreiten, um zu direkt laugbaren Abbränden

zu gelangen, deren Rückstände auf den Eisenhütten verwertbar sind. Da die sulfatisierende Nachröstung in 4—6 Stunden vollendet ist, genügt eine Ofenanlage zur Verarbeitung der von einer Anzahl von mechanischen Röstöfen herrührenden Kiesabbrände. (Chem.-Ztg. **32**. 5—7. 1/1.)
BLOCH.

Henri Rousset, *Industrie des Zuckers*. Bericht über den Stand im Jahre 1906. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 9—15. 12/1.)
BLOCH.

L. Leroy, *Die Kultur des Zuckerrohrs und die Zuckerindustrie in Brasilien*. Eine „Fazenda“ im Staate St. Paulo. Überblick über die Entwicklung der Zuckerindustrie in Brasilien und die dort gepflanzten Zuckerrohrarten. Beschreibung einer Plantage mit ausgezeichnet eingerichteter Zuckerfabrik. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. **25**. 517—25. Nov. 1907.)
MEISENHEIMER.

George F. Jaubert, *Photographische Entwicklung*. Bericht über die Fortschritte. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 349—59. 3/11. 1907.)
BLOCH.

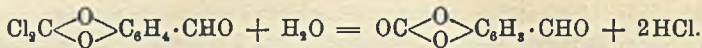
Patente.

Kl. 12^o. Nr. 189476 vom 27/2. 1906. [1/2. 1908].

A. Hesse, Wilmersdorf b. Berlin. *Verfahren zur Darstellung der Magnesiumverbindungen von Chloriden der aromatischen Reihe*. Nach A. HESSE (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1147; C. 1906. I. 1424, sowie Patentschrift 193177, s. unten) führt man die Einw. von Magnesium auf Pinenchlorhydrat, die sonst nicht zustande kommt, durch ein Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenid herbei, indem man entweder ein solches fertig gebildet mit der Mischung von Magnesium mit Pinenchlorhydrat zusammenbringt oder letzteres zu dem in Rk. befindlichen Gemisch von Magnesium und Alkyl- oder Arylhalogenid hinzufügt. Es wurde nun gefunden, daß dieses Verfahren allgemein anwendbar ist, um aromatische Chlorverb., die in der bisher üblichen Weise nicht mit Magnesium reagieren, in eine Magnesiumverb. überzuführen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. der *Magnesiumverb.* aus *Chlorbenzol*, *Chlortoluol*, *Benzylchlorid* u. *Chlorcymol*. Die so erhältlichen Magnesiumverb. der Chloride können ebenso zu Umsetzungen verwandt werden, wie die der entsprechenden Bromide u. Jodide.

Kl. 12^o. Nr. 190788 vom 8/5. 1906. [25/11. 1907].

Hermann Pauly, Würzburg, *Verfahren zur Darstellung des cyclischen Kohlen säureesters von Protocatechualdehyd*. Das Verf. zur Darst. des cyclischen Kohlen säureesters vom *Protocatechualdehyd* ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Dichlorpiperonal* mit wasserfreien SS. behandelt, die durch Anhydrierung oder Zers. W. abgeben. Diesen Zweck erfüllen namentlich entwässerte *Ameisensäure* und *Oxalsäure*, sowie *Bernsteinsäure*; u. zwar reagiert Oxalsäure bei 120—130° unter Entw. von Chlorwasserstoff, Kohlen säure und Kohlenoxyd. Verwendet man an Stelle von Oxalsäure u. Ameisensäure, so genügt schon eine Temperatur von 80—90°, während die Umsetzung mit Bernsteinsäure erst bei 160—170° erfolgt; im ersteren Falle wird Kohlenoxyd, im letzteren Bernsteinsäureanhydrid nebenher gebildet außer Chlorwasserstoff. Während bekanntlich bei der Einw. von W. auf Dichlorpiperonal Protocatechualdehyd entsteht, verläuft hier die Rk. nach der Gleichung:



Protocatechualdehydcarbonat krystallisiert aus Toluol in farblosen, triklinen Krystallen; F. 122°; $K_{P_{15}}$. 160°, $K_{P_{700}}$. 289° (unkorr.). In W., Ä., k. Bzl. u. Toluol wl., in h. Toluol, Aceton und A. ll. Das Protocatechualdehydcarbonat soll zur Gewinnung von Riechstoffen und pharmazeutischen Prodd. verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 191011 vom 14/6. 1906. [25/11. 1907].

Georg Orlow, Kostroma, Rußland, *Verfahren zur Darstellung harzartiger Körper zur Herstellung von Firnissen, Lacken, Siegellack etc.* Das Verf. zur Darst. harzartiger Körper zur Herst. von *Firnissen, Lacken, Siegellack* etc. ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Terpentinöl* mit *Formaldehyd* in Ggw. von Schwefelsäure behandelt, mit Ammoniak neutralisiert und nach Trennen von Ammoniumsulfat mit Ammoniak erhitzt. Das so gewonnene *Harz* ist nach dem Trocknen bei 70—80° gelbbraun; in A., Bzl., Toluol, Ä., Eg. l. mit gelblicher Farbe. Durch Erhitzen bis 290° wird die Zus. des Prod. verbessert. Die Lagg. des Harzes in leichtem Steinkohlenteeröl und Essigester geben schnell trocknende Lacke. Eine Beimischung von Magnesium- und Zinkresinat mit darauf niedergeschlagenen organischen Farbstoffen gibt beim Erhitzen farbige Lacke.

Kl. 12o. Nr. 191385 vom 26/9. 1906. [25/11. 1907].

Emil Wörner, Posen, *Verfahren zur Herstellung von Wismutsalzen der Cholsäure.* Das Verf. zur Herst. von *Wismutsalzen der Cholsäure* ist dadurch gekennzeichnet, daß basische Salze des Wismuts mit Auflösungen von cholsauren Salzen erhitzt werden. Die so erhaltenen cholsauren Salze des Wismuts stellen gelblich-weiße Pulver dar, in W. unl. Sie unterscheiden sich voneinander durch einen größeren oder geringeren Gehalt an Cholsäure, entsprechend dem Säuregehalt des zur Darstellung verwandten Wismutsalzes. A. entzieht ihnen unter Zers. Cholsäure. In Ä., Bzl., Chlf., Petroläther sind sie unl. Mineralsäuren zersetzen sie, das Wismutsalz der Mineralsäure geht in Lag., Cholsäure bleibt ungelöst. Alkalien zersetzen sie ebenfalls unter Abscheidung von Wismuthydroxyd und B. von löslichen cholsauren Alkalien. Die Salze sollen therapeutische Anwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 191386 vom 9/10. 1906. [28/11. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 185962 vom 3/3. 1906; C. 1907. II. 655.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a./Rh., *Verfahren zur Darstellung von α -Chlorisovalerianylharnstoff.* Gemäß Patent 185962 wird durch Einw. von Harnstoff auf α -Bromisovalerianylbromid oder -chlorid eine Verb. erhalten, der wichtige therapeutische, besonders schlafbringende Eigenschaften zukommen. Es wurde nun weiter gefunden, daß der analog zusammengesetzte *Chlorisovalerianylharnstoff* auf gleichem Wege hergestellt werden kann und das so erhaltene Prod. gleichfalls ein ausgesprochenes Schlafmittel ist. Der durch Einw. von *Harnstoff* auf α -Chlorisovalerianylbromid oder -chlorid erhaltene α -Chlorisovalerianylharnstoff krystallisiert aus Toluol oder W. und schm. bei 139°.

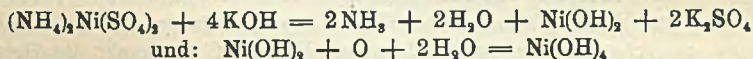
Kl. 12o. Nr. 193177 vom 19/3. 1905. [20/12. 1907].

Albert Hesse, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von Pinenchlorhydrat.* Zu dem Referat über die entsprechende Veröffentlichung in Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. [1906] 1147; C. 1906. I. 1424 (vgl. auch Patentschrift 189476; S. 685) ist nachzutragen, daß man den als Lösungsmittel angewandten Äthyläther teilweise durch andere Äther, KW-stoffe oder orga-

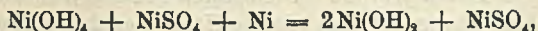
nische Basen ersetzen kann, wenn man bei der Darst. der *Magnesiumverb.* aus *Pinenchlorhydrat* zunächst eine Lsg. eines mit Magnesium energisch reagierenden Alkyl- oder Arylhalogenids auf Magnesium einwirken läßt und dann der Mischung, bevor die Rk. zu Ende gegangen ist, eine Lsg. von *Pinenchlorhydrat* zugibt. Als Lösungsmittel sind in der Patentschrift außer Ä. erwähnt: Bzl., Toluol, Xylol, Pinen, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Amyläther und Anisol. Als zur Einleitung der Rk. geeignete Halogenide sind angeführt: Jodbenzol, Jodäthyl, Brombenzol, Jodmethyl, Bornyljodid, Bornylbromid und Benzylchlorid.

Kl. 21b. Nr. 193108 vom 6/10. 1906. [12/11. 1907].

Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner, Stockholm, Verfahren zur Erhöhung der Kapazität von Kitt-Elektroden für elektrische Sammler mit alkalischem Elektrolyten. Das Verf. betrifft eine besondere Ausführungsform zur Herst. von *Kitt-Elektroden für elektrische Sammler mit alkal. Elektrolyten* durch Anteigen fein verteilten *Nickels, Eisens oder Kobalts* mit einem kittbildenden, eventuell oxydierenden Elektrolyten (schwefelsaure Lsg. eines Ammoniumsalzes) und durch Oxydation der gebildeten Kittmasse an der Luft und darauffolgende Elektrolyse als Anode in Alkali. Um die Kapazität einer solchen Elektrode zu erhöhen, was durch Vermehrung des in den Poren der Elektrode bei ihrer Herst. gebildeten, elektrolytisch wirksamen Nickelhydrats bewirkt werden soll, bringt man sie zunächst in ein Bad (Elektrolyt), welches ein Salz oder eine andere elektrolytisch zerlegbare Verb. des in dem Kitten enthaltenen Metalls (z. B. also *Nickelsulfat*) enthält, worauf die Elektrode als Anode der Elektrolyse in Alkali unterworfen wird. Die Maßnahmen können nach Bedarf wiederholt werden, um die Poren der M. mit wirksamem Nickelhydrat etc. zu füllen. In der aus Nickelpulver und schwefelsaurer Ammoniumsalzlg. gebildeten Elektrode bildet sich zunächst gemäß den Gleichungen $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$; $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$ Nickelsulfat, welches mit dem vorhandenen Ammoniumsalz ein wl. Doppelsalz, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$, bildet, das beim Trocknen der Elektrode auf den Nickelteilchen auskristallisiert u. diese innig verbindet (verkittet). Der Sauerstoff der Luft und das Ammoniumsalz tragen auch zur B. von sauerstoffreichen basischen Salzen bei. Beim Einbringen in Alkali und durch die alkal. Elektrolyse als Anode wird gemäß den Gleichungen:



das Nickelammoniumsulfat in Nickelsuperoxydhydrat übergeführt. Beim Einbringen der so gebildeten Elektrode gemäß dem neuen Verf. in eine Nickelsulfatlösung bildet sich dann gemäß der Gleichung:



indem sich eine galvanische Kette aus dem metallischen Nickel u. dem Nickelhydrat bildet, aus einem Mol. Nickelperoxyd zwei Mol. Nickelhydrat, welche bei der darauffolgenden alkal. Elektrolyse als Anode in höher depolarisierende Hydrate umgewandelt werden. Es hat also eine Verdoppelung der Menge des wirksamen Nickelhydrats stattgefunden. — Da diese Vermehrung auf Kosten des vorhandenen metallischen Nickelpulvers geschieht, tut man gut, als Ersatz desselben mit der Elektrode, vor ihrem Eintauchen in das Nickelsulfatbad, eine Nickelmetallplatte zu verbinden, welche nun das erforderliche Nickel liefert. Ein Teil des fein verteilten metallischen Nickels kann beim Anteigen mit schwefelsaurer Ammoniumsalzlg. auch durch *krystallinischen Graphit (Schuppengraphit)*, welcher in seiner Gesamtheit oder nur zum Teil, beispielsweise nach Pat. 158800, galvanisch mit einer dünnen Schicht metallischen Nickels überzogen (metallisiert) wurde, ersetzt

werden. Dieser teilweise Ersatz kann sogar ein gänzlicher werden, so daß nur stark *metallisierter Graphit* allein oder mit unmetallischem Graphit gemischt als Material für die Herst. der Kitt-Elektrode verwendet wird. — Was für Nickel gesagt wurde, gilt in analoger Weise für Eisen und Kobalt.

Kl. 21r. Nr. 191969 vom 6/3. 1907. [11/11. 1907].

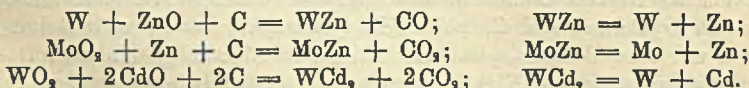
Wolfgang Modrow, Eltville a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Glühlampen mit in Quecksilberdampf oder anderen Metalldämpfen und in einem indifferenten Gase glühenden Glühfaden*. In Quecksilberlampen, welche einen Glühfaden zum Mitleuchten benutzen, hat man bereits, um das Quecksilber zum Verdampfen zu bringen, geringe Mengen indifferenten Gase eingeführt. Das neue Verf. beruht nun auf der Beobachtung, daß die Helligkeit der Lampe wesentlich erhöht wird, wenn das Gas, am besten Wasserstoffgas, unter höherem Gasdruck, und zwar so, daß derselbe in k. Zustände 5—50 mm beträgt, eingeführt wird. — Von 3—5 mm Gasdruck nimmt die Helligkeit ab, steigt dann plötzlich an, und nimmt bei mehr als 50 mm wieder stark ab.

Kl. 21r. Nr. 193292 vom 31/8. 1906. [19/11. 1907].

Deutsche Gasglühlicht Aktiengesellschaft (Auergesellschaft), Berlin, *Verfahren zur Herstellung hohler, im wesentlichen aus Wolfram bestehender Leuchtkörper*. Man hat bereits *hohle Fäden aus Wolfram* dadurch hergestellt, daß man die mit einem Wolframübergang versehene Seele aus dem Übergang entfernte; das neue Verf. erzielt nun hohle Fäden ohne Anwendung einer Seele u. daher billiger dadurch, daß der aus einem homogenen Gemisch von Kohlenstoff u. Wolfram hergestellte massive Rohfaden rasch auf Weißglut, vorteilhaft in einer Atmosphäre, die neben Wasserstoff oder Wasserstoff und Stickstoff ganz geringe Mengen oder Spuren Sauerstoff enthält, z. B. durch einen hindurch geleiteten elektrischen Strom mit schnell ansteigender Spannung, erhitzt wird. Je schneller die Erhöhung der Temperatur bewirkt wird, um so weiter wird der Innenkanal. Der Kohlenstoff wird darauf aus dem Faden in beliebiger bekannter Weise entfernt, doch können die Fäden auch in diesem Zustande mit Vorteil als Leuchtkörper verwandt werden.

Kl. 21r. Nr. 193920 vom 12/9. 1905. [18/12. 1907].

Johann Lux, Wien, *Verfahren zur Herstellung von dünnen Fäden für elektrische Glühlampen aus schwer schmelzbaren Metallen*. Das Verf. bezweckt die Herst. von Metallfäden für ökonomisch brennende, elektrische Glühlampen, die für höhere Spannungen und geringere Leuchtkraft bestimmt sind (z. B. 110 Volt 10 Kerzen), und bei denen der Fadendurchmesser nur einige tausendstel Millimeter betragen darf. Solche dünnen Fäden wie die dicken durch Pressen aus Düsen herzustellen, ist wegen der großen Schwierigkeiten, die die Herst. der dazu erforderlichen Düsen von etwa 0,005—0,008 mm Durchmesser bereitet, nicht zugänglich; das neue Verf. vermeidet dies dadurch, daß man die betreffenden Metalle, ihre Oxyde oder Sulfide mit leicht reduzierbaren, bei verhältnismäßig niedriger Temperatur flüchtigen Metall-oxyden, Sulfiden oder den Metallen selbst (z. B. Zink, Cadmium etc.) mit geeigneten Bindemitteln zu Fäden verarbeitet, diese dann mittels des elektrischen Stromes glüht, wobei sich die Zusätze, einen reinen Metallfaden von geringem Querschnitt zurücklassend, verflüchtigen. So verjüngen sich hierbei Fäden von 0,1 mm auf etwa 0,01 mm Durchmesser. Der Chemismus des Verf. wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Kl. 23a. Nr. 191900 vom 25/8. 1906. [27/12. 1907].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung flüssiger, aktiven Schwefel enthaltender Seife*. Eine ebenfalls zur Verhütung von *Blei- und anderen Metallergiftungen* u. zur Behandlung von *Hautkrankheiten* zu verwendende fl. *Schwefelseife* (vergl. Pat. 189873, S. 84) wird nun durch Einleiten von *Schwefelwasserstoffgas* in *flüssige Seife* bis zur Sättigung erhalten.

Kl. 26a. Nr. 191026 vom 1/8. 1905. [6/11. 1907].

Herbert Samuel Elworthy, Paris, *Verfahren zur Herstellung eines hauptsächlich aus Methan bestehenden Gases durch Überleiten von Kohlenoxyden und Wasserstoff in der Wärme über katalysierende Metalle*. Zur Erzeugung eines hauptsächlich aus *Methan* bestehenden Gases durch an sich bekanntes Überleiten eines Gemisches von Kohlenoxyden u. Wasserstoff in der Wärme über katalysierende Metalle (Nickel oder dergleichen) soll nun das dazu erforderliche Gemenge von Kohlenoxyden u. Wasserstoff in an sich ebenfalls bekannter Weise durch Erhitzen eines Gemenges von Wassergas u. Wasserdampf unter Reduktion von W. zu Wasserstoff und unter Oxydation von Kohlenmonoxyd zu Kohlendioxyd u. gegebenenfalls durch Ausscheiden des Kohlendioxyds gewonnen werden.

Kl. 26b. Nr. 193667 vom 16/1. 1906. [28/12. 1907].

Robert Haid, Karlsruhe, Baden, *Acetylenapparat nach dem Döbereinerschen Prinzip*. Bei diesem nach dem DÖBEREINERSCHEN Prinzip gebauten, im wesentlichen aus einem Wasserbehälter und einer in denselben eingebauten, den durchlochten Carbidbehälter aufnehmenden Glocke bestehenden App. ist die Glocke und der äußere Wasserbehälter oben abgeschlossen, während die hierdurch gebildeten Gasräume durch eine mittels eines Ventils nach Bedarf einstellbare Leitung in Verb. gesetzt werden können, so daß es möglich ist, die Gasentw. unter beliebig hohem Druck vor sich gehen zu lassen und dem äußeren Behälter Acetylen gas von einem den hydrostatischen übersteigenden Druck zu entnehmen.

Kl. 26a. Nr. 191403 vom 26/2. 1907. [9/11. 1907].

Allgemeine Calciumcarbid-Genossenschaft m. b. H., u. A. Schmid, Gurtellen, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung einer festen, hochporösen Reinigungsmasse für Acetylen gas*. Zur Erzielung dieser *Reinigungsmasse* wird *Chlorkalk* u. *Ätzkalk* mit einer wss. Lsg. von *Wasserglas* zu einem Brei verrührt, dieser mit *Calciumcarbidstaub* gut gemischt und die erhaltene poröse M. im Luftstrom getrocknet. Infolge der bei dem Zusammenbringen der Bestandteile bewirkten Acetylenentw. wird das Ganze zu einer hochporösen, weichen, grauen M. aufgebläht, die nach dem Trocknen schneeweiß, hart und feinporös ist und sowohl den *Phosphorwasserstoff* als auch den *Schwefelwasserstoff des Acetylen s* festhält und letzteres selbst trocken. Werden bei der Bereitung der M. die Bestandteile gut gemischt u. richtige Mengenverhältnisse angewendet, so ist dabei die B. eines *explosiven Chloracetylen gemisches* ausgeschlossen.

Kl. 26a. Nr. 192533 vom 15/12. 1905. [29/11. 1907].

Walther Feld, Zehlendorf, *Verfahren zur Auswaschung von Schwefelwasserstoff aus Gasen unter Wiedergewinnung des Waschmittels*. Während bei der trocknen Abscheidung von Schwefelwasserstoff aus Gasen eine Regeneration der Eisenoxydmasse nur angängig ist, bis letztere etwa 30—50% freien Schwefel aufgenommen hat, gelingt es nun mit dem neuen nassem Verf. das Wasch-, bezw. Fällmittel dauernd wieder zu gewinnen. Dies wird nun dadurch erreicht, daß man die Schwefelwasserstoff enthaltenden Gase mit Suspensionen oder Lsgg. der basischen

Verbb. solcher Metalle behandelt, welche wie z. B. *Manganverbb.* — und diese kommen in erster Linie in Betracht — unl. Schwefelverbb. geben u. deren Oxyde, Hydroxyde, Carbonate oder Sulfide beim Kochen mit *Ammoniaksalzen*, Ammoniak allein, bezw. zusammen mit Kohlensäure, bezw. zusammen mit Schwefelwasserstoff auszutreiben vermögen, worauf man die ausgefüllten Schwefelmetalle mit *Ammonialsalzlösungen* erhitzt, wobei Schwefelwasserstoff und Ammoniak ausgetrieben und die ursprüngliche Metallverb. — das Fällmittel — wieder gewonnen wird. Um die Rkk. zu steigern, setzt man den als Waschmittel benutzten Lsgg. von Salzen der vorstehend genannten Metalle (Mangan) als Fällmittel dieser Metalle dienende Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate des Ammoniaks oder der Alkalien, der Erdalkalien oder der Magnesia zu und regeneriert aus den entstandenen, Sulfid oder Schwefel enthaltenden Fl. die Metallsalze durch Kochen mit Ammonialsalzlsgg. Enthält das zu reinigende Gas neben Schwefelwasserstoff noch Ammoniak in genügenden Mengen, so wird dieses als alkalisches Fällmittel des Mangans benutzt u. ein besonderer Zusatz von Alkalien (Ammoniak) etc. unterbleibt. Benutzt man zur Abscheidung des Schwefelwasserstoffs solche Metalle, deren Sulfide, wie Eisensulfid, nicht durch Ammonialsalze zersetzt werden, deren Oxyde, Hydrate oder Carbonate aber Ammoniak aus seinen Salzen beim Kochen auszuscheiden vermögen, so unterwirft man die ausgeschiedenen Metallsulfide einer teilweisen Oxydation, was am einfachsten durch Einleiten von Luft in die Waschflüssigkeit, entweder vor oder gleichzeitig mit oder nach dem Waschen des schwefelwasserstoffhaltigen Gases, geschehen kann, wodurch die Sulfide zersetzt, freier Schwefel ausgeschieden u. diejenigen Oxyde, Hydroxyde der betreffenden Metalle entstehen, welche Ammonialsalze zersetzen, worauf man diese mit sd. Ammonialsalzlsgg. behandelt, um die Metallverb. vom ausgeschiedenen Schwefel zu trennen und wieder zu gewinnen. Wie ersichtlich, gestattet das nasse Reinigungsverfahren mittels der genannten basischen Metallverb. u. Ammonialsalzen mannigfache Ausführungen, je nach der Art der angewandten Metallverb. und der zu reinigenden Gase u. des zu erzielenden Schwefelprod., weshalb noch besonders auf die Patentschrift verwiesen wird.

Kl. 26 a. Nr. 192534 vom 25/1. 1906. [29/11. 1907].

Joseph Tscherniac, London, *Verfahren zur Gewinnung konzentrierter Rhodanalsalzlösungen aus Leuchtgas*. Um die bekannte Gewinnung von Rhodanocalcium aus rohem Leuchtgas dadurch, daß man letzteres nach Kühlung und Entfernung des Teeres, mit einer Mischung von Kalk und Schwefel in Berührung bringt, fruchtbarer zu gestalten, wird nun rohes, vom *Ammoniak befreites*, aber noch *schwefelwasserstoffhaltiges Leuchtgas* mit einer wss. Mischung von *Schwefel* und einer zu vollständigen Ausnutzung desselben gerade genügenden Menge *Kalk* in Berührung gebracht; von letzterem hat man etwa 2 Drittel mehr zu nehmen, als das Verhältnis $2S + CaO$ verlangt. Man leitet das Leuchtgas so lange durch die wss. Mischung bis zum Verschwinden des freien oder als Polysulfid gelösten Schwefels, was daran erkannt wird, daß die bis dahin durch Schwefeleisen schwarzgrün gefärbte Mischung ins graugelbe umschlägt (Übergang des Schwefeleisens in Ferrocyanid). Sollen gleich andere *Rhodanate* gewonnen werden, so setzt man dem Kalk die geeigneten Salze, z. B. *Natriumsulfat*, zu.

Kl. 30 h. Nr. 191752 vom 11/7. 1906. [12/11. 1907.]

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung eines Antistreptokokkenserums*. Zur Herst. eines Antistreptokokkenserums sendet man auf defibriertem Menschenblut gezüchtete Kulturen virulenter *Streptokokken* mehrere Male durch Tiere (*Tierpassagen*, *Passagekulturen*), züchtet

sie auf Nährbouillon weiter und behandelt dann in üblicher Weise mit diesen virulenten Kulturen größere Tiere (Pferde) zwecks Serumgewinnung.

Kl. 30h. Nr. 193199 vom 8/11. 1903. [16/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 154548 vom 26/6. 1902; vgl. C. 1904. II. 1180).

Rudolf Reiß, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung leicht resorbierbarer Salbenseifen mit Seifen zersetzenden Arzneimitteln*. Weit gleichmäßigere Prodd. als nach dem Verf. des Hauptpat. und des Pat. 157385 (vgl. C. 1905. I. 576) werden nun erhalten, wenn Gemenge aus *Vaseline*, *Paraffin* oder ähnlichen *hochsiedenden KW-stoffen* und *Fettsäuren* mittels zur Absättigung der SS. nicht ausreichenden Mengen von Alkalilauge verseift werden, das Ganze dann durch Erhitzen völlig entwässert und darauf in geeigneter Weise mit dem medikamentösen Stoff (*Salicylsäure*, leicht zerfallende Ester) versetzt wird. Infolge ihres Gehaltes an sauren Seifen übertreffen die neuen Salbenseifen die bisherigen an Wirksamkeit.

Kl. 30i. Nr. 192204 vom 8/4. 1906. [26/11. 1907].

Zieger & Wiegand, Leipzig-Volkmarisdorf, *Verfahren zur Herstellung formaldehydhaltiger Gummilösungen*. Die bisher schwierig herzustellenden, bei Operationen als Isoliermittel angewendeten formaldehydhaltigen Gummilösungen werden nun, ohne daß ein Ausfällen des Gummis eintritt, in beliebiger Konzentration erhalten, wenn der Formaldehyd der betreffenden Gummilösung durch Vermittlung einer Fl., welche einerseits *Formaldehyd* löst, andererseits mit der Gummilösung gemischt werden kann, ohne den *gelösten Gummi* auszufällen, einverleibt wird. Solche Vermittlerflüssigkeiten sind insbesondere *Äther*, *Chloroform*, *Schwefelkohlenstoff*, *Kohlenstofftetrachlorid*. So kann man den Ä. der Gummilsg. zusetzen u. nur so viel Formaldehyd einleiten, wie dem Äthergehalt entspricht, ohne daß Gummi ausgefällt wird, oder man schüttelt eine wss. Formaldehydlösung mit Ä. aus, wodurch man leicht eine 3—4%ig. *Formaldehydätherlösung* erhält und diese der Gummilösung zusetzt.

Kl. 39b. Nr. 191125 vom 16/12. 1902. [8/11. 1907].

Eborit-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer in neutralen, sauren oder alkalischen Flüssigkeiten unlöslichen plastischen Masse aus Casein durch Behandlung mit Säuren*. Diese insbesondere zur Herst massiver Körper dienende plastische M. aus Casein wird dadurch erhalten, daß man dem von Milchsucker vollständig durch Waschen befreiten *Casein* eine geeignete S., z. B. konz. Salzsäure, in so geringer Menge zusetzt, daß das darauf in der Wärme geschmolzene und in eine Form gegossene Prod. beim Erkalten in der umhüllenden Form zu einer vollständig homogenen Gallerte erstarrt, die in bekannter Weise durch nachträgliches Behandeln mit fl. oder dampfförmigem *Formaldehyd*, oder dadurch, daß man der noch fl. M. Formaldehyd zusetzt, gehärtet und danach getrocknet wird.

Kl. 39b. Nr. 191454 vom 23/8. 1906. [18/11. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 178133 vom 11/3. 1906; C. 1907. I. 143.)

C. Claeszen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von hartgummi- und kautschukähnlichen Massen*. Bei weiterer Bearbeitung des Hauptpatentverf. hat sich ergeben, daß, wenn man auf 50 Gewichtsteile *Kollodiumwolle* mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln, 50 Gewichtsteile der *tetrasubstituierten Harnstoffe* nimmt, man *hartgummi-*, bezw. *kautschukähnliche Massen* erhält. An Stelle der im Hauptpat. genannten tetrasubstituierten Harnstoffe können auch die durch *Chlor substituierten Derivate* oder auch *Thioharnstoffe* verwendet werden.

Kl. 39b. Nr. 191736 vom 26/4. 1906. [2/12. 1907].

Rocca, Tassy & de Roux, Marseille, *Verfahren zur Gewinnung eines gummiartigen Stoffes aus Ölen oder Fetten der Karitarten und der Butterbaumnüsse*. Zur Gewinnung des gummiartigen Stoffes aus der der Guttapercha gleichwertigen Karitart und den Butterbaumnüssen (*Shea nut*) läßt man auf das Öl oder den Fettkörper eine starke Mineralsäure, wie Schwefelsäure von 63° Bé., Salzsäure oder Phosphorsäure längere Zeit bei etwa 50° einwirken, trennt den sich zu Boden setzenden koagulierten Milchsaft, z. B. durch Dekantieren, von dem überstehenden Öl und befreit ihn von eingeschlossenen Öl- oder Fettresten durch Waschen mit h. W. und gegebenenfalls mit einem Fettlösungsmittel.

Kl. 39b. Nr. 193224 vom 22/12. 1905. [17/12. 1907].

Rheinische Gummiwerke, société anonyme, Antwerpen, *Verfahren zum Extrahieren von Rohkautschuk*. Das wesentliche Merkmal dieses Verf. besteht darin, daß der Kautschuk in der Form *ausgewalzter Felle* der Extraktion unterworfen wird, und daß diese Felle während der ganzen Extraktionsdauer in dieser flachen Lage festgehalten werden, sich also nicht zusammenrollen oder nicht zusammenkleben können, so daß das Extraktionsmittel für die Harze und Öle dauernd freien Zutritt zum Kautschuk hat. Dies kann in verschiedener Weise bewirkt werden. Als Lösungsmittel wird vorteilhaft ein *Gemisch von Alkohol und Aceton* bei etwa 60°, also unterhalb des Kp., benutzt, und es wird des öfteren ein frisches Gemisch auf dieselben Felle aufgegeben, um Schädigungen des Kautschuks zu vermeiden. Auch kann man, um einen kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen, eine Reihe von Extraktionsapp. zu einer Batterie vereinigen.

Kl. 39b. Nr. 193295 vom 9/8. 1904. [28/12. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der amer. Patentanm. vom 26/5. 1904 gewährt.)

Raymond Beach Price, Chicago, *Verfahren zum Regenerieren von Kautschukabfällen durch Behandlung mit alkalischen Lösungen*. Zwecks Regenerierung (*Entschwefung*) der Kautschukabfälle werden die zerkleinerten Abfälle mit einer bei gewöhnlicher Temperatur annähernd gesättigten oder übersättigten *Alkalilösung*, deren Kp. oberhalb des F. des Schwefels liegt, im wesentlichen unter Ausschluß von Druck, bei hoher, dem Kp. der betr. alkalischen Lsg. naheliegenden Temperatur digeriert.

Kl. 39b. Nr. 193323 vom 2/6. 1906. [13/12. 1907].

William Adolph Könemann, Chicago, *Verfahren zur Aufarbeitung von Kautschukabfällen*. Bei der üblichen Säurebehandlung bei Aufarbeitung (*Regenerierung*) von Kautschukabfällen werden dieselben zu ihrem Nachteil ihrer harzigen und öligen Bestandteile beraubt; um dies zu vermeiden, findet nun die Einw. der sauren Reagenzien, wie Mineralsäuren, in Gemeinschaft mit Alkalichloriden oder Calciumchlorid, bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen (*KW.-stoffe*) wie *Teer, Pech, Harz, Balsame* u. dgl. in der Wärme statt.

Kl. 40b. Nr. 192795 vom 16/9. 1906. [3/12. 1907].

Fritz Dannert, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Legierungen von Kupfer und Eisen*. Man hat bereits versucht, die sich nur in geringen Prozentsätzen legierenden Metalle Kupfer u. Eisen durch Beigabe eines dritten Metalls (Nickel, Blei), eines sogenannten Mittlers, in größeren Mengen zu legieren; um dies nun in sicherer Weise zu erreichen, soll dem heruntergeschmolzenen Fluß aus *Kupfer und Eisen* (40—60 : 60—40) *Aluminium* (8—20%) zugetzt werden, wodurch eine homogene

Legierung von hoher Feinkörnigkeit und hoher Druck- und Zugfestigkeit erzielt wird.

Kl. 40c. Nr. 191586 vom 9/1. 1907. [15/11. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189643 vom 10/12. 1905; vgl. C. 1907. II. 1874.)

Lucien Juman, Paris, *Ausführung des Verfahrens der elektrolytischen Kupfergewinnung gemäß Pat. 189643*. Beim Arbeiten mit konz. Lsgg. u. geringer Stromstärke und ohne Diaphragma gemäß dem Verf. des Hauptpat. entstehen Energieverluste, indem sich Kupfer in der ammoniakalischen Cuprillsg. unter B. von Cuproslg. I., die unter Rückbildung des Oxyds Sauerstoff aufnimmt: $\text{Cu} + \text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{Cu}_2(\text{OH})_2$ u. $\text{Cu}_2(\text{OH})_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2$. Diese lokalen Wirkungen sollen nun dadurch vermieden werden, daß man die Lsg. von vornherein unter Verwendung von *Ammoniumcarbonat* herstellt, oder in die Lsg. vor oder während der Elektrolyse *Kohlensäure* einleitet; das letztere hat noch den Vorteil, daß durch das Einleiten der Kohlensäure der Elektrolyt in Bewegung versetzt wird.

Kl. 40c. Nr. 192354 vom 4/9. 1906. [2/12. 1907].

Frederick Titcomb Snyder, Oak Park (Ill., V. St. A.), *Elektrischer Ofen zur Verarbeitung oxydischer Zinkerze*. Bei diesem Ofen ist in bekannter Weise unmittelbar an die Schmelzkammer eine Kondensationskammer angeschlossen. Über beide erstreckt sich nun aber eine Vorwärmkammer, aus der die Beschickung in die Schmelzkammer gelangt, und in welche Abzüge aus der Kondensationskammer für die entweichenden Gase münden. Infolgedessen wird sowohl der Kondensationskammer, als auch der Vorwärmkammer durch die Wände der Schmelzkammer hindurch Wärme zugeführt. Weiter können die von der Kondensationskammer in die Vorwärmkammer entweichenden Gase in letzterer verbrannt werden, wodurch nicht nur eine neue Wärmequelle entsteht, sondern obendrein verbrennen etwaige in den Gasen enthaltene metallische Zinkdämpfe zu Oxyd, das sich auf der Beschickung in der Vorwärmkammer ablagert. Infolgedessen gehen die Zinkdämpfe nicht verloren, sondern werden zusammen mit der Beschickung wiederum in die Schmelzkammer eingeführt.

Kl. 40c. Nr. 192575 vom 23/11. 1906. [22/11. 1907].

Ludwig Grüter, Völklingen, Saar., *Verfahren zur Gewinnung oder zum Einschmelzen leicht verdampfender Metalle unter Druck*. Um nun jede Verdampfung bei diesem an sich schon in verschiedenster Weise versuchten Verf. der Schmelzung unter Druck zu vermeiden, wird der zur Erhitzung dienende elektrische Ofen, und zwar ein *Transformator-(Kjellin-) Ofen*, ganz in einen dicht schließenden Behälter eingesetzt und letzterer für die Schmelzoperation selbst mit einem komprimierten, für den Prozeß indifferenten Gase, z. B. Kohlenoxyd, gefüllt.

Kl. 42r. Nr. 191523 vom 7/4. 1906. [14/11. 1907].

Franz Hampl, Elbe-Teinitz, Böhmen, *Flüssigkeitswäge- und Meßapparat, bestehend aus einem mit Flüssigkeit gefüllten Gefäß, in welchem ein zur Aufnahme der zu wägenden und zu messenden Flüssigkeit dienendes zweites Gefäß schwimmt*. Diese Vorrichtung (*Flüssigkeitswäge*) soll in großen Fabrikbetrieben, Zuckerfabriken, Bierbrauereien, Spiritusbrennereien zum Abwägen und Abmessen gewaltiger Quantitäten von Fl. dienen. Die Bestimmung des Gewichts der in das innere zweite Gefäß mittels eines Heberrohres einzubringenden Fl. erfolgt mittels der Skala eines mit dem äußeren Gefäß kommunizierenden Standrohres, während das Volumen dieser Flüssigkeitsmenge auf der Skala eines zweiten Standrohres angezeigt wird, das mit dem Schwimmerinhalt in Verb. steht. Hierdurch kann bei Fl. von wech-

selnder Dichte durch gleichzeitiges Ablesen des Gewichts und des Volumens ihre Dichte bestimmt werden.

Kl. 42h. Nr. 191738 vom 5/4. 1906. [19/11. 1907].

Jan Szczepanik, Tarnow, Galizien, *Colorimeter*, bei dem eine gefärbte Flüssigkeitssäule mit veränderlicher Höhe als Vergleichsobjekt dient. Dieses Kolorimeter ist dadurch gekennzeichnet, daß in voneinander getrennten Behältern Grundfarben (z. B. Fl., deren Farben die Grundfarben rot, gelb u. blau oder orange, grün und violett sind) übereinander derart eingeschlossen sind, daß man durch relative Verschiebung der Behälter oder deren Inhalt zueinander jede beliebige, durch äußere sichtbare Zeichen erkennbare und in Zahlen auszudrückende, als Vergleichsobjekt dienende Farbmischung erzielen kann.

Kl. 42i. Nr. 192439 vom 31/7. 1906. [5/12. 1907].

L. & C. Steinmüller, Gummersbach, *Verfahren zur selbsttätigen chemischen Untersuchung*. Diese von subjektiven Fehlerquellen freie, selbsttätige chemische Untersuchung wird in der Weise bewirkt, daß auf oder durch die zu untersuchende Substanz Lichtstrahlen geleitet werden, welche auf einen für diese Strahlen empfindlichen Körper (z. B. Selen) fallen, dessen elektrischer Leitungswiderstand je nach der Stärke der Strahlung geändert wird, so daß beim Auftreten von Rkk. oder Trübungen des zu untersuchenden Körpers Stromschwankungen hervorgerufen werden, welche den jeweiligen Untersuchungsbefund selbsttätig registrieren bzw. bei chemischen Prozessen den Chemikalienzusatz selbsttätig regeln (z. B. bei der Speisewasserreinigung, vgl. weiter unten Pat. 192467 u. Pat. 192468).

Kl. 42i. Nr. 192547 vom 24/2. 1907. [5/12. 1907].

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Filiale München, München, *Verfahren zur Feststellung der jeweiligen Zusammensetzung eines siedenden Flüssigkeitsgemisches*. Das Verf. geht davon aus, daß bei gegebenem Druck (z. B. unter Atmosphärendruck) jede Zusammensetzung eines sd. Flüssigkeitsgemisches eine bestimmte Sättigungstemperatur und umgekehrt bei gegebener Temperatur ein bestimmter Sättigungsdruck angehört. Wird in das sd. Flüssigkeitsgemisch nun ein Gefäß eingesetzt, in welchem sich eine gewisse Menge desselben Flüssigkeitgemisches von bekannter Zusammensetzung befindet, so wird im Beharrungszustand die Temperatur der Flüssigkeitgemische innerhalb und außerhalb des Gefäßes dieselbe sein und demnach nur dann Gleichheit des Sättigungsdruckes bestehen, wenn auch die Zusammensetzung des Gemisches innerhalb und außerhalb des Gefäßes gleich ist. Für jede andere Zusammensetzung wird eine bestimmte Differenz zwischen den Sättigungsdrücken bestehen, welche als Maß für die jeweilige Zusammensetzung der außerhalb des Gefäßes sd. Fl. dienen kann. Es wird also möglich sein: 1. an einem entsprechend eingebauten Manometer in jedem Augenblick die Zusammensetzung der sd. Fl. abzulesen, 2. durch ein registrierendes Manometer Veränderungen in der Zusammensetzung des sd. Flüssigkeitsgemisches aufzeichnen zu lassen und 3. die Überschreitung gewisser Grenzen der Druckdifferenz, bzw. der Zusammensetzung durch Alarmsignale anzuzeigen.

Kl. 42i. Nr. 192578 vom 16/3. 1907. [6/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 179774 vom 10/11. 1905; vgl. C. 1907. I. 1474.)

Ulrich von Reden, Franzburg b. Gehrden b. Hannover, *Schwingende Quecksilberpumpe*. Die Verbesserungen bezwecken, Glasrohrbrüche infolge der schaukelnden Bewegung des Quecksilbers möglichst zu vermeiden.

Kl. 48a. Nr. 193643 vom 5/9. 1906. [27/12. 1907].

Charles Simpson Aitken Tatlook, Glasgow, *Verfahren zur Herstellung eines Schutzüberzuges von Eisenoxyduloxyd auf Eisen und Stahl*. Der bekannte Eisenoxyduloxydschutzüberzug auf Eisen oder Stahl soll nun dadurch erzeugt werden, daß die Eisen- oder Stahlgegenstände in ein Bad aus geschmolzenem Natrium- oder Kaliumnitrat oder aus beiden gelegt und in ihm während einer je nach der Natur des Gegenstandes und der gewünschten Dicke des Überzuges sich richtenden Zeitdauer behandelt werden. Das Verf. kann jedoch auch in der Weise ausgeführt werden, daß die Gegenstände nach ihrer Erwärmung bis zu einer etwas höher als die Schmelztemperatur der Nitrate liegenden Temperatur mit den Nitraten besprengt werden.

Kl. 53e. Nr. 192767 vom 27/5. 1906. [7/12. 1907].

N. Gerber's Co. m. b. H., Leipzig, *Verfahren zur Fettbestimmung in Milch und Molkereiprodukten*. Als fettlösende Mittel an Stelle der bisher gebräuchlichen Alkohole der Fettreihe z. B. Amyl- und Isobutylalkohol sollen nun die *Ketone*, z. B. *Methyläthylketon*, für sich oder in Mischung mit *Alkoholen der Fettreihe* z. B. *Amylalkohol*, *Butylalkohol* oder *Methylalkohol* verwendet werden.

Kl. 53i. Nr. 192840 vom 22/7. 1906. [29/11. 1907].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin, *Verfahren zur Herstellung verdaulicher Albumosen und Peptone*. Zur Gewinnung verdaulicher Albumosen u. Peptone aus *Hörnern, Hufen, Nägeln, Federn, Haaren, Klauen, Schwammabfälle* und ähnlichen *keratinhaltigen Prodd.* werden diese Stoffe der Einw. 50 bis 60%ig. *Schwefelsäure* bei etwa 60° ca. eine halbe Stunde lang ausgesetzt.

Kl. 55b. Nr. 192690 vom 11/2. 1905. [26/11. 1907].

Gocher Ölmühle Gebr. van den Bosch, Goch, Rhld., *Verfahren zur Gewinnung eines Zellstoffersatzes*. Zur Gewinnung dieses Zellstoffersatzes werden *Baumwollsamenschalen* mit *Alkalilauge* gekocht und darauf bei gewöhnlicher Temperatur oder unter geringer Erwärmung erst mit einer *Permanganatlösung*, dann in einem *Schwefligsäurebade* und endlich in einem *wirksames Chlor* enthaltenden *Bade* behandelt. Auch können die Schalen nach der Behandlung mit sd. *Alkalilauge* nur einer abwechselnden Behandlung mit *Chlorbädern* verschiedener Stärke unterworfen werden.

Kl. 55c. Nr. 191766 vom 29/6. 1905. [25/11. 1907].

Albert Gagedois, Don b. Lille, Frankr., *Verfahren zum Bleichen von Papierstoff mit Superoxyden*. Die Bleichung von Papierstoff mittels etwa 80° h. *Alkalisuperoxydlsgg.* wird nun unter Zusatz von *Alkalisilicat* ausgeführt, wodurch die Teilchen des Zeugens eine Schutzhülle erhalten, welche sie gegen eine allzuheftige Oxydation schützt.

Kl. 57b. Nr. 191326 vom 6/9. 1906. [15/11. 1907].

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Herstellung von photographischen Acetylcellulose-Emulsionen*. Die bereits zur Herst. *photographischer Emulsionen* verwendeten *Celluloseessigsäureester* sollen nun nur mit gutem Erfolg in *essigsaurer Lsg.* zur Verwendung kommen.

Kl. 57b. Nr. 192741 vom 3/4. 1906. [10/12. 1907].

Franz Menter, Wien, *Photographische Entwicklerlösung*. Dieser Entwickler ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an *Amiden der Mono-, Di- oder Trioxybenzoe*

säuren oder ihrer *Monohalogen substituitionsprod.* Besonders ist das *Gallamid* geeignet, welches in *Kaliummetabisulfid* aufgelöst und durch Zusatz von Kaliumhydroxyd in Lsg. gebracht wird.

Kl. 75c. Nr. 191710 vom 8/3. 1907. [15/11. 1907].

Gustav Adolf Bauer, Erlangen, *Verfahren zum Vergolden oder Versilbern von Oberflächen.* Zum Vergolden oder Versilbern von Oberflächen wird nun das aus seinen *kolloidalen Lsgg.* gefällte Edelmetall unmittelbar auf die zu überziehenden Flächen aufgetragen und dann in bekannter Weise glänzend gemacht.

Kl. 75c. Nr. 192560 vom 28/10. 1906. [30/11. 1907].

Fritz Langer, Duisburg-Meiderich, *Verfahren, nichtmetallische Körper ohne Anwendung eines von außen zugeführten elektrischen Stromes mit einem aus Zinn, Zink u. Quecksilber bestehenden Metallüberzug in der Weise zu versehen, daß Zinnpulver auf die klebrig gemachte Oberfläche aufgetragen wird.* Das neue Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die in der bekannten Weise mit dem Zinnüberzug versehene Fläche zunächst bis zur Entstehung des Metallglanzes mit einem Pistill überrieben wird. Auf diese geglättete Fläche wird pulverisiertes Quecksilberchlorid mit W. mittels Bürste reichlich so lange verrieben, bis die ganze Fläche einen zusammenhängenden, weichen, fettartigen Glanz angenommen hat. Darauf setzt man ein Gemisch von Weinstein und Zinkpulver zu, welchem man ebenfalls während des Verreibens allmählich eine etwas Weinstein enthaltende, konz. Zinnchloridlsg. so lange zugibt, bis der Überzug sich fest anfühlt. Dieses *Amalgamieren und Verzinnen* kann zur Verstärkung wiederholt werden.

Kl. 76a. Nr. 193258 vom 3/12. 1905. [23/12. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der französ. Anm. vom 13/12. 1904 gewährt.)

Joseph Marie Baudot, Tourcoing (Nord-Frankr.), *Verfahren und Vorrichtung zum Entschweißen von Rohwolle im alkalischen Bade mit Hilfe des elektrischen Stromes.* Zum Alkalisierung wird bei diesem an sich bekannten *elektrischen Entschweißungsverfahren* das in der Rohwolle selbst enthaltene Alkali in der Weise benutzt, daß man das erste Ansetzen des elektrolytischen Bades nur mit reinem Wasser bewirkt. Bei der zur Ausführung dieses Verf. dienenden Vorrichtung wird die zu entschweißende Wolle mittels eines als Elektrode dienenden, perforierten, endlosen, wandernden Metallbandes und eines darübergeführten, als Diaphragma dienenden Gewebes durch das Bad hindurchgeführt.

Kl. 78b. Nr. 192028 vom 15/11. 1906. [23/11. 1907].

Società anonima fabrice riunite di flammiferi, Mailand, *Verfahren zur Herstellung einer Zündmasse für an beliebiger Reibfläche entzündliche, hygienische Streichhölzer.* Diese neue Zündmasse wird hergestellt, indem man festen Phosphorwasserstoff, H_2P_4 , mit oxydierenden Stoffen, Klebstoffen und indifferenten Stoffen vermischt.

Kl. 80b. Nr. 191380 vom 27/6. 1906. [8/11. 1907.]

W. Schleuning, Gr. Lichterfelde-W., *Verfahren zur Herstellung abbindefähiger Massen aus Wasserglas und Hochofenschlacke.* Bisher hat man aus Hochofenschlacke u. Wasserglas nur *Langsambinder* erzeugt; um nun auch schnell abbindende MM. aus denselben Stoffen zu erhalten, wird an der Luft zerfallene, hochkalkige Schlacke (*Hüttenmehl*) in Gemeinschaft mit *Wasserglas* benutzt.