Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. Nr. 20. 20. Mai.

Apparate.

J. E. Stacey Jones, *Einige neue Laboratoriumshilfsmittel und Laboratoriumseinrichtungen.* Es werden ein zweckmäßig eingerichteter *Abzug*, ein *Vakuumfiltrierapparat*, ein *Gasregulator* zur Erzielung konstanten und gleichmäßigen Gasdrucks und ein App. zum gleichmäßigen Durchleiten von Luft durch Verbrennungsöfen beschrieben u. abgebildet. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 303—8. 15/4.) HENLE.

Gregory Paul Baxter, *Modifizierte spektroskopische Apparate.* Bei der Prüfung der Absorptionsspektra verd. Lsgg. in langen Röhren bereitet der Umstand Schwierigkeiten, daß die Spektra infolge der notwendigen großen Entfernung der Lichtquelle vom Spalt nur schwach sind. Diese Schwierigkeiten können zum Teil dadurch vermieden werden, daß man ein Aufnahmegefäß von der in Fig. 51 wiedergegebenen Form benutzt. Ein solches Gefäß kann aus einem T-Rohr von passendem Durchmesser leicht hergestellt werden. Das Licht geht der Länge nach durch das Rohr *B* und wird durch die Lsg. im Rohr *A* auf den Spalt *S* geworfen. Die Lsg. im Rohr *A* wirkt dabei als zylindrische Linse und erhöht so die Lichtintensität beträchtlich. Wenn das Rohr *B* lang ist, so ist der Weg der äußeren und mittleren Strahlen des Stranges im Inneren des Rohres im wesentlichen gleich lang, so daß die Absorption in allen Teilen des Stranges nahezu die gleiche ist. Bei einem einfachen zylindrischen Gefäß ist der Weg der äußeren Strahlen durch die Lsg. ein kürzerer.

Fig. 51.

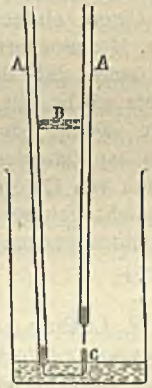


Fig. 52.

Figur 52 stellt einen Fulgurator dar, der bei der gleichzeitigen Prüfung der Funkenspektren verschiedener Lösungen vor dem gebräuchlichen Apparat den Vorteil bietet, daß er nach der Prüfung jeder Lösung leicht gereinigt werden kann. Zwei Glasröhren *A A*, in deren Enden Platindrähte eingeschmolzen sind, sind durch ein kurzes Stück Glasstab *B* in nahezu paralleler Stellung zusammengeschmolzen. Einer der Drähte ist U-förmig gebogen, so daß sich das Ende direkt unterhalb und parallel zu dem Drahte im anderen Rohr befindet. Das Ende des unteren Drahtes wird, wie üblich, mit einer Glascapillare *C* bedeckt. Der App. wird in die zu prüfende Lsg. eingetaucht, bis die Capillare vollkommen gefüllt ist. Werden die Rohre durch einen Stab miteinander verbunden, so können sie ohne Gefahr eines Kurzschlusses so nahe aneinander gebracht werden, daß der App. in ein großes Reagensglas eingeführt werden kann. Wenn ein Rohr als Verbindungsstück benutzt wird, ist eine große Annäherung der Rohre *A A* weniger unbedenklich. (Journ.

Americ. Chem. Soc. **30**. 577—78. April. [26/1.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

Marcel Delépine, *Apparat zur fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck.* Der sich an bekannte Konstruktionen anlehnende App. besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß von etwa 20 cm Höhe und 7—8 cm innerem Durchmesser, auf welches ein gewölbter, in der Mitte durchbohrter Deckel aufgeschliffen ist. Durch diese Deckelöffnung geht, ebenfalls eingeschliffen, der Kühlervorstoß hindurch, der so weit nach innen umgebogen ist, daß das untere Ende bis auf etwa 1 cm an die Gefäßwandung heranragt. Im Inneren des Gefäßes befindet sich eine Anzahl von Glasröhren, die zur Aufnahme des Destillates dienen. Am unteren Teil des zylindrischen Glasgefäßes sitzt ein Stutzen, welcher die Verb. mit der Pumpe herstellt. Durch einfaches Drehen des eingeschliffenen Kühlervorstoßes bringt man dessen Ende über jedes der im Inneren des Gefäßes befindlichen Röhrchen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 411. 5/4.) DÜSTERBEHN.

Eugen Wasmer, *Selbsttätiger Filterfüllapparat.* (Chem.-Ztg. **32**. 447. 2/5. — C. **1907**. I. 921.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Wilder D. Bancroft, *Nichtmischbarkeit und Massenwirkungsgesetz.* Vf. zeigt auf Grund einfacher Überlegungen, daß, wenn eine Verb. AB in *2 Flüssigkeiten* A u. B dissoziiert, und A u. B untereinander nur teilweise oder gar nicht mischbar sind, daß dann für das Gleichgewicht in der fl. Phase das Massenwirkungsgesetz nicht gilt. Die Formeln werden vielmehr viel komplizierter, u. zwar auch dann, wenn jede der Fll. A und B mit der Verb. AB vollkommen mischbar ist. Eine experimentelle Überprüfung dieser Überlegungen wäre im Falle der Dissoziation von Chloralhydrat in wss. Lsg. in Chloral und W. möglich, aber es ist dem Vf. nicht gelungen, eine befriedigende Analysenmethode zur Best. dieses Gleichgewichtes auszuarbeiten. (Journ. of Physical Chem. **12**. 30—35. Januar. CORNELL-Univ.) BRILL.

R. Luther u. Joh. Plotnikow, *Über scheinbar umkehrbare photochemische Vorgänge und photochemische Übertragungskatalyse.* Die wirklich umkehrbaren photochemischen Vorgänge, wie die Zers. der Silberhaloide und die Reaktion zwischen Anthracen und Dianthracen sind sehr selten. Viel häufiger sind *pseudoreversible photochemische Prozesse*, bei denen nicht alle Bestandteile des Systems in ihren Anfangszustand zurückkehren, und zu diesen gehören auch die von LIESEGANG (Arch. f. wiss. Photogr. **1**. 11; C. **1900**. 1235) als reversibel angesprochenen Vorgänge. Auch die chemischen Prozesse in der Retina des Auges dürften in diese Klasse gehören.

Um einen solchen Fall eingehend zu studieren, untersuchen die Vff. die Rk. die in einem belichteten Gemenge von *Sauerstoff*, *phosphoriger Säure* u. *Jodwasserstoff* vor sich geht. Diese Rk. setzt sich aus den folgenden 2 Vorgängen zusammen: 1. $HJ + {}^1/_2O = J + {}^1/_2H_2O$ (welche Rk. im Dunkeln langsam, im Licht rasch vor sich geht, und deren Kinetik PLOTNIKOW, Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 214; C. **1907**. I. 929, gemessen hat), und 2. ${}^1/_2H_3PO_3 + {}^1/_2H_2O + J = {}^1/_2H_3PO_4 + HJ$ (rasch, Licht ohne Einfluß, Kinetik von FEDERLIN, Ztschr. f. physik. Ch. **41**. 565; C. **1902**. II. 925, gemessen). Die Gesamtreaktion $H_3PO_3 + {}^1/_2O = H_3PO_4$ geht, wie besondere Verss. zeigen, in Abwesenheit des Katalysators HJ weder im Licht,

noch im Dunkeln meßbar vor sich; der Vorgang charakterisiert sich als eine photochemische Katalyse.

Die Verss. werden bei konstanter Sauerstoffkonzentration ausgeführt, indem in einem sinnreich konstruierten App., der mit einer Uviollampe belichtet wird, eine bestimmte Sauerstoffmenge mit Hilfe einer Zentrifugalpumpe dauernd durch die Reaktionslsg. zirkuliert wird, und die jeweilig verbrauchte Sauerstoffmenge (Volumenabnahme) u. die entsprechende Jodkonzentration gemessen werden. Es wird zunächst die Kinetik der Einzelreaktionen, dann die der Gesamtreaktion gemessen. Sind k_1 und K_2 die Konstanten der Einzelreaktionen und i die Lichtstärke, so ist für die Gesamtreaktion $(J) = k_1 i / K_2 (1 - e^{-K_2 t})$. Die in zahlreichen Versuchen erhaltenen Resultate stimmen mit den nach dieser Formel berechneten sehr gut überein. Daraus folgt, daß für die scheinbar umkehrbaren photochemischen Rkk. (in weitgehender Analogie mit den wahren umkehrbaren photochemischen Vorgängen), die Gleichgewichtskonzentration proportional ist der Lichtstärke, ferner proportional ist der Geschwindigkeit der photochemischen Rk. und umgekehrt proportional der Geschwindigkeit der Dunkelreaktion. Durch Temperaturerhöhung wird auch hier das Gleichgewicht zu ungunsten der photochemischen Rk. verschoben.

Schließlich wird noch eine Versuchsreihe ausgeführt, in der die verbrauchte Menge Sauerstoff nicht erneuert wurde, sondern dessen Konzentration im Laufe des Vers. bis auf Null sank. Es läßt sich dann die Zeit berechnen, nach welcher die maximale Jodkonzentration auftreten muß. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung eine sehr gute. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 513 bis 544. 31/1. 1908. [Oktober 1907.] Leipzig. Photochem. Abt. d. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

Ch. Fabry u. H. Buisson, *Über die Gegenwart von Funkenstrahlen im Spektrum des Lichtbogens.* Die sogenannten Funkenstrahlen im Lichtbogenspektrum rühren bei Anwendung von Eisenelektroden lediglich von den glühenden Metalltropfen her, die sich auf den Spitzen der Elektroden bilden. Auch der unter W. erzeugte Lichtbogen sendet bei Verwendung von Mg, Zn oder Cd diese Funken aus. Jede Ursache, welche die Intensität und Länge des Flammenbogens verringert, veranlaßt ein Vorherrschen der Funkenstrahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 751—54. [6/4.*].) LÖB.

O. Lehmann, *Die absolut höchste Temperatur.* Die absolut höchste Temperatur ist diejenige, die der größten Geschwindigkeit entspricht, die einem materiellen Atom vom größten At.-Gew. erteilt werden könnte; das ist die Lichtgeschwindigkeit. (Physikal. Ztschr. **9**. 251. 15/4. [11/3.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Mathias, *Über die adiabatische Dampfdruckänderung gesättigter Flüssigkeiten.* Die theoretische Abhandlung entzieht sich der auszugsweisen Wiedergabe. Vf. leitet Ausdrücke ab, in denen die spezifischen Wärmen der gesättigten Dämpfe wesentliche Glieder bilden, so daß deren experimentelle Best. von Interesse ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 806—9. [13/4.*].) LÖB.

F. Emich, *Über Ozon.* Der Vf. zeigt in zwei Vorlesungsverss. die Beziehungen: *rhombischer Schwefel = monokliner Schwefel — Energie* (unterhalb 96°) u. gewöhnlicher *Sauerstoff = Ozon — Energie* (elektrische). — Er bringt frisch dargestellten u. gepulverten, monoklinen Schwefel in ein Dewargefäß, in welchem sich ein Thermoelement befindet, u. fügt ein wenig S, gelöst in CS_2, zu. Dadurch wird die Umwandlung in die rhombische Modifikation, welche unter Energie-(Wärme-)Entw. vor sich geht, derart beschleunigt, daß das Thermoelement an einem damit verbundenen Galvano-

meter einen Ausschlag hervorbringt, der ausbleibt, wenn der Vers. mit rhombischem S wiederholt wird. — Eine Art GEISSLERsche Röhre (2 Kugeln verbunden durch ein U-Rohr) mit äußeren Elektroden ist mit gewöhnlichem Sauerstoff von solchem Druck gefüllt, daß man gerade noch Büschelentladungen hindurchzusenden vermag. Wird diese Röhre an ein Induktorium angelegt und der U-förmige Teil mittels fl. Luft gekühlt, so stellen sich in demselben nach kurzer Zeit tief indigoblaue Tropfen ein, welche reines Ozon sind. Zugleich ändert sich der Charakter der Entladung so, daß man auf Verbesserung des Vakuums schließen muß. Überläßt man die Röhre nach Beendigung des Vers. eine Zeitlang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so erscheint sie wieder mit gewöhnlichem O gefüllt. (Mitt. d. naturwiss. Vereins f. Steiermark **1907**. 263—65. [30/11.* 1907.] Sep. vom Vf.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

P. Vaillant, *Über die Verdampfung des Wassers und verdünnter Schwefelsäure.* In seiner früheren (S. 1510) Unters. hatte Vf. für den Ausdruck $F-f : Q = B(F-f)$ die Unabhängigkeit der Konstanten B von Natur und Konzentration des gelösten Körpers, sowie die Abhängigkeit von der Form des Verdampfungsgefäßes und der Höhe der Flüssigkeitssäule betont. In der vorliegenden Arbeit werden speziell durch Messungen an Lsgg. von H_2SO_4 diese Angaben annähernd experimentell bestätigt. Im Falle der Unabhängigkeit von B von den erwähnten Faktoren bleibt die verdampfte Menge p proportional dem Tensionsabfall $F-f$. Bei Änderung der Gefäßform und Flüssigkeitssäule, bei der diese Proportionalität nicht mehr zutrifft, versucht Vf. den Ausdruck $p = B_1(F-f) + B_2(F-f)^2$ mit Erfolg zu verwerten. B_1 und B_2 zeigen sich bei den Verss. als von der Konzentration der H_2SO_4 nahezu unabhängige Konstanten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 811—14. [13/4.*].) LÖB.

Karl Scheel u. Rudolf Schmidt, *Über das Lichtbrechungsvermögen des Heliums.* Die alten Angaben von Lord RAYLEIGH ($n = 1{,}0000427$) und von RAMSAY und TRAVERS ($n = 1{,}0000362$) widersprechen einander, wohl weil das RAYLEIGHsche Gas unrein war. Die Vff. reinigen das aus Monazitsand gewonnene He durch Überleiten über $PbCrO_4$, Cu und CuO, schließlich über Cocosnußkohle und Platinschwamm, die mit fl. Luft gekühlt sind. Die optische Methode ist der früher angewendeten (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 24; C. **1907**. I. 1480) gleich. Die Dispersion des He ist sehr gering. $n_{0,760}$ ist für das ganze sichtbare Gebiet 1,0000340 mit einer Unsicherheit von 2 Einheiten der letzten Stelle. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 207—10. 15/3. [25/1.] Charlottenburg. Physikalisch-Technische Reichsanstalt.) W. A. ROTH-Greifswald.

Kurt Hermann, *Die Brechung und Dispersion des Heliums.* Der Vf. arbeitet nach der üblichen Interferenzmethode. Die eine Hälfte des Lichtbündels geht durch Luft, die andere durch das zu untersuchende Gas. Die beiden Medien befinden sich in zwei gleich langen, aneinander gekitteten Röhren. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberlampe mit geeigneten Lichtfiltern. Untersucht werden *Luft*, *Wasserstoff* und *Helium*. Für die D-Linie ergeben sich folgende Zahlen: Luft 1,0002940, Wasserstoff 1,0001384, Helium (0,578 μ) 1,000034384. Zwischen n_0 für 0,578 und 0,4359 μ besteht bei He ein Unterschied von nur 0,000000951. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 211—16. 15/3. [26/2.] Halle a. S. Physikalisches Institut.) W. A. ROTH-Greifswald.

André Mayer und **Edouard Salles**, *Über die elektrische Verschiebung anorganischer Kolloide.* Kolloidales *Arsentrisulfid* zeigt in reinem W. die allgemeinen

Eigenschaften der Kataphorese. Jedoch wandert in einem U-Rohr der Meniscus von der Elektrode mit gleicher Ladung, wie sie das Kolloid besitzt, schneller fort, als sich der zweite Meniscus der entgegengesetzt geladenen Elektrode nähert. Nach länger dauerndem Stromdurchgang wird die Flüssigkeitssäule, die das zur Elektrode geführte Kolloid enthält, undurchsichtig, der andere Schenkel des U-Rohres immer klarer. Bei Umkehrung der Stromrichtung werden die Erscheinungen bezüglich der Elektroden die umgekehrten. Vff. stellen die Hypothese auf, daß die Verschiebung der anorganischen Kolloide auf der Adsorption von Ionen durch die kolloidalen Bestandteile beruht. Die Ladung hängt von der Menge des adsorbierten Elektrolyten ab. Bei Anwendung eines reinen anorganischen Kolloids muß zuerst eine Zers. in krystalloide Bestandteile stattfinden, welche die Ionen erzeugen. Die elektrische Verschiebung würde demnach einer Art Zers. des Kolloids und einer Elektrolyse entsprechen. Bezüglich der experimentellen Daten über die Verschiebungsgeschwindigkeiten sei auf das Original verwiesen. (Vgl. auch S. 192.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 826—29. [13/4.*].) LÖB.

G. A. Hemsalech und **C. de Watteville**, *Spektroskopische Untersuchung verschiedenartiger Flammen.* In der vorliegenden Abhandlung beschäftigen sich Vff. mit dem *Spektrum der Wasserstoffflamme*, deren Leuchtkraft sie mittels des früher (S. 592) mitgeteilten Verf. dadurch erhöhen, daß sie das Gas vor der Entzündung über einen Flammenbogen zwischen Eisenelektroden oder besser zwischen Eisen und Bogenlampenkohle streichen lassen. Unter Berücksichtigung der aus dem Metalle und den Verunreinigungen des H herrührenden Linien erhalten sie ein dem Spektrum des Sternes α Cygni und des Sirius in mancher Beziehung ähnliches Spektrum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 748—51. [6/4.*].) LÖB.

Eduard Riecke, *Über eine räumliche Darstellung der Serienschwingungen und über die neue, von Bergmann entdeckte Serie des Kaliums* (cf. RUNGE, S. 708). Es werden Formeln für die Serien des Kaliums aufgestellt. (Physikal. Ztschr. **9**. 241—43. 15/4. [14/3.].) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Ritz, *Über die Spektren der Alkalien. Bemerkungen zu der Arbeit von C. Runge* (cf. S. 708). Die neuen im Rot und Ultrarot verlaufenden Serien von K, Rb, Cs stehen nach RUNGE zur ersten Nebenserie in derselben Beziehung wie die Hauptserie zur zweiten Nebenserie. Danach sollten die Differenzen der Schwingungszahlen der Paare der neuen Serie mit wachsender Ordnungszahl enger zusammenrücken. Manche der Cs-Linien sind schon 1904 von SAUNDERS beobachtet. Aus seinen und BERGMANNS Daten ergibt sich nun aber die strenge Konstanz der Differenzen der Schwingungszahlen. Die Serie ist also eine Nebenserie, nicht eine Hauptserie, wie RUNGE aus seinen nur angenäherten Rechnungen folgerte. Die neuen Serien rücken mit wachsendem At.-Gew. nach kleineren Wellenlängen. Wahrscheinlich handelt es sich um erste Nebenserien, der hypothetischen Wasserstoffserie von RYDBERG entsprechend. (Physikal. Ztschr. **9**. 244 bis 245. 15/4. [5/3.] Zürich.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Levin u. **R. Ruer**, *Über die Einwirkung von Kaliumsalzen auf die photographische Platte.* Die Tatsache, daß die natürliche Aktivität des Pb nicht für alle Sorten gleich ist, ja daß sich bei einigen alten Pb-Proben keine eigene Aktivität nachweisen läßt, ist mit der Annahme einer individuellen Aktivität des Pb kaum zu vereinigen. Nach WOOD und CAMPBELL besitzen käufliche K-Salze pro g K die gleiche Aktivität, das Verhältnis ist also dem Pb analog. Die Vff. prüfen diese Ansicht mit möglichst verschiedenen K-Präparaten nach. Sie untersuchen K-Salze

aus Melasseschlempe, aus Wollschweißpottasche, wobei die Wolle meist außereuropäischen Ursprungs ist, Staßfurter K-Salz und aus diesen Präparaten durch Umkrystallisieren hergestellte reinere Proben. Die Expositionszeit, wobei zwischen Salz und Silberschicht nur eine Lage schwarzes Papier und eine Schicht Seidenpapier liegt, beträgt 190 Tage. Sämtliche K-Salze wirken auf die Platte, und zwar alle in der gleichen Stärke. Als Kontrollsubstanzen werden käufliches Natriumsulfat (inaktiv), KAHLBAUMsches Bleioxydhydrat (ganz schwache Wrkg. beim Verstärken der Platte) und gewöhnliches metallisches Pb unbekannter Herkunft (ebenso aktiv wie die K-Salze) benutzt. Schwarzes Uranoxyd wirkt in etwa 5 Stunden ebenso auf die Platte wie die K-Salze und das Pb in 190 Tagen, so daß die Intensitäten der Strahlungen sich wie etwa 1000 : 1 verhalten. Da das Bleioxydhydrat fast wirkungslos ist, ist die relativ starke Wrkg. des metallischen *Bleies* nur zu einem geringen Betrage auf eine individuelle Radioaktivität des Pb zurückzuführen. (Physikal. Ztschr. **9**. 248—50. 15/4. [14/3.] Göttingen. Inst. für physikal. Chemie.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Paul Nordmeyer, *Die spezifische Wärme einiger Elemente und Salze zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und Zimmertemperatur.* (cf. Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 175; C. **1907**. II. 10.) Das Gewicht der nach der Einführung der Substanz verdampften fl. Luft wird bestimmt. Zunächst werden die von NORDMEYER und BERNOUILLI bestimmten Werte kontrolliert, dann einige neue bestimmt: *Natrium* 0,252, *Magnesium* 0,222, *Calcium* 0,156, *Eisen* 0,097, *Molybdän* 0,062, *Thallium* 0,038, *Gold* 0,033, *Aluminium* 0,182, *Phosphor*, gelb, 0,178, *Kalium* 0,169, *Kaliumbromid* 0,102. Die Resultate fremder Bestst. werden daneben aufgeführt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 202—6. 15/3. [21/2.*] Aachen. Phys. Inst. der Techn. Hochschule.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Jean Becquerel, *Über eine Erscheinung im Funkenspektrum des Yttriums, die positiven Elektronen zugeschrieben werden muß.* Das Verhalten der Absorptionsbanden von Krystallen und Lsgg. seltener Erden im magnetischen Felde hat die Existenz freier positiver Elektronen in ihnen wahrscheinlich gemacht (S. 1600), da die beobachtete Bandenverschiebung dem normalen Zeemanphänomen entgegengesetzt ist. Zu ähnlichen Schlüssen waren auch WOOD (S. 925) und DUFOUR bei ihren Unterss. über die Dämpfe von Natrium- und Metallsalzen gekommen (S. 1600). Vf. findet nunmehr, daß auch im *Funkenspektrum* des *Yttriums* neben dem normalen Zeemanphänomen eine Linienverschiebung im entgegengesetzten Sinne zu beobachten ist, die ebenfalls durch die Schwingungen freier positiver Elektronen erklärt werden muß. Bei den übrigen seltenen Erden wurde diese Erscheinung im Spektrum bei hohen Temperaturen nicht beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 683—85. [30/3.*].)
SACKUR.

Otto Hahn, *Zur Nomenklatur der Thoriumverbindungen.* Das langlebige Zwischenprodukt im Thorium („Mesothorium") ist nicht einheitlich (s. nachsteh. Ref.), sondern besteht aus zwei verschiedenen Substanzen, die in genetischem Zusammenhang stehen. Die Nomenklatur muß also geändert werden. Der Vf. schlägt folgende Nomenklatur, die zugleich den Stammbaum darstellt, vor:

Thorium —→ Thorium 1 (Mesothorium 1) —→ Thorium 2 (Mesothorium 2) —→ Thorium 3 (Radiothorium) —→ Thorium X —→ Emanation —→ Thorium A —→ Thorium B —→ Thorium C —→ Inaktives Endprodukt.

(Physikal. Ztschr. **9**. 245. 15/4. [7/3.].)
W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Hahn, *Ein kurzlebiges Zwischenprodukt zwischen Mesothorium und Radio-*

thorium. Zwischen dem Thorium und Radiothorium steht ein Zwischenprodukt (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 1462; C. **1907.** I. 1389), das Mesothorium, mit einer Zerfallsperiode länger als die des Radiothoriums; es sendet β-Strahlen aus. Es hat sich nun gezeigt, daß die Substanz nicht einheitlich ist (s. vorsteh. Ref.), sondern daß das langlebige eigentliche Mesothorium ohne Strahlenabgabe in ein neues, β-Strahlen aussendendes Produkt übergeht, das eine Zerfallsperiode von 6,20 Stdn. besitzt (Mittel von 6 Verss. Max. 6,25, Min. 6,12 Stdn.). Das Thorium 2 kann man von Thorium 1 mittels Ammoniak trennen. Setzt man Zirkon als Niederschlagsmittel zu, so fällt Th 2 (6,20 Stdn.) aus, Th 1 bleibt in Lsg. Dabei fallen natürlich stets schon etwas Radiothorium (Th 3) und weitere Zerfallsprodukte mit. Der Abfall eines reinen, frischen 2-Präparates entspricht genau der Nachbildung von Th 2 aus Th 1; Zerfall- und Erholungskurven geben dieselben Zahlenwerte (s. o.). Th 2 gibt keine α-Strahlen, sondern zerfällt in Radiothorium, das α-Strahlen erzeugt und zugleich in kurzer Zeit 4 α-Strahlenprodukte liefert. Eine für die β-Aktivität unwesentliche Verunreinigung durch Spuren der Zerfallsprodukte des Mesothoriums wird die beim Zerfall des Th 2 auftretende α-Aktivität sehr leicht überdecken. Daher ist es dem Vf. nicht mit Sicherheit gelungen, die B. des Radiothoriums oder Th 3 aus dem Th 2 einwandfrei nachzuweisen. Doch ist die genetische Beziehung Th 1 $\longrightarrow$ Th 2 $\longrightarrow$ Th 3 aus verschiedenen Gründen sehr wahrscheinlich. Folgende Tabelle gibt das wahrscheinliche Resultat kurz wieder:

Th		α-Strahlen
↓		
Th 1 (= Mesothorium 1)	ca. 5,5 Jahre	strahlenlos
↓		
Th 2 (= Mesothorium 2)	6,20 Stunden	β-Strahlen
↓		
Th 3 (= Radiothorium)	2 Jahre	α-Strahlen

etc. (Physikal. Ztschr. **9.** 246—48. 15/4. [7/3.] Berlin. Chem. Institut der Univ.)
W. A. Roth-Greifswald.

Organische Chemie.

J. U. **Nef**, *Über die Ungleichwertigkeit der vier Valenzen des Kohlenstoffs.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **26.** 1549; C. **1905.** I. 337.) Die herrschenden Anschauungen auf dem Gebiete der *organischen Chemie* beruhen auf den drei Annahmen, daß erstens der Kohlenstoff ständig vierwertig ist, daß zweitens die vier Valenzen gleichwertig sind, u. daß drittens die vier Valenzen nach drei Dimensionen verteilt sind und in der Richtung der Achsen eines Tetraeders wirken. Die Annahme, daß die vier Valenzen des C gleichwertig sind, beruht auf der Tatsache, daß die zahlreichen bekannten Monosubstitutionsprodd. des Methans immer nur in einer Modifikation existieren. Diese Tatsache kann auch durch die Annahme erklärt werden, daß immer dasselbe H-Atom des Methans ersetzt wird. Henry (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] **12.** 644; **15.** 333) hat experimentell den Nachweis zu erbringen versucht, daß beim Ersatz eines der 4 H-Atome des Methans a, b, c, d durch COOH oder NO_2 immer dieselbe Essigsäure, bezw. dasselbe Nitromethan entsteht. Dieser Beweis ist nicht überzeugend, weil er auf der ungerechtfertigten Annahme beruht, daß die vier an den C gebundenen Atome oder Radikale an ihrem Platze bleiben. Vf. erörtert sodann das Verhalten der optisch-aktiven α-Brompropionsäuren, der Bromphenylessigsäuren u. der Monobrombernsteinsäuren beim Er-

satz des Halogens durch andere Radikale, u. führt aus, daß die dabei auftretenden Erscheinungen zu der Annahme nötigen, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur ein ständiger Platzwechsel von Radikalen eintritt, und daß die vier Valenzen des C nicht gleichwertig sind, sondern sich paarweise nach Art des Ausdruckes $\pm = C = \mp$ entprechen. Dabei sollen + und — nicht unbedingt positiv und negativ geladene Valenzen bedeuten, sondern nur die Ungleichheit der beiden Arten von Affinitätseinheiten anzeigen. Nach Ansicht des Vf. sind die besondere Leichtigkeit, mit welcher der Kohlenstoff Ketten von großer Komplexität und Stabilität bildet, die Tatsache, daß bei weitem die meisten C-Verbb. nicht ionisierbare Substanzen darstellen, die in der früher (l. c.) erörterten Weise reagieren, sowie die Existenz verschiedener Verbb. mit zweiwertigem C auf die Ungleichwertigkeit der C-Valenzen zurückzuführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 645—59. April.) ALEXANDER.

Arthur Michael und **Harold Hibbert**, *Über die vermeintliche Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und isomerisierender Kraft organischer Lösungsmittel bei Enol-Keton-Desmotropen.* Von BRÜHL und anderen (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **30**. 1; C. **99**. II. 956) wurde ein Zusammenhang zwischen DE. resp. Dissoziationsvermögen u. isomerisierender Fähigkeit eines Lösungsmittels in der Weise angenommen, daß solche mit großer DE. eine schnelle Umlagerung bewirken, solche mit kleiner dagegen nur langsam isomerisierend wirken. DIMROTH (LIEBIGS Ann. **335**. 1 u. **338**. 143; C. **1904**. II. 1227 u. **1905**. I. 1163) fand in der Triazolreihe die entgegengesetzte Beziehung. Vff. haben in vorliegender Arbeit eine viel größere Anzahl organischer Lösungsmittel und solche desmotrope Substanzen, nämlich *Dibenzoylacetylmethan* und *Diacetbernsteinsäureäthylester* angewandt, deren Formen sich leicht und annähernd quantitativ bestimmen lassen, und die als typische Repräsentanten zweier Hauptklassen in der Enol-Keton-Desmotropie gelten können; denn bei der ersten liegen die Energiegehalte beider Formen nahe zusammen, während bei der letzteren das Enolderivat weit reicher an Energie als das Ketoderivat ist. Vff. kommen auf Grund ihres umfangreichen experimentellen Materials zu folgenden Resultaten: 1. „Zwischen Dielektrizitätskonstante, resp. Dissoziationsvermögen, Assoziationsfaktor, Verdampfungswärme, Medialenergie eines organischen Lösungsmittels und der Isomerisierungsgeschwindigkeit in demselben besteht keine einfache Beziehung. 2. Die Geschwindigkeit und die Grenze der Isomerisierung in einem organischen Lösungsmittel sind voneinander unabhängig; auch letztere steht nicht in einem einfachen Verhältnis zu den obigen physikalischen Konstanten. 3. Das Isomerisierungsvermögen eines organischen Lösungsmittels bildet keine konstante Eigenschaft desselben, sondern ist von der chemischen Natur des betreffenden desmotropen Körpers abhängig. Dieses gilt sowohl von der Richtung, indem das gleiche Solvens bald enolisieren, bald ketisieren kann, als auch von dem relativen Werte des Vermögens.“ Diese Sätze verallgemeinern Vff. in der Weise, daß jene Beziehungen im Desmotropiegebiet überhaupt nicht existieren. Dadurch wird die Unhaltbarkeit der von KNORR u. a. vertretenen Auffassung bewiesen, nach der die bei der desmotropen Umwandlung stattfindende Verschiebung der Doppelbindung nur in einem dissoziierten Molekül vor sich gehe, und nach der zwischen Dissoziationsvermögen und Isomerisierungskraft eine einfache Beziehung bestehen müßte; auch wird durch die Resultate die Anschauung (vgl. WALDEN, Ztschr. f. physik. Ch. **43**. 385; C. **1903**. I. 1208) sehr unwahrscheinlich, daß die elektrolytische Dissoziation eine Vorbedingung auch bei solchen Rkk. sei, in welchen an C gebundener H durch ein anderes Atom oder eine Gruppe ersetzt wird. Eine Vorstellung von dem Verlauf der desmotropen Umlagerung in Lösungsmitteln liegt in der Annahme von der B. lockerer Komplexe aus Lösungsmittel und Gelöstem, wobei ein fortwährender

Wechsel zwischen den gebundenen und nicht gebundenen Molekülen des Solvens vor sich geht. Ist die Änderung dieses Komplexes, z. B. der Übergang von Keton + Lösungsmittel in Enol + Lösungsmittel mit Entropiezunahme verbunden, so helfen die Moleküle des Solvens, eine solche Umlagerung zu bewirken. Je nach der Größe der Entropiezunahme, die nach dieser Auffassung durch die sämtlichen, im Verlaufe der Rk. sich verändernden physikalischen und chemischen Kräfte bestimmt ist, kommt eine größere oder geringere Isomerisierung des Desmotropen in Lsg. zustande. Es ist demnach fraglich, ob jemals eine einfache Beziehung zwischen einer einzelnen physikalischen Konstante des Lösungsmittels und seinem Isomerisierungsvermögen ermittelt werden kann.

Versuche mit Dibenzoylacetylmethan. 0,3 g des Ketoderivates wurden bei gewöhnlicher Temperatur in wenig Lösungsmittel gelöst, die Lsg. 3 resp. 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann das Lösungsmittel durch Absaugen im Vakuum abgedunstet, der Rückstand fein gepulvert, mit 10%iger Na_2CO_3-Lsg. (vergl. CLAISEN, LIEBIGS Ann. **291**. 81; C. **96**. I. 1192) 1 Minute lang geschüttelt und das zurückbleibende Ketoderivat getrocknet und gewogen. Aus den aus der Tabelle des Originals zu ersehenden Versuchsresultaten sei erwähnt, daß zwei Solvenzien mit sehr großer DE., resp. Dissoziationsvermögen, nämlich Nitrobenzol (ε = 38,2) und Methylcyanid (ε = 35,8) die geringste Enolisierungsgeschwindigkeit veranlassen, dem Ameisensäureäthylester (ε = 8,2) dagegen die größte zukommt, bei anderen Lösungsmitteln wieder die Enolisierungsgeschwindigkeiten einigermaßen den ε-Werten proportional sind. — Bei einer anderen Versuchsreihe, bei der die Gleichgewichte der Desmotropen in Lösungsmitteln festgestellt werden sollten, wurde von beiden Formen ausgegangen, je 0,3 g in wenig Lösungsmittel gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und nach 5 Wochen in angegebener Weise verarbeitet. Die erhaltenen Zahlen (vgl. Original) zeigen, daß in einer Reihe von Lösungsmitteln sich zwischen Enol- und Ketoform ein Gleichgewichtszustand einstellt, und zwar derselbe, ob von Enol oder Keton ausgegangen wurde, und weiter, daß eine Beziehung zwischen den Mengenverhältnissen im Gleichgewichtszustand und den Konstanten der Lösungsmittel insofern vorhanden ist, als die B. der Enolformen um so mehr begünstigt wird, je kleiner die DE. des Lösungsmittels ist, ein Verhältnis, das dem von DIMROTH (l. c.) in der Triazolreihe gefundenen entgegengesetzt ist. Es ist offenbar im Gegensatz zu BRÜHL (l. c.) anzunehmen, daß in allen untersuchten Lösungsmitteln ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, der bei denen mit kleinem ε-Wert sehr zugunsten der Enolform verschoben ist.

Versuche mit Diacetbernsteinsäureäthylester. Bei demselben handelt es sich in Lsgg. schließlich um ein Gleichgewicht zwischen dem β-Ketoderivat und dem Gemisch der drei (α_1, α_2, α_3)-Enolformen. Zur Ermittlung der Enolisierungsgeschwindigkeit werden 0,2 g des β-Ketoderivats in wenig Lösungsmittel gelöst, u. nach bestimmten Zeiten der durch Verdampfung einiger Tropfen gewonnene Rückstand in A. gelöst und mittels alkoh. Eisenchlorids auf die Ggw. von Enol geprüft. Bei den von KNORR (LIEBIGS Ann. **306**. 357; C. **99**. II. 26) untersuchten Lösungsmitteln bestätigten sich dessen Angaben, nach denen sich die Enolisierungsgeschwindigkeiten nach den Dielektrizitätskonstanten ordnen; aus den mit anderen Lösungsmitteln gewonnenen Resultaten jedoch geht die Unhaltbarkeit der Verallgemeinerung jener Beziehung hervor. — Es wurden weiter sowohl mit dem Enolgemisch als auch mit dem β-Ketoderivat Verss. angestellt, um die bei gewöhnlicher Temperatur in den verschiedenen Lösungsmitteln sich einstellenden Gleichgewichte zu ermitteln. 0,5—0,8 g wurden in wenig Lösungsmittel aufgelöst, nach mehrwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur das Solvens im Vakuumexsiccator unter Absaugen verdunstet, und das Enolgemisch aus dem Rückstand mittels Lg. aus-

gezogen; die dabei sich auflösende Ketonmenge wurde ermittelt und in Rechnung gebracht. Aus den Resultaten ergibt sich, daß mit Abnahme der DE. keine regelmäßige Änderung des Gleichgewichtszustandes stattfindet. Bemerkenswert ist der große Unterschied im Verhalten von Methyl- und Äthylalkohol, von denen der erstere die Enolform, der letztere die Ketoform begünstigt. Auch Chlf. verhält sich insofern anormal, als das Enolisierungsprod. verhältnismäßig viel vom α_3-Enolderivat enthält. Aus einer weiteren Tabelle ergibt sich, daß sich Dibenzoylacetylmethan und Diacetbernsteinsäureäthylester gegen ein und dasselbe Lösungsmittel verschieden verhalten — als einzige Regelmäßigkeit erscheint die Tatsache, daß die prozentuale Enolmenge beim Dibenzoylacetylmethan im allgemeinen größer ist — und daß zwischen Assoziationsfaktor, resp. Verdampfungswärme der Lösungsmittel und ihrem Enolisierungsvermögen keine Beziehung besteht.

Verss. mit *Mesityloxydoxalsäuremethylester* führten zu denselben Resultaten, daß nämlich bei dem Ketoderivat in verschiedenen Lösungsmitteln keine Enolisierung nachweisbar war, wie die Verss., die BRÜHL u. FEDERLIN (l. c. u. LIEBIGS Ann. **356**. 251; C. **1907**. II. 2050) mit anderen Lösungsmitteln angestellt hatten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1080—91. 11/4. [9/3.].) BUSCH.

Peter Klason und **Tor Carlson**, *Über die alkalische Verseifung von Alkylnitraten; ein Beitrag zur Konstitution der Salpetersäure.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **3**. Nr. 7. 1—11. — C. **1907**. II. 2033.) W. A. ROTH-Greifswald.

Marcel Delépine, *Über die Formaldehydlösungen.* Auf die Mitteilungen von AUERBACH u. BARSCHALL (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **22**. 584; **27**. 183; C. **1905**. II. 1081; **1907**. II. 1734) bezugnehmend, stellt Vf. fest, daß mehrere seiner die Formaldehydlsgg. betreffenden Schlußfolgerungen von den genannten Forschern bestätigt worden sind, ohne daß bei der Erörterung der älteren Arbeiten die seinigen erwähnt worden seien. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 411—13. 5/4.) DÜSTERB.

E. E. Blaise u. **M. Maire**, *Synthesen mit Hilfe der β-Chloräthyl- und Vinylketone.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1907**. I. 1488.) Nachzutragen ist folgendes: *Octandion-2,6-methylsäureäthylester-3*, $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$, wenig bewegliche Fl. von schwachem Minzengeruch, Kp_8. 150° unter geringer Zers. Disemicarbazon, $C_{13}H_{24}O_4N_6$, Nadeln aus A., F. 195° unter geringer Zers., wl. selbst in h. A. — *Äthyl-3-Δ_2-cyclohexenonmethylsäure-6-äthylester*, $C_{11}H_{16}O_3$, angenehm minzenartig riechende Fl., Kp_{14}. 150°, wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{19}O_3N_3$, Krystalle aus A., F. 207°. — *Äthyl 3-Δ_2-cyclohexenon*, $C_8H_{12}O = \overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot CO \cdot CH_2}$, durch sechsstündiges Kochen des vorhergehenden Esters mit 25%ig. H_2SO_4, Fl. von durchdringendem, etwas an Minze erinnerndem Geruch, Kp_8. 83°. *Semicarbazon*, $C_9H_{15}ON_3$, Krystalle aus A., F. 240° unter Zers. *Beständiges Oxim*, $C_8H_{13}ON$, durch 8-tägige Einw. von äquimolekularen Mengen Äthylcyclohexenon und Hydroxylaminchlorhydrat in verd.-alkoh. Lsg. und Fällen mit K_2CO_3, Nadeln aus PAe., F. 106°, l. in Ä. Bei der Einw. von 1 Mol. Hydroxylamin in alkal. Lsg. konnte ein unbeständiges Oxim nicht erhalten werden; bei der Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin in h. alkal. Lösung entstand ein Öl, aus dem sich eine krystallinische Verbindung nicht isolieren ließ. — Läßt man auf das Äthylcyclohexenon Organomagnesiumverbindungen ohne besondere Vorsichtsmaßregeln einwirken, so gelangt man direkt zu den *1,3-disubstituierten Dihydrobenzol-KW-stoffen. Diäthyl-1,3-cyclohexadien*, $C_{10}H_{16} = C_2H_5 \cdot \overline{C : CH \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2}$, aus Äthylcyclohexenon u. C_2H_5MgBr, Kp_9. 68°. *Äthyl-3-phenyl-1-cyclohexadien* (*Äthyldihydrodiphenyl*), $C_{14}H_{16} = C_2H_5 \cdot$

$C:CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CH_2\cdot CH_2$, aus Äthylcyclohexenon u. C_6H_5MgBr, Fl. von einem an Diphenyl erinnernden Geruch, Kp_6. 126—128°.

Äthylon-3-octandion-2,6, $C_{10}H_{16}O_3$, etwas gelblich gefärbte Fl., Kp_{16}. 154°, wird durch $FeCl_3$ violettblau gefärbt. *Carbamylpyrazolsemicarbazon*, $C_{12}H_{20}O_2N_6$, aus dem Äthylonoctandion und 3 Mol. Semicarbazid, zers. sich bei 190°, ohne zu schm., fast unl. in A. — *Äthyl-3-äthylon-6-Δ_2-cyclohexenon*, $C_{10}H_{14}O_2$, etwas gelb gefärbte Fl., Kp_{15}. 144°, wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. *Carbamylpyrazol*, $C_{11}H_{15}ON_3$, aus Äthyläthylencyclohexenon u. 2 Mol. Semicarbazid, Krystalle aus A., F. 165° unter Zers. *Dioxim*, $C_{10}H_{16}O_2N_2$, Nadeln aus Essigester, F. 216° unter Zers.

Heptanon-5-säureäthylester-1-methylsäureäthylester-2, $C_{12}H_{20}O_6$, wenig bewegliche Fl. ohne charakteristischen Geruch, Kp_{14}. 166°. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{23}O_5N_3$, Nadeln aus Ä., F. 90°, zl. in h. Ä. — *Heptanon-5-säure-1-methylsäure-2*, $C_8H_{12}O_5$, durch Verseifen des vorhergehenden Esters mit 20%ig. Kalilauge in der Kälte, Krystalle aus Bzl., F. 83°, etwas l. in W., l. in Ä., wl. in k. Bzl. — *γ-Propionylbuttersäure* (*Heptanon-5-säure-1*), $C_7H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, Krystalle aus Ä. + PAe., F. 50°, l. in W. und den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von PAe. *Semicarbazon*, $C_8H_{15}O_3N_3$, Krystalle aus absol. A., F. 196°. *Oxim*, $C_7H_{13}O_3N$, Krystalle aus W., F. 118°. *Methylester*, $C_8H_{14}O_3$, Fl. von wenig hervortretendem Geruch, Kp_{10}. 101—102°. *Äthylester*, $C_9H_{16}O_3$, Kp_{14}. 116°. — *Methyldihydroresorcin*, $C_7H_{10}O_2$, matte Krystalle, F. 210° unter Zers., Mol.-Refr. = 36,535. *Carbamylpyrazol*, $C_8H_{11}ON_3$, Krystalle aus Ameisensäure + absol. A., zers. sich ohne zu schm., fast unl. in A. *Dioxim*, $C_7H_{12}O_2N_2$, Nadeln, F. 220°, wl. in A. und W. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 413—21. 421—27. 5/4. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

Douglas J. Law, *Untersuchungen über Acetylierung*. Vf. prüft die Wrkg. des von CROSS, BEVAN und BRIGGS (Journ. Soc. Dyers and Colour. **23**. 250) vorgeschlagenen *Acetylierungsmittels*, das durch Zusatz von 100 g Essigsäureanhydrid zu einer Lsg. von 30 g $ZnCl_2$ in 100 g Eg. dargestellt wird. — *Cellulose* geht bei gewöhnlicher Temperatur mit 100—200% des Reagenses unter 20—40% betragender Gewichtszunahme langsam in Acetat über; die reagierende Menge des Essigsäureanhydrids erreicht 80% der angewandten Menge. Die Acetate sind beständig gegen direkte Farbstoffe u. unl. in Kupferoxydammoniak. Bei 36-stünd. Erwärmen von Cellulose mit der 5-fachen Menge Reagens erfolgt völlige Lsg. zum Triacetat. Stärke bleibt unter diesen Versuchsbedingungen völlig unverändert. — *Saccharose* reagiert unter Erwärmung; es entsteht das *Octoacetat*, $C_{12}H_{14}O_3(OCOCH_3)_8$; farblos, unl. in k. A. und W., l. in Bzl. und h. A., etwas l. in h. W.; F. unter W. 60—70°, wird durch h. W. hydrolysiert. — *Glucose* geht mit einem Überschuß des Reagenses unter kräftiger Erwärmung in das *Tetraacetat*, $C_6H_8O_2(OCOCH_3)_4$ über; weiße Kryställchen, F. 98°.

Zum Studium der Einw. auf die CHO-Gruppe wurden Benzaldehyd u. Furfurol mit dem Reagens behandelt. *Benzaldehyd* gibt unter lebhafter Rk. das *o-Diacetat*, $C_6H_5CH(OCOCH_3)_2$, F. 43°, Kp. 225—230°. — *Furfurol* gibt bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Erhitzung eine undefinierbare, schwarze, sehr beständige, unl. Substanz; löst man aber den Aldehyd in Eg. und acetyliert unter starker Kühlung, so entsteht wahrscheinlich das *o-Diacetat*, $C_4H_3O\cdot CH(OCOCH_3)_2$; feine, weiße Nadeln (aus A.), F. 45°, Kp. 220°; wird durch überschüssiges Reagens erst bei 90—100° weiter verändert. (Chem.-Ztg. **32**. 365—66. 8/4.) HÖHN.

C. Mannich u. F. Zernik, *Zur Kenntnis des Neuronals* (*Diäthylbromacetamids*). Beim Kochen mit 10%ig. wss. Natronlauge zerfällt Neuronal in der Hauptsache in HBr, *Cyanwasserstoff* und *Diäthylketon:*

$$(C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH_2 + 2NaOH = NaBr + NaCN + C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5,$$

zum geringeren Teil in HBr und Diäthylglykolsäureamid:

$$(C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH_2 + NaOH = NaBr + (C_2H_5)_2C(OH) \cdot CO \cdot NH_2.$$

Semicarbazon des Diäthylketons, $C_6H_{13}ON_3$, F. 139°. — *Diäthylglykolsäureamid* (*Diäthoxalsäureamid*), $C_6H_{13}O_2N$, weiße Blättchen aus Bzl., F. 85—86°, indifferent gegen alkal. $KMnO_4$-Lsg., löst feuchtes HgO in der Wärme. Da dieses Amid gegen Natronlauge beständig ist, so verdankt es seine B. einer besonderen Rk. (s. o.) und entsteht nicht als Zwischenprod. bei der Hauptrk. — Läßt man Na auf Neuronal in Ggw. von Ä. einwirken, so tritt Spaltung in HCN, HBr und *Diäthylcarbinol*, farbloses Öl, Kp. 114—115°, ein:

$$(C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH_2 + 2Na = NaBr + NaCN + (C_2H_5)_2CHOH.$$

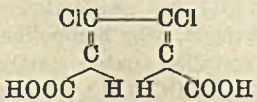
Phenylurethan des Diäthylcarbinols, $C_{12}H_{17}O_2N$, F. 48—49°. — Sd. W. zersetzt das Neuronal in HBr und α-Äthylcrotonsäureamid:

$$(C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH_2 = HBr + CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2.$$

α-Äthylcrotonsäureamid, $C_6H_{11}ON$, weiße Nadeln aus Bzl., F. 99°, ll. in W. und Bzl., sll. in A. und Ä., swl. in PAe., beständig gegen sd. W. und Kalilauge, wird durch längeres Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 allmählich zers. Geht bei der Einw. vom Brom in Chloroformlsg. in *α-Äthyl-α,β-dibrombuttersäureamid*, $C_6H_{11}ONBr_2$ = $CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, weiße Nadeln aus A., F. 128°, sll. in Chlf., ll. in A., kaum löslich in W., über. — Diäthoxalsäureamid, α-Äthylcrotonsäureamid und α-Äthyl-α,β-dibrombuttersäureamid besitzen keinerlei hypnotische Wrkg. (Arch. der Pharm. **246**. 178—86. 8/4. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Ernst Sommerfeldt, *Ein Beispiel für optisches Drehungsvermögen bei nicht enantiomorphen Krystallen: der Mesityloxydoxalsäuremethylester.* Die Verss., größere Krystalle zu erhalten, als die der vorläufigen Mitteilung (Physikal. Ztschr. **7**. 207. 266) zugrunde liegenden, sind nicht befriedigend ausgefallen. Die Kryställchen sind monoklin-hemiedrisch (nur die Basis hat stets eine Gegenfläche), 1,0319 : 1 : 1,1761, β = 91° 54′. Basale Spaltbarkeit. Bezüglich der optischen Eigentümlichkeiten s. das Original u. W. VOIGT (Physikal. Ztschr. **7**. 267). (N. Jahrb. f. Mineral. **1908**. I. 58—62. 21/3. Tübingen.) HAZARD.

Dan Radulescu, *Muconsäurederivate. I. Über die Konstitution der Dichlormuconsäure.* Da der *Dichlormuconsäureester* bei der Einw. von Na-Äthylat ein Dinatriumderivat bildet und bei der Rk. von CANIZZARO — wenn auch nur in geringer Menge — Diacetyl liefert, so kann die *Dichlormuconsäure* nur die Formel COOH·CH : CCl·CCl : CH·COOH besitzen und wegen der Beständigkeit der freien S., des Säurechlorids und -amids nur die nebenstehende anti-S. sein.



Experimenteller Teil. Zur Darst. des *Dichlormuconsäurechlorids* erhitzt man ein Gemisch von trockener Schleimsäure mit 6 Tln. PCl_5 in dem Kolben *A* des unten näher beschriebenen App. auf ca. 80°, destilliert nach beendeter Rk. das $POCl_3$ bei 125—128° ab, löst den Rückstand in 6 Tln. CS_2, filtriert die Lsg. in der unten angegebenen Weise, engt das Filtrat auf etwa $^1/_5$ ein, läßt erkalten und krystallisiert das abgeschiedene Chlorid aus CS_2 bei Abschluß von Feuchtigkeit um. Die aus dem Chlorid durch Zers. mit W. gewonnene freie S. schm. bis 250° nicht und beginnt bei 270° unter teilweiser Zers. zu sublimieren. Die S. löst sich in 20 Tln. Schwefelsäuremono-

hydrat und wird durch W. aus dieser Lsg. nahezu unzersetzt wieder gefällt. Der durch Auflösen des Chlorids in absol. A. gewonnene Äthylester bildet farb-, geruch- und geschmacklose, glänzende Krystalle. Das aus diesem Ester dargestellte *Amid* ist fast unl. in den üblichen Lösungsmitteln und schm. bis 210° nicht.

Der zum Filtrieren von Flüssigkeiten in einem geschlossenen, mit einem indifferenten Gas gefüllten Raume dienende Apparat (Fig. 53) besteht in der Hauptsache aus drei Gefäßen *A*, *B* u. *E* u. einer Verbindungsröhre *v v v*. Die Konstruktion des Apparats ist aus der Figur ohne weiteres ersichtlich. Der Verschluß zwischen dem Kolben *A* und der Röhre *b b c* kann durch eine Schicht Hg oder Glycerin noch gesichert werden. Das in *E* befindliche Filter besteht aus Papier, Asbest oder Glaswolle. Bei *s s* befindet sich ein feines Netz aus vergoldetem Silber oder Platin. Man nimmt die betreffende Rk. in dem Kolben *A* vor, nachdem man ihn aus dem Apparat herausgenommen hat,

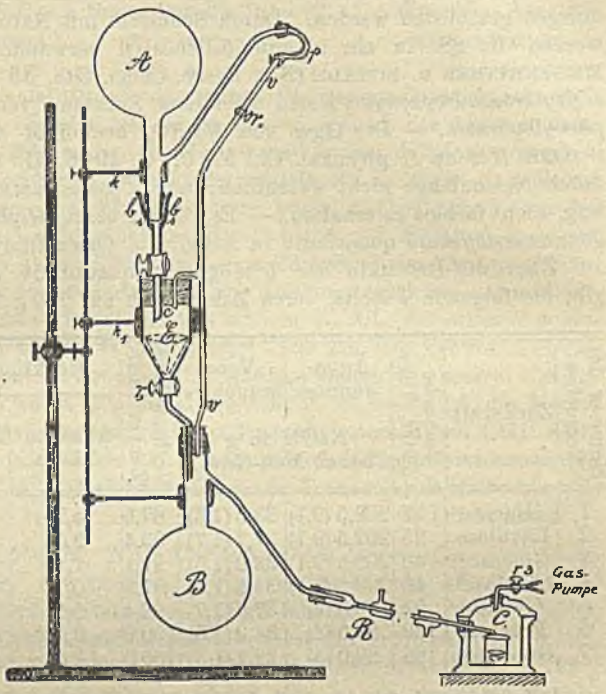


Fig. 53.

dreht den Rest des Apparats *b b E B* (ohne den Kühler *R*) in seinem Scharnier um 180°, befestigt den Kolben *A* wieder, stellt bei *p* durch den Gummischlauch die Verbindung her, schließt die Hähne r_0 und r_1, schraubt k_1 fest und dreht den Apparat wieder in seine erste, durch die Figur wiedergegebene Lage zurück. Nunmehr hängt man den Kühler *R* und die Vorlage *C* wieder an, evakuiert den App. mit Hilfe des Hahnes r_3, füllt ihn auf dem gleichen Wege mit einem indifferenten Gas, schließt r_3, öffnet die übrigen Hähne und läßt den Inhalt von *A* filtrieren. Die Filtration kann auch unter Benutzung der Saugpumpe ausgeführt werden. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti 16. 191—206. Sept.-Dez. [Januar] 1907. Bukarest. Chem. Inst. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Jakob Meisenheimer, *Über das Verhalten der Glucose, Lävulose und Galaktose gegen verdünnte Natronlauge. Glucose* u. *Lävulose* liefern mit *verd. etwa n. Natronlauge* bei Zimmertemperatur nach monatelangem Stehen im Dunkeln die gleichen Prodd., nämlich 50—60% inaktive *Milchsäure*, 0,5—2% *Ameisensäure*, 30—50% eines Gemisches *mehrwertiger Oxysäuren*. Etwa 1% des Zuckers scheint unter B. von A. u. CO_2 zu zerfallen. Es entstehen sicherlich nicht Glykolsäure, Oxalsäure, Glykol, Glycerin u. neben A. keine anderen flüchtigen Verbb. *Galaktose* gibt unter gleichen Bedingungen noch nicht 20% Milchsäure u. etwa 70% des Polyoxysäuregemischs; das übrige Verhalten ist analog. — Das Gemenge von mehrwertigen Oxysäuren

(vergl. NEF, LIEBIGS Ann. **335**. 326; **357**. 215. 294; C. **1904**. II. 1282; **1908**. I. 236; ferner KILIANI, S. 940 u. 1043) besteht den genauen Analysen der Calciumsalze zufolge aus SS. der Zus. $(CH_2O)_x$, wobei x die Werte vier, fünf u. sechs zukommen. Die S. mit 4 Kohlenstoffatomen, vermutlich *α,γ-Dioxybuttersäure*, geht aus wss. Lsg. langsam in Ä. und kann durch diese Eigenschaft teilweise von den übrigen geschieden werden. Durch Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid werden die SS. in ein alkaliunlösliches Öl verwandelt. — Die von BUCHNER, MEISENHEIMER u. SCHADE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4230; C. **1907**. I. 362) für *r-Erythronsäurephenylhydrazid* gehaltene Substanz vom F. 126—128° ist *Acetylphenylhydrazin*. — Die Ggw. von Na_2SO_3 beeinflußt entgegen den Angaben von SCHADE (Ztschr. f. physikal. Ch. **57**. 6; C. **1906**. II. 1774) die Zuckerzersetzung durch Natronlauge nicht wesentlich; auch *Cyankaliumzusatz* vermag alkal. Zuckerlsgg. nicht farblos zu erhalten. — Es gelingt nicht, *Glykol* durch Kochen mit starker *Jodwasserstoffsäure* quantitativ in Äthyljodid überzuführen.

Über die Resultate der 7 möglichst quantitativ durchgeführten Einzelverss. gibt die folgende Tabelle, deren Zahlen sich auf 100 g Zucker beziehen, Auskunft:

Nummer des Versuches	Zuckerart	Versuchsdauer, Tage	Angewandtes NaOH in g (bezw. Mol.-Gew.)	Verbrauchtes NaOH in g (bezw. Mol.-Gew.)	Verbrauchter Zucker in g	Reaktionsprodukte: Ameisensäure	Reaktionsprodukte: Milchsäure	Reaktionsprodukte: Polyoxysäuren	Aufgeklärter Verbrauch an: Zucker	Aufgeklärter Verbrauch an: NaOH
1	Glucose	27	202,5 (9,1)	33,5 (1,5)	87,5	4,2 [1])	31,5	40	74	28,0
2	Lävulose	35	202,5 (9,1)	37,7 (1,7)	95,4	2,0	41,2	42	85	31,0
3	Glucose [2])	40	202,5 (9,1)	33,0 (1,5)	97,1	1,1	41,5	47	89	31,0
4	Lävulose [2])	40	202,5 (9,1)	34,5 (1,6)	97,3	0,7	50,6	46	97	34,5
5	Glucose	91	89,0 (4)	37,6 (1,7)	98,4	0,5	53,0	37	90	33,0
6	Fructose	139	89,0 (4)	34,2 (1,5)	100,0	0,5	54,0	36	90	33,5
7	Galaktose	188	89,0 (4)	29,1 (1,3)	100,0	1,5	17,8	69	89	26,5

[1]) Infolge schlechter analytischer Methode zu hoch bestimmt.
[2]) Unter Zusatz von 140 g $Na_2SO_3 + 7H_2O$ (5 Mol.-Gew.).

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1009—19. 11/4. [18/3.] Berlin. Chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule.) MEISENHEIMER.

Kiliani, *Über die Formeln der Polysaccharide.* Die richtige Formel für ein beliebiges Polysaccharid ist nicht $(C_6H_{10}O_5)_n$, sondern $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$, bezw. $C_{6n}H_{(10n+2)}O_{(5n+1)}$. Mit dieser Formel stimmen die Analysen der wasserfreien Trisaccharide, Raffinose, Melicitose und Mannasaccharid, sowie die vom Vf. bei reinstem Inulin (LIEBIGS Ann. **205**. 155) durchgeführten überein. (Chem.-Ztg. **32**. 366. 8/4. Freiburg i. B.) HÖHN.

A. Reichard, *Die Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke.* Treber, die nach möglichst gründlicher Verzuckerung auch nach dem Kochen mit W. keine Stärkereaktion mehr geben, färben sich wieder blau mit Jod, nachdem sie kurze Zeit mit verd. Natronlauge in der Kälte vorbehandelt sind. Die Stärkereaktion tritt bei derartigen Trebern häufig auch wieder auf, wenn man sie kurze Zeit mit 2%ig. Formalinlsg. kocht. Die Wrkg. beruht in beiden Fällen darauf, daß eingeschlossene Stärketeilchen durch das Reagens gel. werden. Lsgg. von *Formaldehyd* bewirken eine *Erniedrigung der Verkleisterungstemperatur der Stärke.* In gleichen Zeiträumen verkleistert eine 2%ige Formalinlsg. bei 59°, eine 37%ig. schon bei 49° Stärke vollständig; doch tritt bei genügend langer Dauer der Einw. auch schon bei gewöhn-

licher Temperatur völlige Verkleisterung ein (mit 38%ig. Formalinlsg. bei 15—16° in 2 Tagen). Die erhaltenen mit etwas W. verd. Lsgg. färben sich mit Jod rein gelb. Erhitzt man Stärke mit 37%ig. Formalinlsg. kurze Zeit, so erhält man eine Lsg. von anscheinend gleichen Eigenschaften, wie sie SYNIEWSKI (LIEBIGS Ann. **324**. 201; C. **1902**. II. 986) durch tagelanges Stehenlassen von Stärke mit konz. Formalinlsg. erhielt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 161—63. 17/4. München. Betriebslaboratorium der Spatenbrauerei.) MEISENHEIMER.

L. Bouveault und **R. Locquin**, *Synthesen von Cyclopentanderivaten mit Hilfe von Adipinsäuremethylester.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe S. 1169.) Nachzutragen ist folgendes. Die Kondensation des Adipinsäuremethylesters zum *Cyclopentanon-α-carbonsäuremethylester* mittels Na in Ggw. von Toluol verläuft ohne Schwierigkeiten. Zur Erzielung einer guten Ausbeute muß man das Reaktionsprod. mit Essigsäure zersetzen, die ölige Schicht mit Sodalsg. waschen, den größten Teil des Toluols abdestillieren und dem Rückstand den Cyclopentanoncarbonsäureester durch etwas angewärmte 7—8%ige Kalilauge entziehen. Die Alkalisalze des Cyclopentanoncarbonsäuremethylesters sind in W. wl., vor allem das Na-Salz. Das grüne Cu-Salz ist unl. in W., Ä. u. Chlf. Die äth. Lsg. des rohen Cyclopentanoncarbonsäureesters gibt an Sodalsg. eine gewisse Menge von *saurem Adipinsäuremethylester*, $C_7H_{12}O_4$, sirupöse Fl., Kp_{10}. 162°, F. 3°, ab. — Wird die Methylierung der Na-Verb. des Cyclopentanoncarbonsäuremethylesters durch CH_3J nicht in der Kälte ausgeführt, so bildet sich als Nebenprod. *α-Methyladipinsäuremethylester*, $C_9H_{16}O_4$, Kp_{13}. 116—117°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 432—37. 5/4.) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault und **R. Locquin**, *Neue Darstellung von Adipinsäure und Cyclopentanoncarbonsäureäthylester.* Ein bequemer Weg zur Darst. von Adipinsäure ist die Oxydation des *Cyclohexanols* mittels HNO_3. Man läßt in 1620 g sd. reine HNO_3 innerhalb 3 Stunden 300 g Cyclohexanol einfließen, setzt das Erhitzen noch 10 Min. fort und gießt die Fl. in eine Porzellanschale. Beim Erkalten krystallisieren 225 g reine *Adipinsäure* aus. In der Mutterlauge finden sich neben geringen Mengen von Adipinsäure und Oxalsäure nicht unbeträchtliche Mengen von *Glutarsäure* und Bernsteinsäure. — Die Kondensation des Adipinsäureäthylesters zu *Cyclopentanoncarbonsäureäthylester*, Kp_{22}. 113°, Kp_{15}. 108°, erfolgt am besten in Ggw. von Natriumamid; man trägt in ein Gemisch von 200 g Ester u. 500 g trocknem Bzl. 40 g Na-Amid in 2 Portionen ein u. erhitzt das Ganze 3—4 Stunden gelinde am Rückflußkühler. Als Nebenprodd. bilden sich gewisse Mengen von Cyclopentanon und saurem Adipinsäureäthylester. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 437—41. 5/4.) DÜSTERBEHN.

C. Loring Jackson u. **P. W. Carleton**, *Einige Derivate des Tetrachlor-o-benzochinons.* (Forts. von JACKSON und MC LAURIN, Amer. Chem. Journ. **38**. 127; C. **1907**. II. 1160.) Mischt man Lsgg. gleicher Mengen Tetrachlor-o-chinon und Tetrachlorbrenzcatechin in möglichst wenig h. Chlf. und kühlt das Gemisch so schnell als möglich ab, so scheiden sich schwarze Nadeln von *Octochlor-o-chinhydron* aus. Läßt man aber das Gemisch einige Zeitlang stehen, so wird unter Entw. von HCl *Heptachlor-o-chinobrenzcatechinhemiäther* gebildet. Das Chinhydron, aber nicht der Hemiäther, entsteht auch, wenn Bzl. statt Chlf. als Lösungsmittel benutzt wird. — *Hexachlor-o-chinomethylmonohemiacetalbrenzcatechinäther* (F. 198°, vgl. l. c.) kann aus dem Äther $C_6Cl_4O_2 \cdot C_6Cl_2O_2$ durch Kochen mit Methylalkohol und *Hexachlor-o-chinodimethylhemiacetalbrenzcatechinäther*, $C_6Cl_4O_2 \cdot C_6Cl_2(OCH_3OH)_2$ (F. 218°, l. c.), aus demselben Äther durch Einw. von Natriummethylat erhalten werden.

Experimentelles. *Tetrachlor-o-chinobenzochinon* kann vorteilhaft nach der

von JACKSON u. FLINT (S. 822) für die entsprechende Tetrabromverb. angegebenen Methode dargestellt werden. — *Octochlor-o-benzochinhydron*, $C_6Cl_4O_2 \cdot C_6Cl_4O_2H_2$ + $^1/_2$(?) H_2O, glänzende, schwarze Nadeln, die leicht verwittern und dabei dunkelpurpurn werden. Bei 70° werden sie gelb, wahrscheinlich durch B. von Heptachlor-o-chinobrenzcatechinäther. F. 160° unter Rötung, l. in Äthylalkohol, Methylalkohol, Chlf., Bzl., Nitrobzl. unter Zers. Bei der Einw. von Nitrobzl. entsteht eine weiße Verb. (Tetrachlorbrenzcatechin), eine rote Verb. (ein Gemisch von Tetrachlor-o-chinon und rotem Äther $C_6Cl_4O_2 \cdot C_6Cl_2O_2$) und gelber Heptachlor-o-chinobrenzcatechinäther. — *Heptachlor-o-chinobrenzcatechinäther*, $C_6Cl_4(OH)OC_6Cl_3O_2$, gelbe Säulen (aus Chlf.). Geht langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen auf 110 bis 114°, oder bei der Einw. von A. aber in keinem Falle vollständig unter Abspaltung von HCl in den roten Hexachloräther $C_6Cl_4O_2 \cdot C_6Cl_2O_2$, über. — *Hexachlor-o-chinomonomethylacetacetalbrenzcatechinäther*, $C_6Cl_4O_2C_6Cl_2O(OCH_3OC_2H_3O)$, erhält man am besten bei 2-stdg. Erwärmen des Hemiacetals mit Essigsäureanhydrid. Es schm. nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. + Lg. bei 220° (JACKSON und MC LAURIN geben 215° an). — Bei Einw. von Acetophenon auf Tetrachlor-o-chinon entsteht eine gelbe Verb., F. 281° (aus Bzl. + Lg.), unl. in A. Der Reaktionsverlauf ist ein anderer als bei der Einw. von Acetophenon auf Tetrabrom-o-chinon (vgl. JACKSON und RUSSE, Amer. Chem. Journ. **35**. 154; C. **1906**. I. 1009). (Amer. Chem. Journ. **39**. 493—505. April 1908. [16/8. 1907.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

R. Ciusa, *Einwirkung des Nitrobenzols auf die Aldehydophenylhydrazone im Licht. Benzaldehydhydrazon* und *Nitrobenzol* verhalten sich im Licht ebenso wie Benzaldehyd und Nitrobenzol (vgl. CIAMICIAN u. SILBER, Gaz. chim. ital. **36**. II. 172; C. **1906**. II. 1313), d. h. das Nitrobenzol wird reduziert und das Hydrazon oxydiert. Letzteres bindet an die Methingruppe 1 Atom O unter B. von *β-Benzoylphenylhydrazin* nach dem Schema:

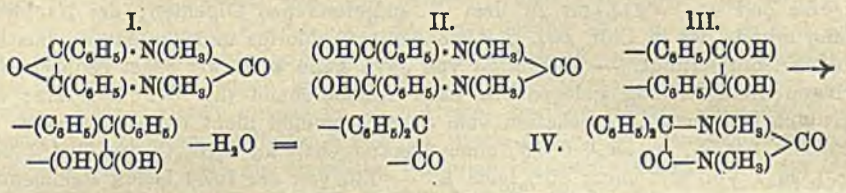
$$C_6H_5CH : NNHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5C(OH) : NNHC_6H_5 \rightleftharpoons C_6H_5CONHNHC_6H_5.$$

Außerdem aber wird ein größerer Teil des Hydrazons zu Aldehyd u. Phenylhydrazin hydrolysiert, die ihrerseits wieder mit Nitrobenzol, bezw. seinen Reduktionsprodd. reagieren. Neben dem β-Benzoylphenylhydrazin als Hauptprod. hat Vf. noch als Rk.-Prodd. nachweisen können: Benzaldehyd, Benzoesäure, Nitrosobenzol, Benzalanilin, Bzl., N und eine nicht näher erkannte basische Substanz. — Im Dunkeln reagieren Nitrobenzol und Benzalphenylhydrazon bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, im sd. Wasserbade nur ganz langsam und in anderer Weise.

Experimenteller Teil. 50 g *Benzalphenylhydrazon* wurden in 250 g reinem Nitrobenzol, Kp. 207°, vom 5. Febr. bis 9. Juli 1907 in Röhren mit Hg-Ventil wegen der N-Entw. dem Sonnenlicht ausgesetzt. Dabei wurde erhalten: a) ein reichlicher Nd. von *β-Benzoylphenylhydrazin*, $C_{13}H_{12}ON_2$, weiße Nadeln (aus A.), F. 168°, beim Erhitzen mit HCl im Einschmelzrohr sich spaltend in Benzoesäure und Phenylhydrazin. b) Durch Dest. der Fl. mit H_2O-Dampf: α) Nitrosobenzol in geringen Mengen, β) Benzol, γ) Benzoesäure, δ) Benzaldehyd, ε) Nitrobenzol u. ζ) aus dem Destillationsrückstand. *Benzalanilin*, $C_{13}H_{11}N$, farblose Schuppen, F. 49°. Nach der Dest. mit H_2O-Dampf hinterblieb ein Öl, aus dem durch Lg. ganz geringe Mengen einer *Verb.* extrahiert wurden, deren Chlorhydrat farblose Nädelchen, F. 191°, bildet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 369—74. 15/3. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

A. Angeli, *Einwirkung der Benzilsäure auf den Dimethylharnstoff*. H. BILTZ (S. 373) hat neuerdings ältere Verss. vom Vf. (Gaz. chim. ital. **19**. 563) über die

Einw. von Benzil auf Harnstoff aufgenommen und auf substituierte Harnstoffe ausgedehnt. Im Falle des *s. Dimethylharnstoffs* erhielt er eine *Verb.*, der er die Formel I. eines Oxyds zuschrieb. Dafür spricht die Beständigkeit der Verb. gegen Oxydationsmittel, ferner der Umstand, daß sie weder mit Phenylhydrazin, noch Hydroxylamin reagiert. Die Verb. entsteht auch durch Wasserabspaltung aus dem Körper der Formel II., einem Glykol. Glykole können aber bekanntlich leicht die Pinakolinumlagerung erfahren, d. h. in dem vorliegenden Fall eine Wanderung der Phenol- u. Hydroxylgruppe nach Schema III. Eine Wasserabspaltung würde dann zu einer Formel IV. für das Kondensationsprod. von Dimethylharnstoff führen, d. h. zu einem Hydantoin. Daß diese Formel IV. die richtigere, ergibt sich daraus, daß



beim langsamen Erhitzen von Dimethylharnstoff mit Benzilsäure, $(C_6H_5)_2C(OH)COOH$, bis auf 210° eben dieselbe Verb. entsteht, die BILTZ aus Benzil erhalten hatte. — Vf. weist darauf hin, daß Pinakolinumlagerungen bei den verschiedensten Rkk. eine weit größere Rolle spielen, als man zumeist anzunehmen pflegt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 311—14. 15/3. Florenz. Chem.-pharmazeut. Lab. des K. Inst. für höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

Heinrich Haensel, *Ätherische Öle. Acaroidharzöl* (im Original, wohl versehentlich, Acroidesöl genannt), in einer Ausbeute von 0,33% aus dem Harze gewonnen, ist rotbraun und wohlriechend, im Geruche an Tolu- und Perubalsam erinnernd; D^{20}. 0,9600, $\alpha_D = \pm 0°$, SZ. 4,7, EZ. 37,5. Das Öl lieferte beim Ausschütteln mit Sodalsg. 1,94% Zimtsäure und beim Ausschütteln mit verd. NaOH 7,6% eines gelblichen, in Bzl. und PAe. unl. Harzes; außerdem enthält es einen Ester der Zimtsäure, sowie im Vorlaufe Styrol. — Ein neuerdings destilliertes *Birkenblätteröl* (Ausbeute 0,04%) war von gelber Farbe und unterschied sich dadurch, sowie durch seine Eigenschaften von früher dargestelltem Öl; es war bei gewöhnlicher Temperatur fest und hatte D^{80}. 0,8683, SZ. 30, EZ. 81. Aus ihm ließ sich ein Paraffin, Blättchen (aus h. A.), F. 49,5—50°, isolieren. — Terpenfreies *Corianderöl* hat D^{15}. 0,8786, $\alpha_D = +9,50°$, EZ. 13,3; in dem bei seiner Darst. abfallenden Terpengemisch war, wie schon bekannt, d-Pinen nachzuweisen. — Neuerdings verarbeitete Cubeben lieferten 11,8% *Cubebenöl* mit D. 0,941 und $\alpha_D = -13,55°$. — *Guajacharzöl.* Guajacharz liefert bei der Dest. mit gespanntem Wasserdampf 0,03% eines dunkelbraunen, aromatisch riechenden, in 96%ig. A. nicht völlig l. Öles, D^{15}. 0,9417, SZ. 77, EZ. 13,8, das beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlsg. einen Silberspiegel gibt. — *Gundermannöl*, aus getrocknetem Kraute in einer Ausbeute von 0,064% gewonnen, riecht sehr durchdringend, aber nicht angenehm, ist dunkelbraun und bei gewöhnlicher Temperatur mit festen Anteilen durchsetzt; D^{21}. 0,9296, SZ. 0, EZ. 111. Es enthält weder Aldehyde, noch Ketone. — *Lorbeerblätteröl.* Ausbeute 2,32%; D. 0,9361, $\alpha_D = -15,95°$. Neben l-Pinen kommt in ihm wahrscheinlich auch Phellandren vor. — *Schöllkrautöl*, aus getrocknetem Kraute in einer Ausbeute von 0,01272% gewonnen, ist braun und von angenehmem Geruche; es erstarrt bei 30° und hat D^{40}. 0,9374. — *Weihrauchöl*, $D^{17,5}$. 0,8810, $\alpha_D = +22,08°$, SZ. 2, EZ. 15,5, enthält einen Alkohol $C_{26}H_{44}O$, *Olibanol*, ein gelbes, zähflüssiges, im Kältegemisch nicht erstarrendes Öl von angenehmem Weihrauchgeruche; Kp_{17}. 205—212°, D^{20}. 0,9570, $\alpha_D = -65,05°$; in der beim Verseifen des

Öles erhaltenen alkal. Fl. ließ sich Ameisensäure nachweisen. (Geschäftsbericht Oktober 1907—März 1908. Pirna a. E.) HELLE.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle.* Für selbst dargestelles *Ayapanaöl* (vgl. C. **1907**. I. 1413) wurden folgende Konstanten ermittelt: D^{15}. 0,9806, $\alpha_D = +2^0\,55'$, SZ. 5,5, EZ. 5,9; die Ausbeute an Öl aus den von Ceylon stammenden Blättern (von Eupatorium triplinerve VAHL) betrug 1,14%. Ein von Mayotte stammendes Öl glich in seinen Eigenschaften (D^{15}. 0,9662, $\alpha_D = +6^0$) dem früher beschriebenen. — Eine aus *Campheröl* erhaltene Fraktion vom Kp_{763}. 175,5—177°, D^{15}. 0,8470, $\alpha_D = +39^0\,46'$ enthielt beträchtliche Mengen von d-Limonen neben dem schon vor längerer Zeit von WALLACH in dem Öl aufgefundenen Dipenten; der Nachweis gelang mittels des in Chlf. zwl. β-Limonennitrosochlorids und des daraus darstellbaren Nitrolpiperidids. — *Citronellöl* von Java kann statt der sonst beobachteten geringen Linksdrehung gelegentlich auch rechtsdrehend (bis $+1^0\,47'$) sein; ein sonst sich in seinen Eigenschaften vom Java-Citronellöl nicht unterscheidendes Öl hatte D^{15}. 0,9058, $\alpha_D = +0^0\,10'$, einen Gesamtgehalt an $C_{10}H_{18}O$ von 79,7% und war l. in 1 Vol. und mehr 80%igem A. — Ein von der Insel Ischia stammendes *Bergamottöl* unterschied sich nicht von gewöhnlichen Messinaer Handelsölen: es war bräunlichgrün, roch kräftig u. hatte D^{15}. 0,8828, $\alpha_D = +13^0$, SZ. 1,8, EZ. 96,4, entsprechend 33,7% Linalylacetat; Abdampfrückstand 5,2%. — Ein aus den Samen von Heracleum giganteum in geringer Menge destilliertes Öl (Ausbeute 2,94%) hatte folgende Konstanten: D^{15}. 0,8738, $\alpha_D = +1^0\,0'$, $n_D^{20} = 1,42402$; SZ. 3,7, EZ. 281,9, nach der Acetylierung 311,8, u. löste sich in 1,2 Vol. u. mehr 80%igem A. — *Kobuschiöl* aus jungen Zweigen u. Blättern (von Magnolia Kobus DC.) hatte D^{15}. 0,9451, $\alpha_D = -1^0\,32'$; SZ. 0,7, EZ. 4,3 und enthielt Citral, Cineol (isoliert mittels der Resorcinverb.), etwa 16% Anethol u. wahrscheinlich auch etwas Methylchavikol. — Das *Öl von Lavandula Stoechas* enthält neben dem schon früher darin aufgefundenen d-Campher auch d-Fenchon. — Ein Muster *Niaouliöl* (von Melaleuca viridiflora Brogn. et Gris.) von Neucaledonien hatte, wohl infolge vervollkommneter Gewinnungsweise, etwas höhere D. als sonst; das Öl war hellcitronengelb, roch kräftig nach Eucalyptol und hatte D^{15}. 0,9284, $\alpha_D = -1^0\,10'$. Es enthielt etwa 40% Cineol.

Sadebaumöl enthält, entgegen einer Vermutung FROMMS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 1292), kein Pinen, so daß sich Verfälschungen dieses Öles mit Terpentinöl durch den Nachweis der Ggw. dieses KW-stoffes konstatieren lassen. — *Schlangenwurzelöl, kanadisches.* Die lufttrockene und nebst den Fasern zerkleinerte Wurzel von Asarum canadense L., der indianischen Ingwerwurzel (wild ginger) liefert in einer Ausbeute von 3,36% ein gelbbraunes, aromatisch riechendes Öl mit D^{15}. 0,9508, $\alpha_D = -22^0\,0'$, $n_D^{20} = 1,48537$, SZ. 3,7, EZ. 115,9, nach der Acetylierung 140,1; l. in 2,7 Vol. und mehr 70%igem A. Das aus den Wurzeln ohne Fasern gewonnene Öl (Ausbeute 3,83%) ist mehr rein gelb gefärbt, hat D^{15}. 0,9516, $\alpha_D = -2^0\,50'$, $n_D^{20} = 1,48508$, SZ. 3,7, EZ. 117,6, nach der Acetylierung 137,2 und löst sich in 2,3 Vol. 70%igem A.; das aus den Fasern der Wurzeln gewonnene Öl (Ausbeute 1,20%) hat dagegen D^{15}. 0,9659, $\alpha_D = -39^0\,40'$, $n_D^{20} = 1,50280$, SZ. 2,2, EZ. 39,2, nach der Acetylierung 110,2, und löst sich nicht in 10 Vol. 70%igem A., wohl aber in 0,9 Vol. und mehr 80%igem A. — Der bei der Rektifikation von amerikanischem *Terpentinöl* hinterbleibende Rückstand liefert beim Fraktionieren Anteile, die reich an β-Pinen sind; besonders sind es diejenigen vom Kp. etwa 164—166°, wie die Oxydation dieser Fraktion mittels alkal. $KMnO_4$-Lsg. zu Nopinsäure beweist.

Vom amerikanischen *Wurmsamenöl* (aus dem Kraute von Chenopodium ambrosioïdes L. var. anthelminticum GRAY) wird verlangt, daß es eine D. von 0,96—0,98

haben und sich in 10 Vol. 70%igem A. klar lösen soll; seit einiger Zeit kommen aber im Handel Öle vor, deren D. geringer (etwa 0,93—0,95) ist, u. die sich dementsprechend nur in 80%igem A. lösen. Wie sich gezeigt hat, sind diese Unterschiede in den Eigenschaften darauf zurückzuführen, daß das Öl bei länger andauernder Dest., zumal wenn das mit Öl beladene Destillationswasser wieder in den Kreislauf zurückkehrt, Veränderungen erleidet; um diese zu vermeiden, ist es ratsam, nur die Samen — das samenfreie Kraut liefert kein Öl — in gequetschtem Zustande zur Dest. zu verwenden, nicht zu stürmisch zu destillieren und das Destillat warm laufen zu lassen, damit hinreichende Scheidung von Öl und W. stattfinden kann. Das Öl ist einer genaueren Unters. unterworfen worden; das dazu verwendete Material war gelb gefärbt, hatte D^{15}. 0,9768, $\alpha_D = -4^0\,29'$, $n_D^{20} = 1{,}47850$, SZ. 0, VZ. 8,4, nach der Acetylierung 280,1 u. löste sich in 4 Vol. 70%igem A. Das acetylierte Öl war schwerer als W. und roch ausgesprochen nach Krauseminze, jedoch scheinen bei der Acetylierung Veränderungen einzutreten. Nachgewiesen wurden im Öl p-Cymol, geringe Mengen eines nicht näher bestimmten Terpens, vielleicht Silvestren, sowie d-Campher; den Hauptbestandteil des Öles macht jedoch ein eigenartig widerlich riechender Körper aus, der bisher nur durch Fraktionieren gereinigt werden konnte. Er hat Kp_{4-5}. 83°, D^{15}. 1,0079, $\alpha_D = -4^0\,14'$, $n_D^{20} = 1{,}47431$ und besitzt die Zus. $C_{10}H_{16}O_2$; er ist seiner Wrkg. wegen *Ascaridol* genannt worden. Gegen Reagenzien, die ihn als Alkohol, Aldehyd, Keton oder Phenol charakterisieren könnten, verhält er sich völlig indifferent, nur mit 50%ig. Resorcinlsg. liefert er eine sehr lose, bei gewöhnlicher Temperatur wohl flüssige Verb.; beim Erhitzen auf 130—150° findet unter Aufkochen explosionsartige Zers. unter Steigerung der Temperatur bis auf 250° statt, zuweilen sogar unter Entzündung. Es scheint so, als ob bei 150° eine Umlagerung der Verb. stattfindet — das durch Dest. im Vakuum gereinigte, scheinbar einheitliche Umlagerungsprod., Kp_{4-5}. 98,5—99,5°, D^{15}. 1,0266, $\alpha_D = \pm 0^0$, $n_D^{20} = 1{,}46545$, hatte noch annähernd gleiche Zus. wie vorher — und daß infolge dieser Zers. unter Abspaltung von Äthan oder Propan erfolgt. Mit konz. Ameisensäure reagiert Ascaridol sehr heftig unter B. von Cymol, weniger heftig mit alkoh. KOH oder $ZnCl_2$; bei Einw. von Zn-Staub in essigsaurer Lsg. entsteht ebenfalls Cymol u. wahrscheinlich auch Carvenon. Die Oxydation mit 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. liefert ein Säuregemisch, in dem neben Ameisen- und Essigsäure in vorwiegender Menge Isobuttersäure und eine höher sd. flüssige S. $C_{10}H_{16}O_4$, Kp_5. 80—81°, D^{15}. 1,0641, $\alpha_D = \pm 0^0$, $n_D^{20} = 1{,}44388$, enthalten ist; da letztere beim Erhitzen auf 120—130° Methylheptenon liefert, so scheint sie in naher Beziehung zur Cineolsäure zu stehen. Die im Destillationsrückstand des Säuregemisches außerdem noch gefundene Piperonyl- u. Homopiperonylsäure scheinen von etwas Safrol herzurühren, das der verwendeten Fraktion beigemengt war. Das Umlagerungsprod. des Ascaridols spaltet bei längerem Kochen W. ab, es liefert mit Zn-Staub u. Eg., sowie mit Ameisensäure kein Cymol, im letzteren Falle aber ein *Keton* $C_8H_{14}O$, dessen Semicarbazon bei 194—195° schmilzt; die Oxydation des Umlagerungsprod. mit $KMnO_4$, Brom u. NaOH, sowie Bichromat und H_2SO_4 ergab keine charakteristischen Derivate. Normales amerikanisches Öl (D^{15}. 0,9708) enthält 62—65% Ascaridol u. etwa 22% Cymol, leichtes Öl (D^{15}. 0,9426) enthält nur 45—50% des genannten Körpers, dagegen 38% KW-stoffe; ein Öl eigener Dest. enthielt 65—70% des Körpers $C_{10}H_{16}O_2$ und nur etwa 20% Cymol.

Ysopöl aus blühendem, trocknem Kraute hatte D^{15}. 0,9377, $\alpha_D = -22^0\,30'$, SZ. 1,8, EZ. 5,8, nach der Acetylierung 44; l. in etwa 6 Vol. 80%ig. A. unter Paraffinabscheidung. Das aus blühendem, welkem Kraute destillierte Öl besaß D^{15}. 0,9322, $\alpha_D = -22^0\,23'$, SZ. 1,3, EZ. 3,6, nach der Acetylierung 37,3, $n_D^{20} = 1{,}48315$; l. in etwa 8 Vol. 80%igem A. unter Paraffinabscheidung. Das aus verblühtem, stark

welkem Kraut gewonnene Öl hatte D^{15}. 0,9336, $\alpha_D = -20^0\,26'$, $n_D^{20} = 1,48441$, SZ. 1,8, EZ. 3,1 u. löste sich in etwa 7 Vol. 80%ig. A. unter Paraffinabscheidung; dieses letzte Öl erwies sich als *β-Pinen*-haltig, ferner wurden in ihm *l-Pinocamphon* u. mit Hilfe des sauren Phthalates sehr geringe Mengen eines angenehm riechenden Alkohols, Kp. 221—222°, aufgefunden. Die höher sd. Anteile des Öles scheinen aus Verbb. der Sesquiterpenreihe zu bestehen. Das l-Pinocamphon liefert ein schön krystallisierendes *Dibromid*, $C_{10}H_{14}OBr_2$, F. 93—94°, in alkoh. Lsg. wird es zu einem campherartig riechenden Alkohol, F. 67—68°, Kp. 217—218°, reduziert u. bei der Oxydation mit $KMnO_4$ zu der noch unbekannten *l-Pinonsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, Krystalle (aus PAe.), F. 69,5—70,5°, oxydiert, die sich mittels H_2SO_4 in das ebenfalls noch unbekannte linksdrehende *Methoäthylheptanonolid*, F. 46—47°, umlagern läßt.

Als Neuheiten werden beschrieben mehrere aus Mayotte stammende äth. Öle, darunter zwei *Basilicumöle*, von denen das eine eugenolhaltig war, während das andere, von Bas. canum (Ocimum canum Sims.), reichliche Mengen d-Campher enthielt; ferner ein aus Mexiko stammendes *Öl aus den Blättern von Schinus molle*, D^{15}. 0,8583, $\alpha_D = +44^0\,50'$, EZ. 7,2, das im Gegensatz zu dem aus den Früchten gewonnenen hellgelben Öle (D^{15}. 0,8600, $\alpha_D = +42^0\,30'$, EZ. 25,2, nach der Acetylierung 56,5) farblos ist; beide Öle gaben kräftige Phellandrenrk. — *Öl von Buddleia perfoliata.* Aus Blättern und Blüten von Buddleia perfoliata H. B. K. in Mexiko gewonnen; hellgelb, eigentümlich, aber angenehm riechend, D^{15}. 0,8862, $\alpha_D = -25^0$, SZ. 0,6, EZ. 8,1. — *Öl von Vitex agnus castus.* Die Blätter dieser Pflanze liefern 0,48% eines braunen, ysopartig riechenden Öles, D^{15}. 0,9010, $\alpha_D = -7^0\,55'$, SZ. 6,4, EZ. 18,3, nach der Acetylierung 58,4, das Cineol enthält; außerdem scheinen aber auch Sabinen und ein Chinon darin vorzukommen. (Geschäftsbericht April. Miltitz bei Leipzig.) HELLE.

Frank O. Taylor, *Bittermandelöl.* Es ist wohl bekannt, daß das *Bittermandelöl* des Handels reichlich mit Benzaldehyd verschnitten wird, und daß selbst nicht verfälschte Öle oft nicht aus Mandeln, sondern aus Aprikosenkernen gewonnen worden sind. Die Ggw. von HCN, die sich in jedem echten Öle konstatieren läßt, ist keine Gewähr dafür, daß wirklich ein solches vorliegt, denn es sind schon Öle gefunden worden, denen der Gehalt an HCN künstlich beigebracht worden ist. Die von der United States Pharmacopoeia vorgeschriebenen Prüfungen für Bittermandelöl sind so umfassend und so scharf, daß man meinen sollte, ein Öl, welches sie aushält, müßte ein ausgezeichnetes sein; nichtsdestoweniger ist Vf. der Meinung, daß einige von der U. S. Pharm. gestellte Forderungen unrichtig sind, insbesondere die Prüfung auf Benzaldehyd. An der Hand der Ergebnisse der Unters. von 22 Mustern Bittermandelöl erörtert Vf. die D. des Bittermandelöls, seine Löslichkeit in A., den Nachweis gechlorter Verbb. in ihm durch die BEILSTEINsche Probe sowie durch Verbrennung, die qualitative und quantitative Best. von HCN und schließlich die Best. des Gehaltes an Benzaldehyd mittels neutralen Na-Sulfits nach SADTLER, die nach Ansicht des Vf. zu niedrige Werte gibt und verbesserungsbedürftig ist (Amer. Journ. Pharm. **80**. 154—62. April. Lab. von PARKE, DAVIS & Co.) HELLE.

Ernst Schmidt, *Zur Kenntnis der Rhamnoside.* II. Mitteilung. (Vgl. Arch. der Pharm. **242**. 210; C. **1904**. I. 1650.) 1. *Viola-Rutin.* Zur Aufklärung der sich in der Literatur findenden Widersprüche über die Zus. des Violaquercitrins und über die Natur seiner Spaltungsprodd. hat zunächst 1902 D. H. BRAUNS versucht, das Glucosid von neuem aus dem Kraute von Viola tricolor in größerer Menge darzustellen, ohne aber nennenswerte Mengen davon erhalten zu können. Der Gehalt des Krautes an Glucosid scheint mit der Vegetationsperiode stark zu schwanken.

Aus den Blüten von Viola tricolor ließ sich dagegen das *Violaquercitrin* leicht in größerer Menge gewinnen, welches sich bei der durch A. WUNDERLICH (siehe folg. Ref.) ausgeführten Unters. als identisch mit *Rutin*, $C_{27}H_{30}O_{16} \cdot 2H_2O$ erwies. — 2. *Fagopyrum-Rutin.* Das aus der blühenden Pflanze oder den getrockneten Blüten von Fagopyrum esculentum (Buchweizen) gewonnene Rutin ist nach A. WUNDERLICH ebenfalls identisch mit dem typischen Rutin der Gartenraute. — 3. *Cappern-Rutin.* Die kleine Differenz beim Erhitzen des Cappern-Rutins gegenüber dem Rutin der Gartenraute — ersteres erweicht bei 175°, letzteres bei 185° — trat auch in einem neuerdings von A. WUNDERLICH dargestellten, sorgfältig gereinigten und schließlich aus dem Acetat regenerierten Präparat wieder auf.

Bei der Darst. des *Rutins* aus den verschiedenen Pflanzen hat Vf. die Beobachtung gemacht, daß die erste wss. Auskochung, namentlich bei rutinreichen Pflanzen, nur relativ geringe Mengen dieses Glucosids ausschied, während die zweite und dritte Auskochung häufig so viel Rutin lieferte, daß die Auszüge teilweise krystallinisch erstarrten. Hieraus möchte Vf. folgern, daß das Rutin in den Pflanzen zum Teil nicht präexistiert, sondern durch das Kochen mit W. erst als Spaltungsprod. eines noch komplizierter zus. Stoffes, vielleicht eines Tannates, gebildet wird. (Arch. der Pharm. **246**. 214—24. 8/4. Marburg. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Wunderlich, *Über das Viola-Rutin* (*Violaquercitrin*). (Vergl. vorsteh. Ref.) Vf. erbringt den experimentellen Nachweis, daß das Violaquercitrin mit dem typischen Rutin der Gartenraute (WALIASCHKO, Arch. der Pharm. **242**. 225; C. **1904**. I. 1651; BRAUNS, Arch. der Pharm. **242**. 547; C. **1904**. II. 1405) identisch ist. — Außer Rutin enthalten die Blüten von Viola tricolor *Salicylsäure* und einen in W. l., durch Ä. u. Chlf. ausschüttelbaren, sich aber außerordentlich rasch verändernden Farbstoff, einen alkaloidartigen Stoff dagegen höchstens in Spuren. (Arch. der Pharm. **246**. 224—38. 8/4. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

K. Feist, *Die Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß von Emulsin.* Wenn bei der Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß von Emulsin primär nur Glucose und Benzaldehydcyanhydrin gebildet wird, so muß letzteres optisch aktiv sein. Um nun eine Spaltung und Racemisierung des Benzaldehydcyanhydrins zu vermeiden, versetzte Vf. die wss. Amygdalinlsg. mit Emulsin und schüttelte das nach einigen Tagen entstandene Bittermandelöl mit Ä. aus. — Dieses drehte in 5%ig. Chloroformlsg. um 0,4° nach rechts, die aus diesem Benzaldehydcyanhydrin durch Verseifung gewonnene Mandelsäure in 4%ig. wss. Lsg. um 0,5° nach links. Demnach zerfällt das Amygdalin unter dem Einfluß von Emulsin in 2 Mol. Glucose u. 1 Mol. *d-Benzaldehydcyanhydrin.* Dieses erleidet teilweise Racemisierung und teilweise einen Zerfall in HCN und Benzaldehyd. Die Racemisierung ist vollständig, und der Zerfall weitergehend, wenn man das Benzaldehydcyanhydrin mit Wasserdampf destilliert. Das käufliche *Bittermandelöl* ist daher inaktiv, und das frische *Bittermandelwasser* enthält freie HCN, die durch den Benzaldehyd allmählich wieder gebunden wird. — Unter analogen Versuchsbedingungen wird Sambunigrin voraussichtlich die l-, Prulaurasin die r-Form des Benzaldehydcyanhydrins liefern. (Arch. der Pharm. **246**. 206—9. 8/4. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

M. Tswett, *Ist der Phosphor an dem Aufbau der Chlorophylline beteiligt? Bemerkungen zu Stoklasas Chlorolecithinhypothese.* (Vgl. STOKLASA, BEDLIK, JUST, S. 1461.) Alle bisher als „Reinchlorophyll" angesprochenen Präparate bieten keine Gründe für die Annahme ihrer chemischen und optischen Individualität. Der Vf. glaubt, den Unterschied zwischen STOKLASAs u. WILLSTÄTTERs Resultaten aufklären zu können. Bei der Herstellungsart der Rohextrakte WILLSTÄTTERs können Leci-

thane oder Phosphatide ihre Löslichkeit in A. teilweise eingebüßt haben, teilweise präliminär ausgelaugt sein; nach STOKLASAs Methode müssen auch die farblosen Lecithane der Blätter in Lsg. gehen. Außerdem ist der Extrakt, wenn man bei der KRAUSschen Entmischung Bzl., statt, wie üblich, Petroleumbenzin oder PAe. anwendet, mit W. bis auf eine Stärke von 50—60% statt mit 15—20% W. zu verd., und daher werden Lecithane viel leichter in die Benzolphase übergehen können als bei der Benzinentmischung in die Benzinphase. Der Vf. prüfte die Entmischung des *Chlorophylls* im System wss. Alkohol + Benzol mittels seiner chromatographischen Adsorptionsanalyse (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **24**. 316. 384; C. **1906**. II. 892. 1286). Er zerrieb Spinatblätter mit Schmirgel, schöpfte mit A. schnell aus, filtrierte, vermischte die grüne Lsg. mit Bzl. und setzte so lange W. zu, bis nach Durchschütteln die trübe Emulsion sich nicht allzu langsam in die beiden Phasen entmischte. Dann ließ er die alkoh. Phase ab, schüttelte die Benzollsg. noch zweimal mit wss. A. aus, vermischte die Benzollsg. mit viel PAe., schüttelte das Ganze zur Entfernung des A. mit W. aus und unterwarf es der chromatographischen Zerlegung in einer $CaCO_3$-Säule. Es zeigte sich so, daß die grüne Benzolphase außer den beiden Chlorophyllinen Xanthophylle, Carotin und farblose Beimischungen (möglicherweise aus organischen P-Verbb. bestehend) enthielt. Danach ist die Beteiligung des Phosphors am Aufbau der Chlorophylline in einigen Fällen fast sicher ausgeschlossen, in anderen erscheint sie problematisch. Die Verss. sprechen eher zugunsten einer variablen Beimischung von Phosphatiden als für eine variable Zus. der Chlorophylline. — Der Vf. diskutiert dann den Eintritt oder Nichteintritt von Eisen in das Molekül der Chlorophylline. Die Kohlehydratgruppe (WINTERSTEIN, HIESTAND, Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 496 u. **54**. 288; MARCHLEWSKI, Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 180; C. **1906**. I. 1704; II. 259; **1908**. I. 866) gehört wahrscheinlich wie der P nicht den Chlorophyllinen, sondern den begleitenden Phosphatiden an (Protagon?).

In einem Nachtrag erklärt der Vf. zur Arbeit von WILLSTÄTTER und BENZ, S. 1277, daß das „krystallisierbare Chlorophyll" MONTEVERDEs keinen genuinen Farbstoff, sondern augenscheinlich eine Verb. der Chlorophylline α u. β (vgl. TSWETT, Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 137. 388; C. **1907**. I. 1631; II. 1246) mit einem dritten Stoff darstellt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26a**. 214—20. 23/4. [14/3.] Pflanzenphys. Inst. der Univ. Warschau.) BLOCH.

Ch. Déré, *Über die Darstellung und einige Eigenschaften des krystallisierten Schneckenoxyhämatins (Oxyhämocyanins)*. Läßt man Schneckenblut längere Zeit bei 0° durch Kollodium dialysieren gegen häufig erneutes destilliertes W., so zeigt sich nach etwa 16 Tagen ein Bodensatz aus Krystallen und amorpher Substanz. Die Krystalle halten sich in starkem A. unter Zusatz einer Spur Eg. Ferner lassen sich Krystalle erhalten, wenn man 7 Tage lang dialysiertes Blut einem Gleichstrom von etwa 120 Volt und 0,1 Milliamp. aussetzt. Die Ausscheidung findet in der Umgebung der Anode statt, während sich die Fl. an der Kathode entfärbt. Die Krystalle sind l. in schwach essigsaurem W. Die Lsg. zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 784—86. [6/4.*].) LÖB.

E. Itō, *Nitrofarbstoffe aus Fukugiflavin*. Erwärmt man Fukugiflavin mit 20 Tln. H_2SO_4 und versetzt die so erhaltene violette Sulfolsg. unter Kühlung mit 13 Tln. konz. HNO_3, so resultiert ein die tierische Faser in wss. Lsg. lebhaft gelb färbender Nitrofarbstoff, der *Nitrofukugiflavin* genannt werden soll: orangegelbes Pulver von bitterem Geschmack und explosivem Charakter; l. in W. — Löst man Fukugiflavin in 12 Tln. H_2SO_4 und trägt bei 80—100° in 10 Tle. konz. HNO_3 ein, so bildet sich ein ähnlicher Farbstoff, der aber eine grünere Färbung ergibt und

deshalb als *Nitrofukugiflavin G* bezeichnet werden soll. (Journ. of the College of Engineering, Tokyo 4. 53—55. Febr.) HENLE.

Werner von Bolton, *Das Burseracin und seine Wirkungen.* Extrahiert man 100 g gestoßenes Myrrhenharz mit h. A., dampft ein, kocht mit W., filtriert und dampft das Filtrat wiederum ein, so resultieren 1,5—2 g einer harzähnlichen, braunen Substanz, die sich durch Behandlung mit Ä. von anorganischen Verunreinigungen befreien läßt, die Zus. $C_{20}H_{28}O_8$ aufweist u. *Burseracin* genannt werden soll. Die Verb. stellt ein hellbraunes Pulver dar vom F. 78,15°; bei 18° lösen sich 4,5 Tle. in 100 Tln. W.; sie reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Kälte u. zeigt ausgeprägt wundheilende Eigenschaften. Durch Kochen mit H_2O_2 wird sie oxydiert zu *Oxyburseracin:* weißer, zerfließlicher Körper, der zwischen 52 und 100° schmilzt, sehr explosiv ist, radioaktive Erscheinungen aufweist und allem Anschein nach sich als Heilmittel bei Hauterkrankungen verwenden läßt. (Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 211 bis 216. 17/4. Charlottenburg-Nonnendamm. Lab. von SIEMENS & HALSKE.) HENLE.

Ernst Schmidt, *Über Ephedrin und Pseudoephedrin.* Früheren Mitteilungen des Vf. zufolge (Arch. der Pharm. **244.** 239; C. **1906.** II. 131) ist die Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin unter dem Einfluß von HCl keine vollständige, vielmehr tritt bei diesem Umwandlungsprozeß ein Gleichgewichtszustand zwischen dem angewandten Ephedrin und dem gebildeten Pseudoephedrinhydrochlorid ein. Ganz wie dies bei umkehrbaren Rkk. der Fall ist, läßt sich auch, wie diesbezügliche Verss. ergeben haben, das Pseudoephedrin unter den gleichen Bedingungen bis zu einem Gleichgewichtszustande in Ephedrinhydrochlorid umwandeln. — Nach MILLER u. EMDE (Arch. der Pharm. **244.** 241; C. **1906.** II. 1342) zerfallen die durch Methylierung von Ephedrin und Pseudoephedrin gewonnenen quaternären Ammoniumbasen schon beim Destillieren ihrer wss. Lsgg. in Trimethylamin und einen mit dem Zimtalkohol isomeren, ungesättigten *Alkohol*, C_9H_8OH. Diese Alkohole entstehen nun in größerer Menge beim Erhitzen von trockenem Ephedrinhydrochlorid (bezw. Pseudoephedrinhydrochlorid) im Benzoesäureäthylesterdampf (213°), gemäß der Gleichung: $C_9H_{10}(OH)NH \cdot CH_3, HCl = NH_2CH_3 \cdot HCl + C_9H_9OH$. Der gleiche Zerfall läßt sich durch Dest. des Ephedrinhydrochlorids im CO_2-Strom herbeiführen. (Arch. der Pharm. **246.** 210—14. 8/4. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Hermann Matthes und **Heinrich Sander**, *Über Lorbeerfett, insbesondere über die unverseifbaren Bestandteile desselben.* Das zur Unters. benutzte, vom äth. Öl befreite Lorbeerfett zeigte folgende Konstanten: SZ. 9,4, VZ. 200,9, REICHERT-MEISSLsche Zahl 3,2, POLENSKEsche Zahl 2,8, HEHNERsche Zahl nach Abzug des Unverseifbaren 85,8, Jodzahl 82,2—82,43, $n_D^{40} = 1,4643$, AZ. 5,108, scheinbare AZ. 15,33. Die Menge an Unverseifbarem betrug 1%. Dieses Unverseifbare, von verschiedenen Forschern einfach als Harz bezeichnet, besteht, wie die weitere Unters. lehrte, aus Melissylalkohol, einem wahrscheinlich mit Bryonan identischen KW-stoff Lauran, $C_{30}H_{42}$, Phytosterin und einem ungesättigten, gelbbraunen, aromatisch riechenden Öl mit der Jodzahl 191,95. — *Myricylalkohol* (*Melissylalkohol*), $C_{30}H_{62}O$, Nadeln, F. 88°, ll. in Ä. u. Bzl., fast unl. in k. A. u. PAe., l. in den h. Fll. *Acetat*, $C_{32}H_{64}O_2$, Nadeln aus absol. A., F. 75°, *Benzoat*, F. 70°. *Melissinsäure*, $C_{30}H_{60}O_2$, durch Oxydation des Myricylalkohols mittels CrO_3, Nadeln aus absol. A., F. 91°. wl. in k. A. u. Lg., l. in h. A. u. h. Lg., swl. in k. u. h. Ä. $(C_{30}H_{59}O_2)_2Pb$,

gelbliches Pulver, F. 118—119°, l. in sd. Chlf. und Toluol, unl. in Ä. und Lg. $(C_{30}H_{59}O_2)_2Mg$, leichtes, weißes Pulver, sintert bei 150°, schm. bei 160°, unl. in A., Ä. und Lg., l. in h. Chlf., Toluol u. Bzl. $C_{30}H_{59}O_2Ag$, amorphes, weißes Pulver, sintert etwas bei 94°, zers. sich bei 140° unter Schwärzung, etwas l. in sd. A.

Lauran, $C_{23}H_{42}$, Nadeln aus A., F. 69°, sll. in k. PAe. u. Bzl., unl. in k. A., l. in sd. absol. A., addiert kein Brom, verursacht, solange es dem Myricylalkohol in geringer Menge beigemengt ist, ein Gelatinieren der alkoh. Lsg. Ausbeute 0,025%. — *Phytosterin*, $C_{27}H_{44}O + H_2O$, Nadeln, F. 132—133°, *Acetat*, $C_{29}H_{46}O_2$, Nadeln aus PAe., F. 125°, *Acetatdibromid*, $C_{29}H_{46}O_2Br_2$, weiße, amorphe M., F. 130°, zers. sich bei 160°. In einer Tabelle stellen Vff. die Rkk. dieses Phytosterins denjenigen des Kakaofett- und Mutterkornölphytosterins gegenüber. (Arch. der Pharm. **246**. 165—77. 8/4. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

O. A. Oesterle und Ed. Tisza, *Über die Bestandteile der Wurzelrinde von Morinda citrifolia L.* (Vgl. S. 370.) Nach beendigter Abscheidung des Morindins aus dem alkoh. Auszug der Wurzelrinde wurde die Mutterlauge zu einem dicken Extrakt eingedampft und dieses mit W. ausgekocht. Aus dem in W. unl., in Chlf. l. Anteil dieses Extraktes ließen sich ein *Wachs*, $C_{18}H_{28}O$, farblose, fettig anzufühlende, aus kleinen Nadeln bestehende M. aus Holzgeist, F. 124,5°, ll. in Ä., A., Chlf., PAe., Bzl. u. h. Holzgeist, fast unl. in k. Holzgeist, addiert Brom, identisch mit der von PERKIN u. HUMMEL aus der Wurzelrinde von Morinda umbellata isolierten Verb., und ein ebenfalls in der letzteren Wurzelrinde enthaltener *Trioxyanthrachinonmonomethyläther*, $C_{16}H_{12}O_5$, hellcitronengelbe Nadeln aus verd. A. + Aceton, F. 172°, sublimiert in dicken, orangegelben Nadeln, sll. in A., Ä., Chlf. u. Aceton, l. in Alkalien u. konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe; *Acetat*, citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 148°, ll. in Ä., Chlf., Essigester, etwas schwerer in A., Bzl., unl. in PAe., isolieren. — Der in W. und Chlf. unl. Anteil des alkoh. Extraktes lieferte ein *Morindadiol* genanntes Dioxymethylanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_4$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 244°, sublimiert unter teilweiser Zers. in kurzen, roten Nadeln, sll. in A. und Eg., weniger in Essigester u. Toluol, unl. in W., Ä., Chlf. u. Bzl., l. in Alkalien mit orangeroter, in konz. H_2SO_4 mit kirschroter Farbe. — *Acetat*, $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$, hellcitronengelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 229°, sll. in Bzl., Chlf., Eg., etwas schwerer in A., Toluol und PAe., unl. in Ä.

Der in W. l. Anteil des alkoh. Extraktes ließ sich durch Barytwasser teilweise fällen. Die Barytfällung lieferte bei der weiteren Verarbeitung ein *Soranjidiol* genanntes Dioxymethylanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_4$, dunkelrotbraune, kurze Nadeln aus verd. A., F. 276°, sublimieren langsam bei 240°, sll. in Ä., A., Chlf., Bzl., PAe., Eg., etwas schwerer in verd. A. u. W., l. in konz. H_2SO_4 mit kirschroter, allmählich in Blauviolett übergehender Farbe, l. in Alkalien mit blauvioletter Farbe. *Acetat*, $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$, citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 230°, ll. in Chlf., Essigester, Bzl., PAe., kaum l. in A., unl. in Ä. — Aus dem in Barytwasser l. Anteil ließ sich eine auch von PERKIN u. HUMMEL in der Wurzelrinde von Morinda umbellata aufgefundene *Verb.*, $C_{16}H_{10}O_5$, gelbe, nicht sublimierbare Nadeln aus verd. A., F. 210°, sll. in Ä., Chlf., Bzl., schwerer in A. und PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber, in Alkalien mit orangeroter Farbe, und eine den Nigrinen der Aloe, Senna etc. ziemlich ähnliche, in Alkalien aber unl., von den Vff. *Morindanigrin* genannte Substanz isolieren.

In dem Auszug der Wurzelrinde mit wss. SO_2-Lsg. ließ sich Morindin, Chlororubin und eine geringe Menge gelber Substanzen nachweisen. Die nach den Angaben von PERKIN u. HUMMEL ausgeführte Best. der färbenden Bestandteile ergab pro 1000 g Wurzelrinde 138 g Chlororubin, 4,8804 g Morindin, 2,1244 g Morindon, 0,7632 g Gemisch gelber Substanzen. — Die mit wss. SO_2-Lsg. erschöpfte Wurzel-

rinde wurde mit Kalkwasser ausgekocht, ohne daß Körper erhalten wurden, wie sie von PERKIN u. HUMMEL beschrieben worden sind. — Freies Morindon ist in der Wurzelrinde von Morinda citrifolia nicht enthalten. (Arch. der Pharm. **246**. 150—64. 13/3. u. 8/4. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Ch. Bouchard, *Über Beschleunigung und Verzögerung der Blutkoagulation in Capillarröhren.* Fängt man arterielles Blut in einem sehr feinen Capillarröhrchen auf, so tritt an der Spitze der Capillare, welche das zuletzt aufgefangene Blut enthält, die Gerinnung weit schneller als gewöhnlich auf, während der zuerst ausgeflossene Teil des Blutes in dem von der Spitze entfernteren Ende der Capillare länger als gewöhnlich fl. bleibt. Vf. schließt daraus, daß die koagulierenden Ursachen in dem zuerst ausströmenden Bluttropfen weit weniger stark vorhanden sind als in den folgenden Tropfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 730—32. [6/4.*].) LÖB.

M. Piettre, *Galle und Gallenfarbstoffe.* Vf. untersucht spektroskopisch Gallen von Menschen, Rindern, Hunden, Vögeln und Fischen und erklärt die Verschiedenheiten aus den in den einzelnen Fällen wechselnden Verhältnissen der Gallenfarbstoffe. Die Färbung des Gallensekrets scheint biologisch bedeutungsvoll zu sein. Grüne Gallen absorbieren hauptsächlich im Rot, während rötliche im Grün absorbieren. Vgl. im Original die Wiedergabe der einzelnen Spektra. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 786—89. [6/4.*].) LÖB.

Ch. Klecki und **A. Wrzosek**, *Experimentelle Studien über den Durchtritt von Bakterien aus dem Blut in den Harn.* Das Auftreten von ins Blut injizierten Bakterien im Harn ist nach den Verss. der Vff. stets an die Ggw. von Blut gebunden. Dieses entstammt den Wänden des katheterisierten Urethers. Es ist deshalb nicht wahrscheinlich, daß die Bakterien durch die normale Niere mit dem Harn entfernt werden können. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 171—73. [2/3*.] 1908. Krakau. Inst. für allg. u. exper. Pathologie.) ABDERHALDEN.

Ladislaus v. Rohrer, *Die Rolle der partiellen Konzentrationen bei der osmotischen Arbeit der Nieren* (vgl. S. 1720). Zur Berechnung der wahren osmotischen Arbeit, die nötig ist, um aus dem Blute eine Lsg. von der Konzentration des Harns zu erhalten, wird ein schematisches Verfahren angegeben. Man berechnet nach einer angegebenen (cf. Original) Formel die Arbeit, die nötig ist, um in einem gleichmäßigen, langen Zylinder durch Verschieben einer semipermeablen Membran jeden einzelnen Stoff von der Blutkonzentration auf die Harnkonzentration zu bringen. Die Summierung der so erhaltenen Einzelwerte gibt den Betrag der betreffenden osmotischen Arbeit. (Zentralblatt f. Physiol. **22**. 5—6. 4/4. [23/3.] 1908.) ABDERHALDEN.

Wales H. Packard, *Weitere Studien über die Resistenz gegen Sauerstoffmangel.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. S. 871) konnte Vf. nachweisen, daß *Mannose* in derselben Weise wie Maltose, Glucose und Lävulose eine erhöhte Resistenz gegen Sauerstoffmangel herbeiführt. Die Verss. wurden wieder an Fundulus heteroclitis ausgeführt durch Injektion in das Peritoneum. Da Galaktose nicht absorbiert wird, ließ sich die gleiche Wrkg. nicht nachweisen. Leinöl u. Olivenöl zeigen, in den Magen eingeführt, keinerlei Wrkg. auf die Resistenz. Intraperitoneal injiziert, bewirkt Leinöl ein Fallen der Resistenz gegen Sauerstoffmangel. *Alkohol* bewirkt in schwächeren Konzentrationen eine Abnahme der Resistenz, die durch die toxische Wrkg. des A. auf Protoplasma bedingt wird, während eine Konzentration von 40% und mehr letal wirkt. *Acetonlösungen* wirken in allen Konzentrationen von 0,5% an schwächend auf die Resistenz. Eine 5%ige Lsg. wirkt

giftig. Auch *Pilocapin* setzt in Lsgg. von 0,05—0,10% die Resistenz gegen Sauerstoffmangel herab. Schwächere Lsgg. sind wirkungslos, stärkere zeigen Giftwrkg. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **21**. 310—33. 1/4. Woods Hole. Marine Biological Lab. und Biological Department of the Bradley Polytechn. Inst. Peoria. Ill.) BRAHM.

A. J. Carlson u. **J. G. Ryan**, *Glucose im Speichel.* Durch ausgedehnte Verss. konnten Vff. nachweisen, daß der Speichel der Submaxillaris und der Parotis von anästhetischen Katzen Glucose enthält. Letztere ist nicht ein Prod. der Speicheldrüsen, sondern einfach der Zucker des Blutes, der in derselben Weise durch die Drüsen ausgeschieden wird, wie bei Hyperglykämie durch die Nieren. Während der Dauer der Anästhesie steigt der Glucosegehalt des Speichels. Der Parotisspeichel enthält weniger Glucose als der Submaxillarisspeichel. Der durch Reizung des Halssympathikus ausgeschiedene Submaxillarisspeichel enthielt weniger Glucose als der durch Reizung der Chorda tympani sezernierte Submaxillarisspeichel. Eine Erklärung für letztere Erscheinung konnten Vff. nicht auffinden. (Amer. Journ. Physiol. **21**. 301—9. 1/4. Chicago. Univ. Hull Physiolog. Lab.) BRAHM.

Hugh Mc Guigan, *Die direkte Ausnutzung einfacher Zucker durch die Gewebe.* Durch Perfusionsverss. konnte Vf. nachweisen, daß lebende Muskeln eine rasche Oxydation von *Glucose, Lävulose* und *Galaktose* herbeiführen. Maltose wird durch den Muskel direkt fast gar nicht oxydiert. Eine Erhöhung des Zuckergehaltes im Blut bedingt eine erhöhte Oxydation. Reizung der Muskeln während der Durchströmungsverss. bedingt eine Vermehrung der Oxydation. Tote Muskeln zeigen keinerlei Einw. Bei der Perfusion der Leber ließ sich ebenfalls eine Verwertung der einfachen Zucker feststellen. Die glykogenspeichernde Funktion der Leber verliert sich bei Perfusionsverss. leichter als die zuckerspaltende Funktion. Muskeln verhalten sich ähnlich. (Amer. Journ. Physiol. **21**. 334—50. 1/4. St. Louis, Missouri. WASHINGTON Univ. Physiolog. u. Pharmakolog. Lab.) BRAHM.

Hugh Mc Guigan, *Über Glucolyse.* Bei der Nachprüfung der Verss. von COHNHEIM (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 336; **42**. 401; **43**. 547; **47**. 253; C. **1903**. II. 800; **1904**. II. 998; **1905**. I. 754; **1906**. I. 1368) und von G. W. HALL (vgl. S. 1197) konnte Vf. bei Mischungen von Pankreas- und Muskelextrakten und bei Muskelextrakten allein keinerlei glucolytische Wrkg. feststellen. (Amer. Journ. Physiol. **21**. 351—58. 1/4. WASHINGTON Univ. Physiolog. u. Pharmakolog. Lab.) BRAHM.

C. Fleig, *Physiologische Untersuchung einiger Verbindungen der Ameisensäure (Ameisensäure, Formiate, Formaldehyd).* Für den Hund ist die toxische Dosis von Natriumformiat bei intravenöser Injektion 3 g pro kg Körpergewicht und 4 g per os. Für das Kaninchen ist die Toxicität noch geringer. Kaliumformiat ist wenig giftiger als das Natriumsalz. Während RABUTEAU fand, daß die Formiate im Organismus oxydiert werden und als Dicarbonate im Harn erscheinen, stellten dagegen SCHOTTEN, GRÉHANT, QUINQUAUD, HUCHARD und RIVIÈRE fest, daß sie zum größten Teile im Harn, ohne oxydiert zu werden, ausgeschieden werden. Die Unterss. des Vfs. wiesen jedoch nach, daß die Formiate teils unverändert, teils verändert den Organismus verlassen, und daß sie besonders in der Leber eine Umänderung (Oxydation) erfahren. Die per os gegebenen Formiate zers. sich im Darm unter der Einw. von Mikroorganismen zu CO_2 und H. Hierbei gibt Vf. neue Methoden zur Best. der Ameisensäure in verschiedenen organischen Medien an.

Die Formiate besitzen keine antiseptische Wrkg. — Geringe Mengen von Ameisensäure zerstören die Wirksamkeit der meisten diastatischen Fermente; Pepsin

macht davon eine Ausnahme; die Formiate beeinflussen die Fermente weniger, 10—20% davon wirken nur antifermentativ, ohne das Ferment selbst zu vernichten. — Auf den Chemismus im Darm und die Verdauungsvorgänge überhaupt wirkt die Ameisensäure wie die SS. überhaupt; es kommt bei ihr hier nur eine antiseptische Wrkg. zum Ausdruck. Die Formiate haben in kleinen Dosen keinen Einfluß auf diese Vorgänge, in größeren Mengen vermehren sie die Sekretionen und die Darmperistaltik. Formaldehyd regt die Sekretionen an, besonders die pankreatische und diejenige der Galle, wirkt aber verzögernd auf die chemischen Vorgänge ein.

Ameisensäure und Formaldehyd begünstigen die Absorption von Peptonlsgg. — Einspritzungen von Formiaten rufen manchmal eine leichte Hyperglobulie hervor. Die Alkalität des Blutes wird durch Injektionen von Ameisensäure verringert, dagegen durch Formiate vermehrt. Die Ameisensäure und ihre Salze in genügender Konzentration, besonders das Calciumformiat, verzögern oder verhindern die Blutkoagulation und führen zur B. von Methämoglobin. Formaldehyd vermehrt die Koagulationsfähigkeit des Blutes, macht es lackfarben und bewirkt Methämoglobinbildung.

Die Formiate wirken nicht tonisch auf das Herz; Ameisensäure kann bei intravenöser Injektion eine momentane Steigerung des Blutdruckes hervorbringen. Per os haben die Formiate keine beachtenswerte Einw. auf den Blutdruck. Formaldehyd übt, je nach seiner Menge, eine beschleunigende oder verlangsamende Wrkg. auf das Herz aus, es beeinflußt die Niere; Leber und Gehirn zeigen Veränderungen bezüglich der Blutfüllung. — Die Formiate sind Diuretica. Sie haben keinen Einfluß auf den Tonus des Muskels, die Arbeitsleistung und Ermüdung. (Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Thérap. **17**. 147—230. Montpellier. Physiol. u. klin. Lab. der Mediz. Fakultät; Sep. vom Vf.) PROSKAUER.

J. E. Abelous und **E. Bardier**, *Über die Wirkung des Alkoholextraktes von normalem Menschenharn auf den Blutdruck.* Im normalen menschlichen Urin sind eine oder mehrere organische, in A. l. Substanzen, die, Hunden intravenös injiziert, eine deutliche Erhöhung des Blutdruckes veranlassen. Diese Stoffe sind nicht dialysierbar und werden weder durch Bleiacetat, noch durch Quecksilberchlorid gefällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 775—76. [6/4.*].) LÖB.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Schönfeld u. **W. Hoffmann**, *Welche Temperaturen genügen zur erfolgreichen Pasteurisation von hefereichen (mit Kräusen versetzten) Flaschenbieren? Zugleich ein Beitrag zum Studium der Abtötungstemperaturen für Wachstum, Zymase und Invertase ober- und untergäriger Bierhefen.* Das *Hefewachstum* in mit Kräusen versetzten untergärigen Flaschenbieren wird durch *Pasteurisieren* bei 50°, nach Zugabe von Preßhefe erst bei 56° aufgehoben. Dagegen wird die *Gärfähigkeit* schon bei 45 bis 50° zerstört. Obergärige Hefen verlieren das Gärvermögen bei 45—55°, werden aber erst durch eine Pasteurisationstemperatur nahe bei 60° getötet. Ähnlich verhielt sich eine Weißbierhefe. Zur Vernichtung der *Invertase* war bei allen untersuchten Hefen ein Pasteurisieren bei 60° erforderlich. Eine erfolgreiche Pasteurisation mit hefereichen Flaschenbieren ist demnach in allen Fällen bei 60° zu erzielen, doch können unter gewissen Umständen (bei schnellem Verbrauch, im Winter, bei technisch bakterienfreien Bieren) auch niedrigere Temperaturen, 50—56°, ausreichen. (Wchschr. f. Brauerei **25**. 221—24. 4/4. 229—34. 11/4.) MEISENHEIMER.

H. Strunk, *Über Veränderungen von Rinder- und Schweinefett beim Aus-*

schmelzen. Die Veränderungen, die die Fette bei 133° durch gesteigerte Ausschmelzdauer erleiden, sind unmittelbar nach dem Ausschmelzen durch Geschmack und Geruch noch nicht deutlich wahrnehmbar. Sie geben sich aber durch Veränderungen des Säuregrades, der Jodzahl, Verseifungszahl und der flüchtigen SS. bis zu einem gewissen Grade schon zu erkennen. Deutlicher wird der Einfluß längerer Erhitzung erst bei der Lagerung solcher Fette. Längeres Ausschmelzen hatte beim Rinderfett mehr schädliche Folgen als beim Schweinefett und Speckfett. Das geräucherte Speckfett ist trotz Neigung zu starker Säurebildung der Zers. weniger ausgesetzt als Schweineschmalz und Rinderfett. — Die nur eine Stunde erhitzten Fette haben sich sämtlich besser gehalten als die Fette, die längere Zeit dem Ausschmelzen ausgesetzt gewesen waren. Es folgt daraus, daß die Ausschmelzdauer für Fette möglichst kurz bemessen werden muß, wenn es sich um Prodd. handelt, die längere Lagerung auszuhalten haben. (Veröffentl. aus d. Gebiete d. Militärsanitätswesens **38**. 53—64. Berlin. Hyg.-chem. Lab. d. Kaiser Wilhelmsakad.) PROSKAUER.

H. Strunk, *Untersuchungen über das Schlütersche Vollkornbrot.* Das nach dem Patent von SCHLÜTER (D.R.P. 183191) bereitete Brot wurde chemisch untersucht und zu Ausnutzungsverss. verwendet. Das Brot wird so dargestellt, daß das Feinmehl und die Kleie für sich behandelt werden; aus dem Feinmehl allein wird der Vorteig gemacht und dann erst die durch feuchte Hitze aufgeschlossene, sowie zweckmäßig bei hoher Anfangstemperatur getrocknete, dann fein gemahlene Kleie mit dem Nachmehl zum reifen Vorteig zugesetzt, wonach der Teig fertig bereitet und das Brot gebacken wird. Der Roggen, von dem die Mahlprodd. stammten, gehörte zu den N-ärmeren Sorten. Die Angaben SCHLÜTERs über den Gehalt der aufgeschlossenen Kleie an l. Stoffen wurden durch die Unters. nicht vollkommen bestätigt; wohl aber wurde nachgewiesen, daß bei dem Aufschließungsverf. größere Mengen Maltose gebildet werden, und daß daher die in W. l. Substanz vermehrt wird. Die Behauptung, daß die Aleuronatkügelchen der Kleberzellenschicht durch das Verf. frei werden, ist nur in ganz engen Grenzen berechtigt, nämlich nur insoweit, als die aufgeschlossene Kleie leichter zu feinerem Mehl vermahlen werden kann. Die Cellulose wird durch das Aufschließungsverf. nicht verändert, ebensowenig die Phosphate. Letztere werden aber durch die feinere Vermahlung der Verdauung zugänglicher und deshalb auch besser ausgenutzt.

Der Ausnutzungsverlust war bei dem Genuß des SCHLÜTERschen Brotes nicht wesentlich größer als bei dem Soldatenbrot mit 15% Kleieauszug; die Ausnutzbarkeit der N-Substanz erreichte nicht denselben Grad wie beim jetzigen Soldatenbrot. Dagegen wurde die Resorbierbarkeit der Mineralstoffe, besonders der P_2O_5, durch das Aufschließverf. beträchtlich erhöht. Die Trennung von Feinmehl, Nachmehl und Kleienmehl ermöglicht eine sorgfältigere Führung der Sauerteiggärung; das Verf. ist im allgemeinen als Vervollkommnung anzusehen. (Veröff. aus d. Geb. d. Militärsanitätswes. **38**. 35—52. Berlin. Hygien.-chem. Lab. d. Kais. Wilhelmsakad.) PROSKAUER.

Nic. Petkow, *Eine neue Pfefferfälschung.* (Vgl. S. 1498.) Ganzer schwarzer Pfeffer erwies sich als mit Graphit gefärbt, der mittels einer gummiartigen Substanz auf die Pfefferkörner aufgetragen worden war. Die Menge des Graphits schwankte zwischen 10,3 u. 13,7%, die Asche zwischen 12 u. 12,6%; die Alkalinität dagegen war ziemlich normal, sie lag zwischen 50 und 51. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 133. 15/4. [16/3.] Sofia.) RÜHLE.

G. Devin, *Über Untersuchungen von Citronensäften.* Neben einer Anzahl von Analysen selbstgepreßter Citronensäfte, sowie Citronensäfte des Handels werden Verss. über die Haltbarkeit derselben mitgeteilt. Es ist möglich, einen Citronen-

saft durch Pasteurisieren haltbar zu machen; ein Zusatz von A. ist für diesen Zweck nicht erforderlich. Abgesehen davon, daß der Saft durch Alkoholzusatz verd. wird und geschmacklich leidet, sind so erhebliche Mengen A. notwendig, um das Eintreten einer Nachgärung bei nicht völlig vergorenen Säften zu verhindern, daß dieser Zusatz, zumal für solche Säfte, die in den Tropen Verwendung finden sollen, nicht unbedenklich erscheint. Die Zusätze von Frischerhaltungsmitteln, wie Borsäure, Salicylsäure und Ameisensäure, sind auszuschließen. (Veröffentl. aus d. Gebiete des Militärsanitätswes. **38.** 1—7. Berlin. Hyg.-chem. Lab. d. Kaiser Wilhelmsakad.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

C. Wulff, *Die Sterilisation in der Apotheke.* Vf. behandelt zunächst das Wesen der Sterilisation und die Sterilisationsmethoden im allgemeinen, erörtert dann, was bei der Sterilisation in der Apotheke in Betracht kommt, und legt schließlich dar, welche Sterilisationsregeln im Einzelfalle Anwendung finden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **18.** 152—88. [5/3.*] Buch b. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Blau, *Alcho* (vgl. S. 1413). Alcho ist ein kreidigweißes, geschmackloses, ziemlich feines Pulver, unl. in W., vollständig l. (mit Opalescenz) in verd. Mineralsäuren unter mäßiger CO_2-Entw., zum größeren Teile l. in Ätzalkalien, unl. in organischen Lösungsmitteln. Es ist zusammengesetzt aus H_2O 38,760%, Al_2O_3 41,598%, MgO 2,945%, CaO 2,845%, SO_3 2,805%, CO_2 10,465%. Es ist also kein einheitlicher Körper. (Pharm. Post **41.** 380—81. 24/4.) BLOCH.

Karl Kobert, *Betrachtungen und Versuche über das frühere und das heutige Griserin.* Der Vf. kommt zu folgenden Ergebnissen: Man hat zu unterscheiden zwischen dem früheren, loretinhaltigen Griserin (vgl. CLAUS, Arch. der Pharm. **231.** 704; C. **94.** I. 385) und dem heutigen Griserin. — Im heutigen Griserin ist eine *Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure* enthalten. Die Stellung des Jods im Ring ist unbekannt. Um die Löslichkeit der freien S. zu erhöhen, enthält das heutige Griserin 20% $NaHCO_3$ mechanisch beigemischt. — Die grüne Reaktion mit $FeCl_3$ ist die empfindlichste; man kann die Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure als empfindliches Reagens auf Ferriionen benutzen. — Das Mittel besitzt gewisse bakterienhemmende Eigenschaften, und es ist die Möglichkeit vorhanden, daß das Mittel im Organismus antiseptisch wirkt. Da eine Verankerung im Organismus nicht stattfindet, wird eine antiseptische Wirkung am ehesten an den Applikationsstellen und an der Hauptausscheidungsstelle, d. h. in der Niere u. in den Harnwegen eintreten können. — Eine Abspaltung von Jod durch die Sekrete des tierischen Organismus ist nicht nachgewiesen worden. Das Griserin verdankt also seine bakterienhemmende Eigenschaft wahrscheinlich nicht dem Jod, sondern seiner Konstitution. Dosen von 0,2—0,5 g sind sicher ungiftig. (Therapeutische Rundschau **1908.** 16 Seiten. 28/4. Sep. vom Vf. Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chemie der Univ. Rostock.) BLOCH.

J. Lorenzen, *Vasolimente.* Vf. wendet sich gegen die Ausführungen KUHLS (S. 1572). Besonders hebt er hervor, daß bei der Herst. von Vasolimentum camphoratum und salicylatum ein Erhitzen des Camphers bezüglich der Salicylsäure mit der Ölsäure und dem Spir. Dzondii unzweckmäßig ist, weil Verluste der wirksamen Bestandteile eintreten. Auch bei dem Ichthyolvasoliment darf nach Zusatz des Ichthyols nicht weiter erhitzt werden. Zum Schluß führt Vf. die Vorschriften

des Ergänzungsbuches IV mit einigen Abänderungen an von Vasolimentum liq., jodatum, Jodoformi, Menthol., salicylat. (Pharmaz. Ztg. **53**. 288. 8/4.) HEIDUSCHKA.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Nacken, *Über Langbeinit und Vanthoffit* ($K_2SO_4 \cdot 2\,MgSO_4$ *und* $3\,Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$). Um einen Überblick über das Verhalten der in Betracht kommenden Sulfate zu gewinnen, nahm Vf. die Temperatur-Konzentrationsdiagramme der Systeme $MgSO_4$-K_2SO_4 und $MgSO_4$-Na_2SO_4 in ähnlicher Weise wie bei früheren Unterss. (cf. Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 301. 329; C. **1907**. I. 129. 280) auf.

1. Die einfachen Sulfate. (Cf. N. Jahrb. f. Mineral. **24**. 8 u. 54. [1907.]; Diss. Göttingen 1907.) *Natriumsulfat* und *Kaliumsulfat* sind enantiotrop-dimorph mit den Umwandlungstemperaturen 234° und 595° und den FF. 883° und 1076°. Sie schmelzen ohne merkliche Zers. oder Verdampfung. — *Magnesiumsulfat* zers. sich stark vor dem Schmelzen; bei ca. 1000° entweichen weiße Dämpfe von SO_3. Da das entstehende MgO in der Schmelze nicht merklich l. und die Schmelzwärme bedeutend ist, konnte der F. (1124°) bestimmt werden.

2. Das *System Magnesiumsulfat-Kaliumsulfat.* Die Erstarrungskurve zeigt ein Maximum bei 33,3 Mol.-% K_2SO_4 u. 930°. Die Annahme MEYERHOFFERS (Ztschr. f. Krystallogr. **34**. 374 [1904]), daß Langbeinit einen inkongruenten F. besitzt, bestätigt sich daher nicht. Den gleichen F. (Zeitdauer ca. 5 Min.) zeigte *natürlicher Langbeinit* aus Neu-Staßfurt. Natürlicher und *künstlicher Langbeinit* zeigten das gleiche optische Verhalten (einfache Brechung) und die gleiche D^{25}. (2,829). — Infolge Zers. des $MgSO_4$ änderte sich der F. der Mischung mit höherem $MgSO_4$-Gehalt um 5—10°; die Konzentration wurde analytisch (Best. von K u. H_2SO_4) korrigiert. Eutektikum ($MgSO_4$ + Langbeinit) 884° und 22 Mol.-% K_2SO_4. — α-K_2SO_4 ist im festen Zustand mit $MgSO_4$ (bis zu ca. 6 Mol.-% bei 747°) beschränkt mischbar. Eutektikum (Langbeinit + gesättigter α-K_2SO_4-Mischkrystall) 747° und 62 Mol.-% K_2SO_4. Bei der Langbeinitausscheidung treten Unterkühlungen von 30—35° auf. Unterhalb 747° entmischen sich die α-K_2SO_4-Mischkrystalle. Der Umwandlungspunkt von α- in β-K_2SO_4 wird durch $MgSO_4$ bis auf 576° (gesättigter Mischkrystall 4 Mol.-% $MgSO_4$) herabgedrückt; β-K_2SO_4 bildet keine Mischkrystalle.

3. Das *System Magnesiumsulfat-Natriumsulfat.* Bei den $MgSO_4$-reicheren Schmelzen wurde die Konzentration ebenfalls durch Analyse korrigiert. Das schon von LE CHATELIER (Ann. d. Mines [9] **11**. 207 [1897]) beobachtete Maximum in der Erstarrungskurve entspricht nicht einer Verbindung $Na_2SO_4 \cdot 2\,MgSO_4$, sondern $Na_2SO_4 \cdot 3\,MgSO_4$ (F. 813°; D^{25}. 2,0345; doppelbrechende Körner). Eutektikum ($MgSO_4$ + $Na_2SO_4 \cdot 3\,MgSO_4$) 808° und 23 Mol.-% Na_2SO_4. — α-Na_2SO_4 ist im festen Zustand mit $MgSO_4$ (bis 43 Mol.-% bei 665°) beschränkt mischbar. Eutektikum ($Na_2SO_4 \cdot 3\,MgSO_4$ + gesättigter α-Na_2SO_4-Mischkrystall) 665° und 52 Mol.-% Na_2SO_4. Unterhalb 665° entmischen sich die Mischkrystalle (anfangs unter B. von $Na_2SO_4 \cdot 3\,MgSO_4$, später von Vanthoffit). Bei 490° bildet sich aus $Na_2SO_4 \cdot 3\,MgSO_4$ u. gesättigtem Mischkrystall mit 23 Mol.-% $MgSO_4$ Vanthoffit. *Natürlicher Vanthoffit* aus Neu-Staßfurt zeigte bei 489° ebenfalls eine Änderung in der Doppelbrechung. Der *künstliche Vanthoffit* zeigte die gleiche D^{25}. (2,6955). Der Umwandlungspunkt von α- in β-Na_2SO_4 wird durch $MgSO_4$-Zusatz bis 212° (gesättigter Mischkrystall 3 Mol.-% $MgSO_4$) herabgedrückt; β-Na_2SO_4 bildet keine Mischkrystalle. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1907**. 602—13. 23/11.* 1907. Göttingen. Mineral. Inst.) GROSCHUFF.

F. Cornu, *Mineralogische und minerogenetische Beobachtungen.* 1. *Synthese des Huantajayits.* Frisch gefälltes und gut ausgewaschenes AgCl wurde bei Zimmer-

temperatur in konz., stark ammoniakalische NaCl-Lsg. eingetragen, ohne daß Sättigung an AgCl eintrat. In enghalsigem Kolben im Dunkeln schieden sich zunächst AgCl-Würfel und -Oktaeder ab, dann trübe, weiße, stark glänzende Mischkrystalle von NaCl + AgCl, schließlich reine und wie das natürliche Prod. lichtbeständige, ziemlich stark doppeltbrechende Huantajayitwürfel. Sich ähnlich verhaltende krystallinische MM. wurden leicht auch aus dem Schmelzfluß erhalten. Bei rascher Verdunstung scheiden sich statt des Huantajayits stark doppeltbrechende Steinsalzwürfel aus. — In einer brennenden Halde hat sich um ein Schienenstück eine 1,5 cm dicke Schicht gebildet, die aus *Magnetkies* besteht, wie durch Rkk. sichergestellt wurde. — *Neue Synthese des Covellins.* Reines Malachitpulver färbte sich beim Zusammenbringen mit alter Schwefelammoniumlsg. unter Erwärmung dunkel und wandelte sich in einigen Wochen vollständig in tiefblauschwarzen Covellin um, wie GRETE BECKE durch die Analyse erwies. Sowohl der künstliche wie der natürliche Covellin ist leicht angreifbar und zur Oxydation geneigt.

Beitrag zur Kenntnis des blauen Steinsalzes. Im Anschluß an seine früheren Beobachtungen (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 166; C. **1907**. I. 1145) und im Hinblick auf die Arbeiten von SIEDENTOPF (Physikal. Ztschr. **6**. 855; C. **1906**. I. 388), FOCKE und BRUCKMOSER (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. **25**. 43; C. **1906**. II. 354) und PIESCZEK (Pharmaz. Ztg. **50**. 929; **51**. 700; C. **1905**. II. 1687; **1906**. II. 906) stellte Vf. weitere Verss. und Unterss. an und kommt zu folgenden Resultaten: Die blaue, violette, lavendelblaue und purpurrote Färbung des natürlichen Steinsalzes subsumieren unter die gleiche Kategorie. Die durch Erhitzen in Lithiumdampf erhaltenen farbigen Steinsalz- u. Sylvinpräparate unterscheiden sich nicht von den mit anderen Alkalimetalldämpfen gefärbten. Verschiedene Alkalimetalle erzeugen an demselben Halogenid dieselbe Färbung, u. verschiedene Salze werden vom gleichen Alkalimetall in anderer Weise gefärbt. Das purpurrote Salz von Staßfurt wird beim Erhitzen farblos wie das blaue. Erhitzt man ein durch Alkalimetalldampf braun gefärbtes Salz, bis die nächste Farbenänderung eintritt, und wirft es rasch in k. W., so findet sich die ursprüngliche Farbe wieder ein, bei langsamem Erkalten u. auch bei natürlichen polychromen Salzen ist das nicht der Fall. Tiefblaues Steinsalz hat deutlich violetten Strich. Die natürlichen, sowie die durch Alkalimetalle und subtraktiv durch Kathodenstrahlen gefärbten Salze werden unter orientiertem Druck pleochroitisch, u. zwar um so stärker, je weniger plastisch sie sind. Mit Berlinerblau gefärbtes Salz wird nicht durch Druck pleochroitisch. Mischkrystalle von AgCl und NaCl nehmen in h. Metalldampf braune bis citronengelbe Farbe an und werden durch Druck nicht pleochroitisch. Künstliche Steinsalzpräparate mit Pseudofluorescenz lassen gepreßt eine Verminderung, erhitzt ein Verstärkung dieser Eigenschaft erkennen, ihre Erhitzungsfarben folgen sich anders als bei sonstigen Metalldampfpräparaten. Künstlich gefärbtes braunes Steinsalz wird nach dem Pressen nicht pleochroitisch, nach einiger Zeit aber, sowie durch chemisch wirksame Strahlen blaugrün. Das natürliche blaue Salz und die durch Metalldampf gefärbten Salze zeigen beim Auflösen eine Gasentw. Eine Doppelbrechung am blauen Staßfurter Salz weist darauf hin, daß sich der Farbstoff parallel den Gleitlamellen nach (110), also später, eingelagert hat. Manchmal gibt das natürliche blaue Salz alkal. Rk. wie die künstlichen Präparate. (N. Jahrb. f. Miner. **1908**. I. 22—57. 21/3. Leoben.) HAZARD.

H. W. Nichols, *Neue Konkretionsformen.* Bei Salton (Californien) werden Quarzkörner, meist ohne sich zu berühren, durch Calcit im Verhältnis 30 : 70 verkittet. — Im östlichen Oklahoma finden sich kleine Rosetten, in denen 36,99% *Quarz* u. 8,59% andere Bestandteile durch 54,42% Baryt zusammengehalten werden.

(Field Columbian Museum, Publication **111**; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 539. 24/3. Ref. FORD.) ETZOLD.

Hurmuzescu, *Die Radioaktivität von rumänischem Petroleum.* Vf. hat die Radioaktivität verschiedener rumänischer Petroleumsorten an der Lagerstelle selbst untersucht; mit Hilfe eines Luftgebläses wurde die im Petroleum gelöste Emanation in ein Elektroskop gebracht u. dort die Aktivitätsabnahme bestimmt. Die Abklingungskurve unterschied sich nur wenig von der der Radiumemanation, so daß die Anwesenheit von Radiumemanation im Petroleum als wesentlichster Faktor der Aktivität bewiesen ist. Die Aktivität ist ungefähr von derselben Größenordnung wie bei den Mineralwässern; die leichteren Sorten enthalten im allgemeinen mehr Emanation als die schwereren, doch zeigen sich auch lokale Verschiedenheiten. Schlamm und Salzwasser aus den Petroleumlagern besitzen eine geringere Aktivität als das Petroleum selbst. (Ann. scient. Univ. Jassy **5**. 1—31. März. Physik. Lab. Jassy, Univ.) SACKUR.

E. Ebler, *Über die Radioaktivität und den Arsengehalt der Dürkheimer Mineralquelle.* (Cf. Verh. d. naturhist. u. med. Ver. z. Heidelberg [2] **9**. 87; C. **1907**. II. 629.) Die hohe Aktivität des Sedimentes der Quelle hat, wie bei Baden-Badener Quellen, wo die Verhältnisse ähnlich liegen, seinen Grund in der relativ großen Menge im Quellwasser gel., primär aktiver Salze. Von den in 24 Stunden von der Quelle geförderten 20 kg Sediment sind 2 kg Arsenik!

Die Halbierungskonstante der im W. enthaltenen radioaktiven Emanation ist im Mittel 4,34 Tage, während für Radiumemanation im Mittel 3,8 Tage gefunden sind. Da beim Abscheiden der Erdalkalimetalle aus der Mutterlauge (als Carbonate oder als Sulfate) alle Aktivität im Filtrat bleibt, ist es wahrscheinlich, daß ein aktives Alkalimetall, das erste Glied der Ra-Th-U-Reihe, in der Mutterlauge enthalten ist. Nach Entfernung von Mg, Ca und Sr und Anreicherung der selteneren Alkalimetalle sind die letzten Salzanteile am schwächsten aktiv. Ebenfalls sehr schwach aktiv ist eine von BUNSEN aus der Dürkheimer Mutterlauge dargestellte Probe *Cäsiumalaun*, was überraschend ist. Der Grund liegt darin, daß das betreffende gesuchte Alkalisalz als Chlorid mit Wasserdämpfen merklich flüchtig ist und namentlich beim Verflüchtigen der Ammoniumsalze mit verdampft. Der Unterschied von Ra-Salz und die Analogie mit dem Cs-Salz ist frappant.

Eine größere Menge der Mutterlauge wird in salzsaurer Lsg. mit gespanntem Wasserdampf destilliert. Unmittelbar nach der Dest. ist der Rückstand inaktiv, das Destillat stark aktiv. Später steigt die Aktivität des Rückstandes, ohne indes den ursprünglichen Wert zu erreichen, die Aktivität des Destillates sinkt. Der Gewinn des Destillates ist gleich dem Verlust der Mutterlauge. Beim Elektrolysieren des Destillates mit einer Quecksilberkathode, wird das Quecksilber aktiv u. gibt die Aktivität vollständig an W. oder verd. SS. ab. Das Amalgam reduziert eine konz. Cs-Lsg. Das neue Alkalielement ist also elektropositiver als Cr u. somit das elektropositivste bisher bekannte Metall. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 737—38. 17/4. [19/2.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

E. E. Basch, *Bemerkungen zur Härte und Enthärtung von Wasser.* Vf. bespricht die Vorschläge HUNDESHAGENS (S. 294) im allgemeinen zustimmend. Es empfiehlt sich, an Stelle der deutschen Härtegrade die französischen anzugeben, sowohl im Hinblick auf Einheitlichkeit der Darst. der Ergebnisse als auch auf Ein-

fachheit bei der Berechnung. Die direkte Best. der Carbonathärte durch Titration mit $^1/_{10}$-n. S. nach WARTHA-PFEIFFER (vergl. PFEIFFER, Ztschr. f. angew. Ch. **15.** 193; C. **1902.** I. 895), die bereits von HUNDESHAGEN (Chem.-Ztg. **18.** 505. [1894]) kurz erwähnt worden ist, zeichnet sich durch die Sicherheit und Schnelligkeit ihrer Ausführung vor der indirekten Best. aus. Sind nämlich neben Sulfaten und Carbonaten auch Nitrate vorhanden, so nehmen diese stets an der B. der Härte teil, da die HNO_3 in der Regel nicht an Alkalien, sondern an Erdalkalien gebunden ist, und es wäre somit falsch, nach Best. der gebundenen H_2SO_4 den Rest der Härtebildner als Carbonate zu berechnen. Als Anhang gibt Vf. einige ihm zugegangene weitere Ausführungen HUNDESHAGENs zur Sache an, denen er einige Erwiderungen anschließt. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14.** 124—33. 15/4. [31/3.] Köln.) RÜHLE.

Sherman Leavitt u. **J. A. Le Clerc**, *Bestimmung von Phosphor bei der Aschenanalyse* (vgl. S. 1574). Weitere Verss. der Vff. haben ergeben, daß der Phosphorverlust nicht, wie angenommen wurde, auf eine Verflüchtigung organ. P-Verbb. zurückzuführen ist, sondern daß der P nur in eine durch Ammoniummolybdat nicht fällbare Form übergeführt wird. Auch einstündiges Kochen mit HNO_3 genügt nicht, um allen P nachweisen zu können. Sobald bei hoher Temperatur verascht worden ist, muß der *Phosphorsäuregehalt der Asche* nach der NEUMANNschen Methode (Digerieren mit 5—10 ccm eines Gemisches gleicher Teile konz. H_2SO_4 u. HNO_3) bestimmt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30.** 617—18. April. Washington. Bureau of Chem., Lab. of Vegetable Physiological Chem.) ALEXANDER.

T. George Timby, *Trennung von Kieselsäure und Tonerde in Eisenerzen.* Auf Grund vergleichender Unterss. kommt Vf. zu dem Resultate, daß die von DEAN (Journ. Americ. Chem. Soc. **28.** 882; **29.** 1208; C. **1906.** II. 819; **1907.** II. 1445) angegebenen Veraschungsmethoden für die genaue *Best. von Kieselsäure und Tonerde in Eisenerzen*, nicht allgemein anwendbar sind, wenn die Sodaschmelzmethode als Normalmethode für die Best. von Kieselsäure angesehen wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30.** 614—15. April. Stevenson, Mass.) ALEXANDER.

A. Chwala, *Zur Wertbestimmung des Bariumperoxyds.* Die Wertbest. des BaOH durch Titration des mit Ferricyankalium entstehenden Doppelsalzes $K_6BaFe_2(CN)_{12}$ liefert zu niedrige Werte. Vf. erhielt relativ genaue Werte bei der gasanalytischen Best. des bei der Rk. $BaO_2 + 2K_3Fe(CN)_6 = K_6BaFe_2(CN)_{12} + O_2$ freiwerdenden O nach QUINCKE. Zu gut angenäherten Werten führt auch die direkte Titration des BaO_2 in sehr schwach salzsaurer Lsg. mit $KMnO_4$ (LÖB, Chem.-Ztg. **30.** 1275; C. **1907.** I. 587). Eine exakte Best. ist folgende: Man rührt 0,1 g BaO_2 in einen Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen mit 200 ccm W. auf, läßt 100—150 ccm einer titrierten Ferricyankaliumlsg. [65,9 g $K_3Fe(CN)_6$ im l] aus einer Bürette zufließen und erwärmt nach Ablauf der ersten lebhaften Rk. langsam unter Schütteln auf dem Wasserbad, dann 1—2 Min. zum Sieden. Die etwas abgekühlte Lsg. versetzt man mit ca. 5 ccm HCl (D. 1,15) bis zu deren entschiedenem Vorwalten, dann mit einer gesättigten Lsg. von 1,3—1,5 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, schließlich mit 2—3 g KJ-Krystallen, schüttelt und läßt verschlossen bei 40—45° ca. 90 Min. stehen; dann nimmt man das ausgeschiedene Jod in schwach saurer Lsg. mit Thiosulfat oder in schwach alkal. Lsg. mit arseniger S. auf und titriert mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. zurück. — Für die Praxis ist das rasche Verf. von LÖB vorzuziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. **21.** 589—92. 27/3. [23/1.] Mailand. Lab. d. Stabilimento CARLO ERBA.) HÖHN.

Josef Mayrhofer, *Bestimmung der Magnesia in Magnesiten.* Bei der Fällung nach POZZI-ESCOT (Ann. Chim. analyt. appl. **7.** 126; C. **1902.** I. 1175) ist die Kon-

zentration der Citronensäure u. der Ammoniumsalze zu gering; ferner gewährleistet das Ammoniumchlorid nicht das Ausfallen eines normalen Ammoniummagnesiumphosphats. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Zus. des letzteren, sowie zur Verhinderung des Einschließens anderer Salze und des Ausfallens basischer Fe-Salze eignet sich $(NH_4)_2SO_4$. Die beste Methode zur direkten Mg-Best. ist folgende: Man schließt 5 g des staubfeinen Minerals mit Königswasser auf, entfernt die SiO_2 und füllt zu 1 l auf; 40 ccm (bei Rohmagnesiten) oder 20 ccm (bei gebrannten Magnesiten) dieser Lsg. versetzt man mit 5 ccm konz. H_2SO_4, 100 ccm einer Lsg., die im Liter 100 g Citronensäure und 333 ccm Ammoniak (D. 0,91) enthält, 20 ccm 10%ig. Natriumphosphatlsg. u. 15 ccm konz. NH_3, rührt 5 Minuten ohne Berühren der Wandungen, filtriert nach 2-stdg. Stehen und glüht. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 592—93. 27/3. [30/1.].) HÖHN.

Kinder, *Über den Einfluß der das Eisen begleitenden fremden Metalle auf die Eisentitration nach C. Reinhardt.* (Bericht der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) Von den in den Eisenerzen neben dem Fe in Betracht kommenden Metallen, die beim Lösen der Erze in HCl mit in Lsg. gehen, üben Cu, As, Cr, Ni, Co, Ti u. Pb keinen Einfluß auf die Titration aus, wohl aber Antimon, und zwar ist der Mehrverbrauch an Permanganat der vorhandenen Antimonmenge direkt proportional, wenn das Sb als Trichlorid vorhanden ist; befindet es sich als Pentachlorid in Lsg., so tritt ein Mehrverbrauch an Permanganat erst dann ein, wenn der Überschuß an $SnCl_2$ so groß genommen worden war, daß ein Teil des $SbCl_5$ zu $SbCl_3$ reduziert werden konnte. In den meisten Fällen braucht indes auf Sb keine Rücksicht genommen zu werden, da sein Vorkommen in Eisenerzen sehr beschränkt ist. Ist Arsen in Lsg. vorhanden, so muß die Eisenlsg. vor Ausführung der Titration mit $KClO_3$ oxydiert werden. Bis zu einem Gehalte von 3% Cr als Chromchlorid ist die Reduktion des $FeCl_3$ durch $SnCl_2$ noch scharf zu erkennen; bei höheren Gehalten an Cr, die zu den Seltenheiten gehören, ist das Verschwinden der Gelbfärbung infolge der grünen Farbe des $CrCl_3$ nicht mehr genau zu beobachten. Ist das Cr als Chromsäure vorhanden, so muß auf deren vollständige Reduktion durch $SnCl_2$ geachtet werden. (Stahl u. Eisen **28**. 508—13. 8/4. [23/1.].) RÜHLE.

G. Frerichs, *Die Bestimmung des Eisens im Ferrum reductum.* Vf. hat die von den verschiedenen Arzneibüchern für die Best. des metallischen Fe im Ferrum reductum vorgeschriebenen Methoden — Einw. von $HgCl_2$, Jod oder $CuSO_4$ — nachgeprüft u. gefunden, daß von den 3 Verff. nur das Kupfersulfatverf. geeignet ist, den Gehalt an metallischem Fe wenigstens mit annähernder Genauigkeit zu bestimmen. Die gewichtsanalytische Ausführung dieser Methode, der Vf. vor der maßanalytischen den Vorzug gibt, macht indessen eine doppelte Ausfällung des Fe notwendig. Nach Ansicht des Vfs. genügt jedoch die gewichtsanalytische Best. des Gesamteisens vollständig zur Wertbest. des Ferrum reductum. Behält man die jetzige Forderung von 90% metallischem Fe bei, so würde das Ferrum reductum unter der Annahme, daß bis zu 1% säureunlöslicher Rückstand und außer Fe nur Fe_3O_4 zugegen ist, 96,47% Gesamteisen enthalten, da 9% Fe_3O_4 = 6,4746% Fe sind. Mit der Best. des Fe kann man eine Best. des in HCl unl. Anteils, der 1% nicht übersteigen sollte, verbinden. (Arch. der Pharm. **246**. 190—205. 8/4. Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. Pieraerts, *Nachweis der Lävulose in Gegenwart anderer natürlicher Zuckerarten. Lävulose* reduziert *alkal. Kupferlsgg.* im allgemeinen schneller als die übrigen natürlichen Zuckerarten; auf diese Eigenschaft läßt sich eine Methode zum *Nach-*

weis der freien Lävulose neben anderen Zuckern, insbesondere auch neben Saccharose, Raffinose und Fructosanen gründen, was keines der bisher vorgeschlagenen Verff. mit Sicherheit gestattete. — Zur Unters. wurden 10 Zuckerarten (l-Arabinose, l-Xylose, d-Glucose, d-Mannose, d-Galaktose, Lävulose, Saccharose, Maltose, Lactose, und Raffinose) herangezogen und deren Verhalten für sich und in Gemengen miteinander bei wechselnden Temperaturen (13—16, 30, 35, 40, 45, 50, 60 u. 70°) und Konzentrationen gegen acht verschiedene alkal. Kupferlsgg. geprüft. Besonderer Wert wurde in den Vergleichsverss. auf die Einhaltung genau derselben Bedingungen gelegt. Von den Resultaten sei folgendes angeführt: Eine etwas modifizierte OST-sche Lsg. (15 g Kupfersulfat, 140 g K_2CO_3, 100 g $KHCO_3$ im Liter) gestattet die Erkennung der Lävulose in Ggw. von Pentosen, wenn man 10 ccm des Reagenses mit 1 ccm Zuckerlsg. bei Zimmertemperatur $1^1/_2$ Stde. stehen läßt oder bei Abwesenheit der Pentosen 1 Stde. auf 35° erwärmt. Ist Lävulose vorhanden, so bildet sich ein Nd. von Cu_2O. Noch besser eignet sich eine *Kupferhydroxydlsg.*, welche man durch Schütteln von 6 g $Cu(OH)_2$ mit einer 60—70° warmen Lsg. von 100 g K_2CO_3 und 50 g $KHCO_3$ in etwa 800 ccm W., Filtrieren und Auffüllen zum Liter erhält. Pentosen greifen dieses Reagens nur sehr langsam an, während Lävulose bereits nach 3 Stdn. in der Kälte einen Nd. von Cu_2O hervorruft. — *Kupfer-Glykokolllsg.* (12 g Glykokoll, 6 g $Cu(OH)_2$ und 50 g K_2CO_3 im Liter enthaltend) wird nur von freier Lävulose in der Kälte binnen 12 Stdn. reduziert; keine einzige andere Zuckerart ist imstande, unter den angegebenen Bedingungen eine Reduktion zu bewirken. — Zum Nachweis von Lävulose in Handelsprodd. (Honig, Früchten etc.) mit Hilfe der neuen Methode verfährt man folgendermaßen: 20—25 g Substanz werden in 150—200 ccm W. gelöst; man fällt die Verunreinungen durch tropfenweisen Zusatz von Bleiessig aus, filtriert, entfernt das Blei durch vorsichtiges Hinzufügen einer konz. Na_2SO_4-Lsg. und bestimmt annähernd den Gehalt an reduzierendem Zucker. Schließlich bringt man die Lsg. ungefähr auf einen Gehalt von 5% an reduzierendem Zucker und prüft auf freie Lävulose in der oben angegebenen Weise (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 830—48. März. Universität Löwen.)

MEISENHEIMER.

G. Devin und **H. Strunk**, *Über den Nachweis des Schalenzusatzes in Kakaopräparaten.* Die Unterss. sollten Unterlagen für die Kenntnis der Zus. von Kakaokotyledonen gewinnen, um an der Hand derselben die bisher für den Schalennachweis gemachten Vorschläge nachprüfen zu können. Es wurden deshalb aus den verschiedenen Kakaoproduktionsgebieten charakteristische Typen von Rohkakao analysiert. Vff. fanden den Gehalt an Rohfaser (nach WEENDER) zu 12,7—15,94% in der natürlichen Substanz und 15,53—18,23% in der fettfreien Trockenmasse. Die Kotyledonen enthielten 2,90—3,91%, entsprechend 6,83—7,78% in der fettfreien Trockensubstanz. Mittels der Phloroglucinmethode nach TOLLENS fanden sich in der natürlichen Substanz für Kotyledonen 0,71—1,96%, für Schalen 4,25—7,35%, und in der fettfreien Trockensubstanz 1,45—3,96%, bezw. 4,85—8,00% Pentosane. Ein Samoakakao enthielt in den Schalen u. den Kotyledonen so wenig Pentosane, daß den daraus bereiteten Präparaten 25% Schalen desselben Ursprungs zugesetzt werden können, ohne daß der gleiche Pentosangehalt erreicht wird, der in den Kotyledonen des Caracaskakaos nachgewiesen wurde. Der Unterschied zwischen dem Gehalt der Kakaoschalen und Kotyledonen an den nach FROMHERZ (Ztschr. f. physiol. Ch. **50**. 219; C. **1907**. I. 643) Methylfurfurol liefernden Bestandteilen ist geringer als der an Furfurol liefernden; deshalb kann der Ermittlung der Methylpentosane eine besondere Bedeutung für den Schalennachweis nicht beigemessen werden. — Dagegen ist es möglich, auf Grund des Gehaltes an l. SiO_2, d. h. jener SiO_2, die nach dem Behandeln der Asche mit konz. HCl in Soda l. ist, Schalen-

BIBLIOTEKA GŁ. w Krakowie

zusätze von 10% sicher zu erkennen. (Veröffentl. aus d. Gebiete d. Militärsanitätswes. **38**. 8—19. Berlin. Hyg.-chem. Lab. d. Kaiser Wilhelmsakad.) PROSKAUER.

J. Browiński und S. Dombrowski, *Über eine quantitative Bestimmung des färbenden Grundbestandteils des Harns* (cf. S. 657 u. 1407). Die angegebene Methode beruht auf der Reduzierbarkeit des *Urochroms* durch wss. HJ. Diese ist nach 4—6 Stunden beendet. Das ausgeschiedene u. mit CS_2 extrahierte Jod wird durch Titration mit Natriumhyposulfit bestimmt. 0,1319 g Jod entsprechen 1 g freiem Urochrom. — Wenn die Harnsäure mit NH_4Cl entfernt ist, entspricht die Reduzierbarkeit des Harns ungefähr der des Urochroms. Es wurde mit dieser Methode festgestellt, daß im 24stündigen normalen Harn 0,37—0,69 g Urochrom enthalten ist. Die Urochromabscheidung ist abhängig von der Ernährung, klein bei exklusiver Milchnahrung, größer bei ausschließlicher Fleischkost. Auch bei Typhus abd. steigt der Urochromgehalt des Harns. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 139—41. [2/3.*] 1908. Léopol. biologisch-chem. Lab. d. med. Fakultät d. Univ.) ABDERHALDEN.

Technische Chemie.

Gustav Keppeler, *Studien über den Eisenoxydkontaktprozeß.* Es soll der Eisenoxydkontaktprozeß im Lichte der Gleichgewichtslehre exakt behandelt werden, zugleich mit der Absicht, das Wesen der Eisenoxydkatalyse aufzuklären. I. Wo *Schwefelsäureanhydrid* bei erhöhten Temperaturen entsteht, spielt das Gleichgewicht $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ eine maßgebende Rolle. Unter den von KNIETSCH, BODLÄNDER u. BODENSTEIN gefundenen Gleichgewichtskonstanten stimmen die neueren Daten von KNIETSCH (Intern. Chem. Kongreß 1903) mit den Daten BODENSTEINS (Ztschr. f. Elektrochem. **1905**. 373) gut überein. Die Konstante 0,006 entspricht bei KNIETSCH einer Temperatur von 647°, bei BODENSTEIN von 652°. Eine technisch wichtige Röstgaskonzentration ist die mit 7% SO_2. Nehmen wir als Grenzfall einen Gehalt von 14,5% O_2, so ergäbe ein vollkommener Umsatz dieses Röstgases ein Gas mit 7,33% SO_3, 10,47% O_2 und 82,20% N_2. Je höher aber die Temperatur, umso weniger wird dieser Umsatz erreicht, so daß bei 600°, einer Temperatur, wie sie das Eisenoxydverf. braucht, immer nur 80,5% des angewandtsn SO_2 umgesetzt werden. Damit ergibt sich aber die Notwendigkeit, den Rest des SO_2 in einer „zweiten Stufe" umzusetzen, wobei die Verhältnisse günstiger liegen als in der esten Stufe, weil das Gas eine Sauerstoffanreicherung erfahren hat; auf 1 Mol. SO_2 verschwindet ja nur $^1/_2$ Mol. O_2 bei der SO_3-Bildung. Ein Röstgas, das bei 650° in der ersten Stufe eine Ausbeute von 64,5% lieferte, gab in der zweiten Stufe bei derselben Temperatur noch einmal 63%, also insgesamt 87% Ausbeute. Führte man die zweite Stufe bei 500° durch, so erhöhte sich die Gesamtausbeute auf 98,2%, bei 450° aber sogar auf 99,3%.

Unter gewissen Bedingungen kann nun auch eine Bindung des SO_3 durch *Ferrioxyd* und umgekehrt ein Zerfall des gebildeten Ferrisulfats stattfinden:

$$Fe_2O_3 + 3SO_3 \rightleftharpoons Fe_2(SO_4)_3.$$

Der Zerfall des Salzes ist von der Konzentration des darüber befindlichen SO_3 abhängig; komplizierend kommt aber hinzu, daß auch das SO_3 wieder in SO_2 und O_2 dissoziiert. Aus volumetrischen Messungen wurden die Partialdrucke in reinem Stickstoff ermittelt u. daraus, in guter Übereinstimmung mit Werten BODENSTEINS die Konstante: $K = \frac{P^2_{SO_2} + P_{O_2}}{P^2_{SO_3}} = 3{,}00 \cdot 10^{-2}$ bei $638{,}5° = 2{,}79 \cdot 10^{-1}$ bei 725°.

Da diese Übereinstimmung nicht bei allen Verss. erzielt wurde, nahm man die Summe der erhaltenen SO_2- und SO_3-Tensionen und verteilte sie mit Hilfe der BODENSTEINschen Konstanten auf SO_2 und SO_3, die Richtigkeit der Werte aber prüfte man mittels der VAN'T HOFFschen Gleichung: $\ln P = -\frac{q}{2T} + C$, worin P die Tension, q die Dissoziationswärme, T die absol. Temperatur und C die Integrationskonstante bedeutet. Eine Reihe von Verss. wurde auch ausgeführt, bei denen die Zers. des Ferrisulfats in Luft vorgenommen wurde, und es stellte sich heraus, daß, wie erwartet, für SO_3 eine praktisch vollkommene Übereinstimmung zwischen den im Stickstoff und den im Luftstrom erhaltenen Tensionen besteht, daß für SO_2 dagegen die Werte, die in Ggw. von Luft erhalten sind, durchweg viel niedriger sind als die bei Stickstoff erhaltenen Zahlen. Mit steigender Temperatur wird der Unterschied geringer.

Für die Ausbeute des Fe_2O_3-Kontaktprozesses erhält Vf. unter Benutzung der von ihm erhaltenen Werte für die SO_3- und SO_2-Tensionen folgende Resultate: Die Ausbeute ist in hohem Maße von der Zus. des zur Verwendung kommenden Röstgases abhängig. Für ein bestimmtes Röstgas nimmt die Ausbeute bis zu einer bestimmten Temperatur, der Temperatur des sogenannten Optimums, zu und von dort wieder ab. Die Temperatur des Optimums liegt umso niedriger, und man erhält dort eine umso höhere Ausbeute, je verd. das Röstgas ist. Für 7-, 4- und 2-%ig. Röstgas liegt das Optimum bei 665, 650, 628°, und die Ausbeute ist dort 53,2, 65,0, 72,5 % des angewandten SO_2. Die Kurventafel Fig. 54 gibt einen Überblick über die Ausbeuteverhältnisse und gestattet zugleich eine Schätzung der Optima anderer Röstgase.

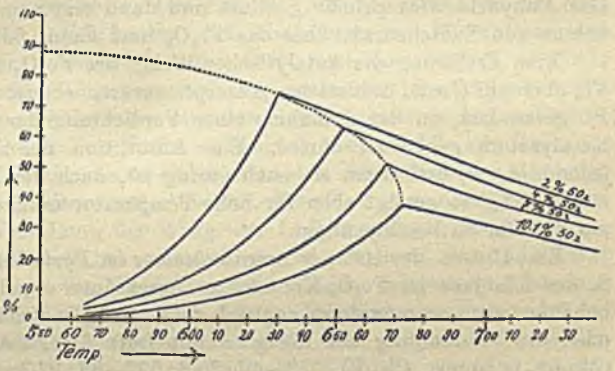


Fig. 54.

Es werden die Ausbeuten besprochen, die von anderen Autoren und in der Praxis erhalten worden sind, u. besonders auf Arbeiten LUNGEs u. seiner Schüler hingewiesen (Ztschr. f. angew. Ch. **15**. 1105; **17**. 1041; C. **1902**. II. 1480; **1904**. II. 861), die bereits ein Optimum im Fe_2O_3-Kontaktprozeß beobachtet haben, u. zwar in naher Übereinstimmung mit dem vom Vf. für 2 %ig. Röstgas ermittelten, bei 625° mit 70,5 % Ausbeute. Der Wert der Arbeiten anderer Autoren wird dadurch illusorisch, daß keine Rücksicht auf die Neigung der Kontaktmasse zur Sulfatbildung genommen ist, eine Neigung, die auch in der Praxis bei ungenügender Temperatur die Gefahr des Anhydridverlustes bedingt. In einigen Patenten wird übrigens diese Sulfatbildung bei niederer Temperatur absichtlich herbeigeführt, um das Sulfat dann bei höherer Temperatur wieder zu zersetzen.

II. Zur Entscheidung der Frage, ob im Fe_2O_3-Kontaktprozeß Zwischenrkk. angenommen werden müssen, wird die Reduktion des Fe_2O_3 durch SO_2 studiert. Es zeigt sich, daß bei den für den Kontaktproß in Betracht kommenden Temperaturen ein Strom SO_2 ohne O_2 durch das Fe_2O_3 nur in ganz geringem Maße oxydiert wird. CuO dagegen wird bedeutend leichter von SO_2 reduziert. Dieses Verhalten des

Fe_2O_3 erklärt sich mit der experimentell begründeten Feststellung der Reduktion von Fe_2O_3 durch SO_2 als einer umkehrbaren Rk. im Sinne folgender Gleichung:

$$3Fe_2O_3 + SO_2 \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + SO_3$$

Aus den Partialdrucken für SO_2 und SO_3 berechnet sich dann, daß nur ganz minimale Beträge von Anhydrid entstehen können.

Während diese Reduktionsverss. es zweifelhaft erscheinen lassen, ob Zwischenrkk. für die Fe_2O_3-Katalyse anzunehmen sind, so führt die Unters. der Reaktionsgeschwindigkeit der B. von Ferrisulfat aus Fe_2O_3, SO_2 u. O_2 eher zu dem Ergebnis, daß die B. von $Fe_2(SO_4)_3$ die Rolle einer beschleunigenden Zwischenrk. zukommt, wiewohl nicht zu ermitteln ist, ob nicht der B. von $Fe_2(SO_4)_3$ ein anderer katalytischer Vorgang, der zur B. von SO_3 führt, vorhergeht. Neue Ausbeuteverss. aber zeigen, daß sich das Gleichgewicht der Gasbestandteile unter sich rascher einstellt als das Gleichgewicht zwischen Gas und Katalysator, d. h., daß in bestimmter Zeit mehr SO_3 durch Katalyse produziert wird, als das Fe_2O_3 gleichzeitig binden kann. Das Anhydrid wird primär gebildet und dann erst vom Fe_2O_3 gebunden; die Annahme von Zwischenrkk. über das Fe_2O_3 muß damit fallen.

Eine Erklärung der katalytischen Wrkg. des Fe_2O_3 auf die SO_3-Bildung glaubt Vf. aber auf Grund zahlreicher Adsorptionsverss. ebenso wie das BODESTEIN für das Pt getan hat, in der Annahme einer Verdichtung der SO_2 an der Oberfläche des Katalysators geben zu dürfen. Eine Adsorption der SO_2 am Pyritabbrand liegt jedenfalls vor, und wenn sie auch gering ist, nach der Beobachtung bei 209° z. B. nur 3—5%, so genügt eben für hohe Temperaturen schon eine geringe Adsorption, um die Rk. zu beschleunigen.

Eine Unters. der *Art der Arsenaufnahme im Pyritabbrand* zeigt, daß die arsenige S. der Röstgase im Fe_2O_3-Kontakt zu Arsensäure oxydiert und als solche zurückbehalten wird, woraus dann zugleich folgt, daß die Erhöhung der O_2-Konzentration oder die Verdünnung der Röstgase mit Luft die As-Aufnahme erleichtern wird. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 532—46. 20/3. 577—89. 27/3. 1908. [27/12. 1907.] Darmstadt. Chem. Inst. der techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Woolsey Mc A. Johnson, *Neue Verbesserungen in der Metallurgie des Zinks.* Vf. beschreibt die Zinkgewinnung in Nordamerika, und zwar besonders die zur Trennung der Gangarten und Beimischungen von den Zn-Verbb. dienenden elektrischen u. magnetischen Separatoren, dann den sogen. Flotationsprozeß, der darin besteht, daß man zinkblendehaltiges Material in h. Fll., wie Öl, alkal. Aluminiumsulfatlsg. einrührt; dabei bilden sich Gasblasen (CO_2), welche die Zinkblende an die Oberfläche reißen; beim Abkühlen der Fl. setzt sich dann die Blende ab. Ferner führt Vf. die Verbesserungen in der Aufbereitung mittels W. und in den Reduktionsanlagen an und berichtet eingehend über seine Verss. in bezug auf das vom technischen Standpunkt aus am vorteilhaftesten zu verwendende Reduktionsmaterial. (Journ. Franklin Inst. **165**. 227—38. März.) HEIDUSCHKA.

K. Reinartz, *Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen unter Nutzbarmachung der schwefligen Säure von Röstgasen.* Der Vf. beschreibt Verss., aus deren Resultaten hervorgeht, daß sich die *elektrolytische Kupfergewinnung* aus unreinen $CuSO_4$-Lsgg. durchführen läßt und gleichzeitig die bei der Röstung der Erze auftretende SO_2 nicht allein unschädlich gemacht, sondern nutzbringend verwendet wird. 60, bezw. 65% des an der Anode auftretenden O werden mit dem eingeleiteten Gas in Rk. gebracht. Das beschriebene Verf. gestattet auch die Entkupferung Fe-haltiger Laugen bei fast theoretischen Stromausbeuten ohne Anwendung eines Diaphragmas. Interessenten seien auf das Original verwiesen. (Metallurgie **5**. 202—5. 8/4. 1908.

[1/8. 1907.] Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie der Techn. Hochschule Aachen.) BLOCH.

Joh. Dehnicke, *Zur Frage der Metalleiweißtrübungen im Bier.* Nach den Unterss. der letzten Jahre haben das *Eisen* u. vor allem das *Zinn* eine gefährliche *Einw. auf Bier* zur Folge. *Kupfer* verdient vor diesen Metallen den Vorzug. (Wchschr. f. Brauerei **25**. 224—26. 4/4.) MEISENHEIMER.

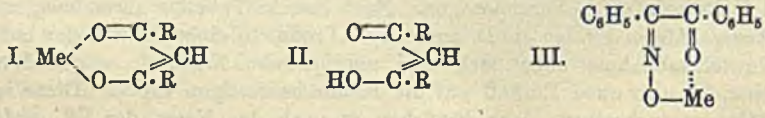
H. Keil, *Beobachtungen über Kälteempfindlichkeit und Metalleiweißtrübung im Bier.* Kälte- und Metalltrübung stehen miteinander in keinem Zusammenhang. Helle Biere sind für beide Arten von Trübungen empfindlicher als dunkle. Durch Abänderung in der Malzbereitung oder im Maischverf. hat sich in einigen Fällen das spätere Eintreten von Trübungen erfolgreich verhüten lassen. (Wchschr. f. Brauerei **25**. 246—48. 18/4.) MEISENHEIMER.

A. Künkler und **H. Schwedhelm**, *Das Verhalten der Mineralöle an der Luft zu fetten Ölen.* (Vgl. S. 1322.) Vff. fanden, daß Mischungen von Mineralölen und fetten Ölen (einschließlich der nicht trocknenden Öle) unter dem Einfluß der Luft die Neigung haben, harzartige Körper zu bilden. Je nach der Beschaffenheit der Öle, bezw. ihren Mischungsverhältnissen wird das Gemisch fest, homogen klebrig oder scheidet harzige MM. aus. Zur Unters. gelangten rohe *Erdöle* aus Rußland, Amerika, Hannover, dem Elsaß, deren Destillate sowie Rückstände in Mischung mit *Rüböl* (roh und raffiniert), *Knochenöl*, *Olivenöl*, *Leinöl*, *Japan-* u. *Döglingstran.* Die Öle wurden in feiner Verteilung der Wrkg. der Luft ausgesetzt, und zwar, um eine Einw. des Verteilungsmaterials zu erkennen, einmal mit Sand, das andere Mal mit Bimsstein. Dabei wurden die Gewichtsveränderungen festgestellt und zum Vergleich die reinen Öle herangezogen. Nach den in Tabellen zusammengestellten Versuchsergebnissen erfolgt die B. harzartiger Prodd. in einer Zeit, in der entweder eine Gewichtsabnahme oder doch nur unerhebliche Zunahme stattfindet; die O-Addition ist also ohne Einfluß auf die B. der harzartigen Prodd. Diese ist den Mineralölen zuzuschreiben, doch bewirken es nach den Verss. der Vff. weder die sog. harz- oder kolophonartigen, noch die asphalt- und pechartigen Substanzen. Auch in der Praxis entstehen die asphaltartigen Ablagerungen und der Belag der Gleitflächen nicht etwa aus den in den Ölen fast stets vorhandenen geringen Mengen Pech und Asphalt, sondern aus vorher noch nicht asphaltartigen Ölbestandteilen. Schon die Ggw. von fettem Öl genügt, um Zylinderöl bei gewöhnlicher Temperatur ohne Druck u. ohne Reibung zur B. harzartiger Glasuren zu veranlassen. (Seifensieder-Ztg. **35** 341. 1/4. 401—2. 8/4. und 425—26. 15/4.) ROTH-Cöthen.

A. Werner, *Zur Theorie der Beizenfarbstoffe.* (Experiment. zum Teil gemeinschaftlich mit **E. Thomann**.) Vf. zeigt durch kurze Diskussion der bis jetzt aufgestellten Beizenregeln, daß es an einer allgemeinen Theorie der beizenziehenden Farbstoffe noch fehlt, und stellt auf Grund seiner Unterss. folgende Theorie auf: Die Eigenschaft chemischer Verbb., auf Beizen zu ziehen, hängt ab von ihrer Fähigkeit, innere Metallkomplexsalze zu bilden. Beizenziehende Farbstoffe sind hiernach konstitutionell dadurch charakterisiert, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann. — Zur Begründung dieser Ansicht werden zunächst die inneren Komplexsalze allgemein besprochen. An den Beispielen der Platinacetylacetonate (cf. DILTHEY, LIEBIGS Ann. **344**. 300; C. **1906**. I. 1408), der α-Dioxime als Substituenten von 2 Mol. NH_3 in Metallammoniaken, sowie des Glykokollkupfers (cf. LEY, KRAFFT,

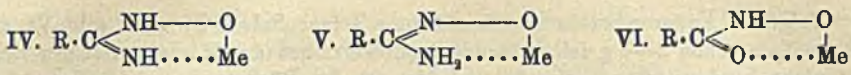
Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 697; C. **1907**. I. 884) wird das Charakteristische in der Konstitution dieser Verbb. gezeigt, nämlich die gleichzeitige Bindung der Metallatome durch Haupt- und Nebenvalenzen und die dadurch bedingte cyclische Konstitution. Von den gewöhnlichen Salzen unterscheiden sie sich vor allem durch ihre große Beständigkeit (z. B. Flüchtigkeit von Acetylacetonaten ohne Zers. etc.), dadurch, daß sie je nach der Natur der koordinativ geketteten Gruppen verschieden gefärbt sind, u. daß sie häufig durch Schwer- oder Unlöslichkeit in W. ausgezeichnet sind. Dies sind zugleich die wichtigsten Eigenschaften der Farblacke.

Zur experimentellen Begründung der Theorie wurden organische Verbb., welche innere Metallkomphexsalze bilden, auf ihre beizenziehenden Eigenschaften untersucht. Bei den Färbeverss. gelangten wegen der Farblosigkeit fast sämtlicher untersuchter Verbindungen die mit konz. Beizen versehenen Baumwollstreifen von A. Scheurer zur Anwendung. Von β-Diketonen wurden *Benzoylaceton*, *Dibenzoylmethan* und *Anisoylbenzoylmethan* geprüft; alle drei ziehen am kräftigsten auf Eisenoxydbeize in orangegelben Tönen, Dibenzoylmethan und Anisoylbenzoylmethan auch sehr gut auf Uranbeize mit rein gelber Farbe. Die Metallkomplexsalze aus β-Diketonen sind im Sinne des Schemas I. aufzufassen; diese tautomere Atomgruppierung (II.) ist als solche beständig beim *Oxymethylencampher*, der denn auch ausgeprägte beizenziehende Eigenschaften besitzt; er zieht besonders stark auf Eisenbeize (intensiv violett), kräftig auf Uranbeize (orangegelb); Kupfer wird schwach blaßgrün angefärbt. — Den Verbb. mit der tinktogenen Gruppe HO·C : CR·CO — analog gebaut sind die α-Isonitrosoketone HO·N : CR·CO —. Von Bedeutung ist hier das Verhalten der beiden stereoisomeren *Benzilmonoxime;* das α-Monoxim zieht kräftig auf CO-Beize (orangegelb) und Cu-Beize (satt grün), das γ-Monoxim färbt keine Beize an. Die Stereoformel des ersteren läßt die B. eines inneren Komplexsalzes ergeben (III.), während die des β-Oxims einen Ringschluß



ausschließt. — Auch *Isonitrosoacetophenon* zieht auf Co- und Cu-Beize, Isonitrosocampher färbt keine Beize an. — Von α-Dioximen ist bei *α-Benzildioxim* schon festgestellt, daß es im Gegensatz zur β-Verb. mit bräunlichroter Farbe auf Ni-Beize zieht. Vf. hat noch einige aliphatische Dioxime untersucht: *Dimethylglyoxim* zieht auf Ni mit roter, *Methyläthylglyoxim* mit orangegelber Farbe.

Nach Ley bilden eine Reihe von Verbb. mit der Gruppierung HN : C·NH(OH) innere Komplexsalze; es konnten deshalb auch die *Amidoxime* R·C(NH_2) : N·OH dazu befähigt sein. In der Tat ziehen *Benzenyl-*, *p-Tolenyl-* u. *o-Tolenylamidoxime* auf Cu-Beize mit braungrünen Tönen. Viel intensiver beizenziehend ist das *Oxalendiamidoxim*, das Fe-Beize intensiv braun, Bi-Beize schwach gelblichbraun, Cu-Beize grünlichgrau, Cr-Beize graugrün, Ni-Beize schwach grau und Co-Beize intensiv bräunlichschwarz anfärbt. Die Konstitution der Amidoximkomplexsalze entspricht den Formeln IV. oder V. — Die den Amidoximen analog konstituierten *Hydroxamsäuren* sind ebenfalls beizenziehend. *Benzhydroxamsäure* u. ihre Homologen färben Fe-Beize rötlichbraun, Ur-Beize fleischfarben; *m-Nitrobenzhydroxamsäure* zieht außerdem intensiv grün auf Cu-Beize. Verstärkung der Acidität steigert auch die Verwandtschaft zu Beizen; z. B. hat *p-Nitrobenzhydroxamsäure* viel ausgeprägtere tinktogene Eigenschaften. Sie färbt Fe-, Cu- u. Ur-Beize wie die m-Verb., Bi-Beize bräunlichgelb, Al-Beize schwach gelb, Y-, Zr- u. Th-Beize intensiv rein gelb. Die inneren Komplexsalze der Hydroxamsäuregruppe haben wahrscheinlich die Formel VI. — Durch Ersatz des N durch C gelangt man zu der für die beizenziehenden



Flavonole charakteristischen Gruppierung —CO·CH·OH; auch wenn sich diese Gruppe in einer offenen Kette befindet, ermöglicht sie die B. innerer Komplexsalze. Das schwach gelbe *Benzoin des Phenylglyoxals*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(OH) : C(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$, ist ein ausgeprägter Beizenfarbstoff. Farbe der Lacke: Fe schwarzbraun, Pb blaßorange, Bi bräunlichgelb, Cd blaß fleischfarben, Zn fleischfarben, Cu kanariengelb, Ur ziegelrot, Ni u. Co blaßrosa, Al schwach gelb, Y intensiv orange, Zr blaßgelb, Ce matt ziegelrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1062—71. 11/4. [11/3.] Zürich. Univ.-Lab.) HÖHN.

Karl Dieterich, *Über künstliche und synthetische Harzprodukte.* Vf. weist auf den Unterschied zwischen synthetischen und künstlichen Harzprodd. hin und legt dar, daß das *Perugen* die Bezeichnung „synthetischer Perubalsam" nicht verdient. Das Perugen wird anscheinend unter Verwendung von Tolubalsam hergestellt, was aus der folgenden Zonenrk. hervorgeht. Löst man 0,5 g Perugen in Ä., filtriert von dem in Ä. unl. Anteil ab, schüttelt die äth. Lsg. mehrmals mit 2%ig. Natronlauge aus, gießt die Ätherschicht ab, säuert die die Harzester enthaltende Natronlauge mit HCl an, extrahiert die Fl. mit Ä. und unterschichtet 2—3 ccm dieser äth. Harzesterlsg. nacheinander vorsichtig mit konz. H_2SO_4 u. HCl, so erhält man zwischen der H_2SO_4- und HCl-Schicht eine rote, zwischen der HCl- und Ä.-Schicht eine grüne Zone. Letztere tritt bei dem *Tolubalsam* ebenfalls auf, nicht aber bei dem echten *Perubalsam*, wo sie eine rotbraune Farbe zeigt. Als weitere Identitätsrk. für Tolubalsam empfiehlt Vf. folgende Schwefelsäurerk. Löst man 0,1 g Tolubalsam (oder Perugen) in 5 ccm Eg. und läßt in die sd. Lsg. 2 Tropfen H_2SO_4 einfallen, so tritt sofort eine blauviolette bis blaugrüne Färbung auf. Weicher, nicht gehärteter Tolubalsam gibt unter den gleichen Bedingungen eine prachtvoll dunkelblauviolette, natürlicher Perubalsam meist eine grünlichviolette, sofort in einen schmutzigbraunen, tintenartigen Ton übergehende Färbung. Die Schwefelsäureprobe ist jedoch nur als Identitätsrk. für Perugen, Tolu- und Perubalsam, nicht aber zum Nachweis von Verfälschungen zu gebrauchen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **18**. 135—51. [5/3.*] Helfenberg.) DÜSTERBEHN.

H. Endemann, *Weitere Bemerkungen über Schellack.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1776; Journ. Franklin Inst. **164**. 285; C. **1907**. II. 1992.) Vf. gibt nähere Angaben über die in seiner früheren Arbeit schon erwähnte Oxydation der im hydrolysierten, sogen. fl. Schellack befindlichen, krystallisierbaren S., die er als *Trioxypalmitinsäure* anspricht. Sie wird in sehr verd., stark alkal. Lsg. unter Eiskühlung mittels $KMnO_4$ (etwas im Überschuß) ausgeführt, 3 Atome O auf 1 Mol. der S. Nach 6 Stdn. wird durch $NaHSO_3$ das überschüssige $KMnO_4$ entfernt. Bei Anwendung reiner S. zu diesem Vers. entsteht weder Buttersäure, noch Azelainsäure, sondern *Sebacinsäure* und *δ-Oxycapronsäure.* Diese SS. wurden mit Hilfe ihrer Ba-Salze getrennt. Das Ba-Salz der Trioxypalmitinsäure ist swl., im Gegensatz zu den beiden anderen. Das Ba-Salz der Sebacinsäure ist unl. in 95%ig. A. Mit Hilfe dieser Oxydationsprodd. läßt sich folgende Formel für die Trioxypalmitinsäure ableiten: $CO_2H(CH_2)_8CHOH \cdot CH \cdot OH(CH_2)_3CH \cdot OHCH_3$.

Ferner bestimmte Vf. die Bromzahl der *Abietinsäure.* Die S. nahm, mäßig konz. in $CHCl_3$ gel., ca. 18 Atome Br auf unter B. eines 57,77 Br enthaltenden Stoffes ohne jede saure Eigenschaft; es muß demnach während der Bromierung CO_2 abgespalten werden.

Folgende Änderungen in der Ausführung seiner *Schellackanalyse* gibt Vf. an: Es genügen schon 3—4 g feinen Sandes zum Verreiben des Harzes. Bei der Best. des nicht kondensierbaren Harzes und Öles ist der Rückstand vor der Extraktion mit A. mit HCl anzufeuchten. Auch wird der das nicht kondensierbare Harz enthaltende Rückstand mit HCl-haltigem W. extrahiert.

Vf. erwähnt sodann die Gewinnung des Körnerlacks aus Stocklack und seine Weiterverarbeitung auf Schellack. Bei diesem Prozeß bleibt ein sogen. Abfallschellack zurück, der noch ganz wertvoll ist. Er enthält ca. 70% alkoholl. Substanz, ca. 1% Harz, das nur durch Behandeln mit Soda angreifbar ist. Der 29% betragende Rückstand enthält Insekten u. Pflanzenteile u. besteht aus 4,8% Asche, meist Kalk, und 24,4% organischer, großenteils in HCl l. Substanz. Körnerlack, der noch Abfallack enthält, besitzt mehr in S. l. Substanz, aber auch mehr harzhaltiges Öl. Bei der Analyse des Abfallschellacks bestimmt man den in A. l. Teil, verfährt dabei wie beim Schellack und achtet auf die Abwesenheit von Wachs im alkoh. Extrakt. Ausgepreßter reiner Schellack enthält nur ca. 15% nicht kondensierbarer Substanzen.

Zum Schluß teilt Vf. noch die Resultate einer Reihe von Schellackanalysen mit, die 3—6% Kolophonium enthielten, obwohl sie teils direkt als harzfrei bezeichnet, teils dafür gehalten worden waren. (Journ. Franklin Inst. **165**. 217—21. März 1908. [9/12. 1907.] New-York.) HEIDUSCHKA.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 197870 vom 8/10. 1905. [4/5. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von festem, haltbarem Indigweißalkali.* Die bisher im Gebrauch befindlichen *Indigweißpräparate*, die sogen. Indigolsgg. (Indigweißalkali) und die Indigweißpaste (freies Indigweiß) sind wenig luftbeständig, was beim Arbeiten mit denselben, bei ihrer Verpackung usw. besondere Sorgfalt erfordert; dieser Übelstand wird nun durch Herst. des neuen trockenen, haltbaren Indigweißalkalisalzes vermieden, welches man erhält, indem man die Lsgg. von *Indigweißdialkalisalzen*, *Indigweißmonoalkalisalzen* oder Gemischen beider, z. B. eine durch Reduktion von Indigo mit feinverteiltem Eisen und Alkalilauge hergestellte Lsg., im Vakuum bis zur Trockne eindampft. Das trockene Indigweißalkalisalz stellt einen in dünnen Stücken durchsichtig durchscheinenden, dunkelrot gefärbten Körper dar. Zur Einstellung dieses Alkalisalzes auf einen bestimmten Prozentgehalt an Indigo eignet sich besonders gebrannter Kalk, der erforderlichenfalls noch entwässernd wirkt und gleichzeitig vor Luftfeuchtigkeit schützt.

Kl. 12h. Nr. 198240 vom 22/9. 1906. [9/5. 1908].

Ignacy Moscicki, Freiburg, Schweiz, *Einrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mit dem elektrischen Lichtbogen, z. B. zwecks Gewinnung von Stickstoffoxyden aus Luft.* Um bei diesem bekannten App. die erforderliche Abkühlung der Reaktionsprodd. herbeizuführen u. dadurch Zers. der gebildeten nitrosen Gase zu vermeiden, ist die eine in der Hauptsache flache Elektrode, welche unter dem Einfluß magnetischer Kraftlinien von der elektrischen Flamme bestrichen wird und mit ihrem oberen zylindrischen Teil die andere von innen gekühlte Elektrode umgibt, zu einem stark gekühlten Metallkörper mit Durchgangskanälen für die gebildeten Reaktionsprodd. ausgebildet oder mit einem solchen Körper metallisch

verbunden, so daß Abkühlung der Reaktionsprodd. unmittelbar nach ihrer B. durch Berührung mit dem Metallkörper herbeigeführt wird.

Kl. 12h. Nr. 198241 vom 15/1. 1907. [9/5. 1908].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, *Vorrichtung zur Ausführung von Gasreaktionen in der Hochspannungsflamme.* Um bei diesen Vorrichtungen für den zu behandelnden Gasstrom eine möglichst große Durchtrittsöffnung zwischen den die Hochspannungsflamme erzeugenden Elektroden (*Hörnerelektroden*) vorsehen zu können und dennoch das Überschlagen des Funkens zu sichern, werden nun in dem Zwischenraum zwischen den feststehenden Elektroden verschiebbare *Zündungselektroden* von messerartiger oder Nadelform, die den Gasstrom weder ablenken, noch stören (zerstäuben), angeordnet. Die Richtung dieser Nadeln oder Schneiden wird man vorteilhaft so wählen, daß ihre Achse sich nach Möglichkeit der Achse der Elektroden anschmiegt, damit die Flammen ungehindert von den Zündelektroden auf die Elektroden überlaufen und an diesen fortlaufen können. Ebenso wird die Achse der Gasdüse, durch welche der die elektrische Flamme von ihrer Entstehungsstelle fortblasende Gasstrom zugeleitet wird, möglichst in die Ebene des Elektrodenpaares gelegt. Da die Zündelektroden infolge ihrer geringen Stärke schneller abbrennen, als die feststehenden, so müssen sie von Zeit zu Zeit auf die gewünschte Entfernung eingestellt werden. Die Einstellung richtet sich nach der Energiemenge, die von der Flamme verarbeitet werden soll, da man ja bekanntlich durch den Abstand der Spitzen die Spannung beliebig regulieren kann.

Kl. 12n. Nr. 198072 vom 4/9. 1906. [5/5. 1908].

Jules Babé, Honfleur, Frankr., und **Wilhelm Witter**, Hamburg, *Verfahren zum Ausziehen von Bleioxyd aus bleioxydhaltigen Erzen oder Hüttenprodukten mittels Zucker.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Löslichkeit von Bleioxyd in Zucker durch die Ggw. von Kalk oder anderen alkal. Basen wesentlich gesteigert wird, vermutlich dadurch, daß etwa vorhandene Kohlensäure gebunden wird, und auch freie S. und l. Sulfate von dem Ätzkalk unschädlich gemacht werden. Danach besteht das neue Verf., welches eine leichte *Trennung der Bleiverbb. von dem Zinkoxyd* ermöglicht, im wesentlichen darin, daß man die genügend zerkleinerten, *bleioxydhaltigen Erze* in Ggw. von *Kalk*, *Ätznatron* oder anderen alkal., bezw. erdalkal. Oxyden durch eine Lsg. von Zucker oder zuckerhaltigen Stoffen, beispielsweise *Melasse*, auslaugt und aus der geklärten Laugungsflüssigkeit das *Bleioxyd* in an sich bekannter Weise, z. B. durch Dialyse oder durch Fällungsmittel, wieder abscheidet.

Kl. 12o. Nr. 197804 vom 1/12. 1906. [1/5. 1908].

Edgar Hess, Köln, *Verfahren zur Darstellung von Orthoketonäthern.* Das Verf. zur Darst. von Orthoketonäthern der allgemeinen Formel $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OR \\ OR \end{matrix}$ ist dadurch gekennzeichnet, daß man die salzsauren *Iminoester* der von Ameisensäure verschiedenen aliphatischen oder der aliphatisch-aromatischen SS. auf *Ketone* in Ggw. von Alkoholen einwirken läßt. *Säurenitril* (z. B. *Acetonitril* oder *Benzonitril*) von der allgemeinen Formel R·CN wird mit der äquimolekularen Menge absoluten Alkohols gemischt u. unter Umschütteln in Eiswasser bei Ausschluß von Feuchtigkeit die berechnete Menge trockenen Salzsäuregases eingeleitet. Nach 24-stdg. Belassen im Eisschrank wird der entstandene salzsaure Iminoester in den Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzalkali gestellt. Nach einigen Tagen wird der salzsaure Iminoester in fein verteiltem Zustande in ein Gemisch von absolutem A. u. Keton,

und zwar $1^1/_4$ Mol. salzsauren Iminoester, 1 Mol. Keton u. 5 Mol. A. eingetragen. Nach acht Tagen, während welcher Zeit geschüttelt wird, wird mit Ä. verdünnt, der abgeschiedene Salmiak abgesaugt und das Filtrat auf Eiswasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, gegossen. Nachdem der Ä. abdestilliert ist, wird einen Tag lang über Chlorcalcium belassen und schließlich Säureester und Orthoketonäther durch fraktionierte Destillation getrennt. Aus *Aceton* entsteht das *Acetal* $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$, Kp. 114°; aus *Methyläthylketon* das Acetal $(CH_3)(C_2H_5)C(OC_2H_5)_2$, Kp. 120°, Kp_{100}. 68°, aus *Diäthylketon* das Acetal $(C_2H_5)_2C(OC_2H_5)_2$, Kp. 154°, Kp_{44}. 71°, und aus *Dipropylketon* das Acetal $(C_3H_7)_2C(OC_2H_5)_2$, Kp_{12}. 69°.

Kl. 12o. Nr. 197805 vom 16/1. 1907. [1/5. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. **E. Schering**), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von halogenfreiem, festem Camphen.* Das Verf. zur Darst. von halogenfreiem, festem *Camphen* aus *Pinenhaloidhydrat* besteht darin, daß man auf Pinenhaloidhydrat Alkalisalze von *Phenolsulfosäuren* und deren Substitutionsprodd. bei höherer Temperatur einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Camphen aus *Pinenchlorhydrat* durch Erhitzen mit Natronlauge, W. u. phenolsulfosaurem oder *β*-naphtholsulfosaurem Natrium auf 210°. Die unflüchtigen Phenolsulfosäuren lassen sich von dem Camphen leichter als die bisher verwendeten Phenole trennen.

Kl. 21b. Nr. 198180 vom 16/9. 1906. [1/5. 1908].

Georges Schauli, London, *Galvanisches Element mit einer aus mehreren Metallschichten bestehenden negativen Polelektrode.* Bei diesem Element sind die die negative Polelektrode bildenden Metallschichten (Zinkbleche) durch poröse, eine Saugwirkung ausübende Schichten, welche vorteilhaft elektrolytische Reagenzien in getrocknetem Zustande enthalten, voneinander getrennt. Die einzelnen Metallmäntel, von denen einer auch gleichzeitig das Gefäß selbst bilden kann, werden an ihren oberen Rändern metallisch leitend miteinander verbunden und zu einer negativen Polklemme des Elements vereinigt. Die einzelnen Metallmäntel dieser *Verbundelektroden* bilden eine Art Reserveschicht, welche eine nach der andern von selbst dann in Wrkg. treten, wenn der Elektrolyt sich den Durchlaß durch die aufliegende Schicht verschafft hat, wo er jedoch sofort von den zwischen den Metallschichten lagernden porösen Stoffen aufgenommen wird, so daß der weitere Angriff des Elektrolyten zunächst nur in der Nähe der durchlöcherten Stelle der Deckschicht auf dieser u. der neuen Metallschicht weitergeht.

Kl. 22a. Nr. 198102 vom 11/12. 1906. [5/5. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen.* Zu gut ziehenden Prodd., die Baumwolle, je nach der Natur der Komponenten und insbesondere der Mittelkomponenten, in bordeauxroten bis violetten und blauen Nuancen anfärben und sich durch große Klarheit und eine ganz ungewöhnliche Lichtechtheit auszeichnen, gelangt man nun, wenn man diazotierte *1,8-Aminonaphtholsulfosäuren* mit eine Weiterdiazotierung gestattenden Mittelkomponenten vereinigt und hierauf nach erfolgter Diazotierung mit *2-Amino-5-naphthol-7-mono-* oder *1·7-disulfosäure* oder Abkömmlingen dieser S. kuppelt.

Kl. 22a. Nr. 198137 vom 10/3. 1907. [4/5. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 197034 vom 23/2. 1907; vgl. S. 1507.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.* Zu Farbstoffen von gleich guten Eigenschaften

wie nach dem Hauptpatent gelangt man nun auch, wenn man an Stelle der diazotierten α-Naphthylaminsulfosäuren hier die Diazoverbb. aus den *Sulfosäuren des p-Phenylendiamins* oder seiner Homologen und Substitutionsprodd. in alkal. Lsg. mit *1-Amino-7-naphthol* oder seinen in der Aminogruppe alkylierten Derivaten vereinigt. So färbt z. B. der aus *p-Aminodiphenylaminsulfosäure* (gewonnen durch Reduktion des aus *p-Nitrochlorbenzolsulfosäure* und Anilin erhältlichen Kondensationsprodukts) und *1,7-Aminonaphthol* erhältliche, in W. blauviolett l. Farbstoff Wolle aus saurem Bade in grauen bis tiefschwarzen Tönen an. Bei Ersatz der p-Aminodiphenylaminsulfosäure durch die analogen Verbb. erhält man ähnliche Farbstoffe, die sich im wesentlichen nur in ihren Nuancen unterscheiden. So liefert z. B. *p-Aminophenyltolylaminsulfosäure* (erhalten durch Reduktion des Kondensationsprod. aus p-Nitrochlorbenzolsulfosäure und o-Toluidin) blaustichigere Nuancen. Die *p-Phenylendiaminsulfosäure* selbst liefert braunstichigere Farbstoffe. Ersetzt man das 1-Amino-7-naphthol durch seine in der Aminogruppe alkylierten Derivate, wie *Äthyl-* oder *Benzyl-1-amino-7-naphthol*, so erhält man blauere Nuancen.

Kl. 22a. Nr. 198138 vom 8/6. 1907. [4/5. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sauerfärbenden Monoazofarbstoffen.* Wie das 1-Amino-7-naphthol nach Pat. 197034 (vgl. S. 1507 u. vorst.) eignet sich nun auch die bisher zur Darst. von *sauerfärbenden Monoazofarbstoffen* ebenfalls noch nicht verwendete *1-Amino-7-naphthol-4-sulfosäure* des Pat. 75066 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27.** R. 819) in vorzüglicher Weise zur Herst. von sauerfärbenden, gut dunkelnden, violetten bis schwarzen Monoazofarbstoffen von ähnlichen wertvollen Eigenschaften. Ersetzt man die 1-Amino-7-naphthol-4-sulfosäure durch ihre in der Aminogruppe alkylierten Derivate, wie *1-Äthyl- oder 1-Benzylamino-7-naphthol-4-sulfosäure* etc., so erhält man blauere Nuancen.

Kl. 22b. Nr. 197933 vom 30/8. 1906. [4/5. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 190799 vom 7/2. 1906; vgl. S. 568.)

Roland Scholl, Kroisbach b. Graz (Österr.), *Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten aus α-Dianthrachinonyl.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß dieselben Prodd. wie nach dem Hauptpatent nun auch erhalten werden können, wenn man *α-Dianthrachinonyl* und dessen Derivate mit Ausnahme der 2,2′-dimethylierten Verbb. mit neutralen oder alkalischen Reduktionsmitteln behandelt.

Kl. 22b. Nr. 198024 vom 19/4. 1907. [5/5. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines grünen Küpenfarbstoffes der Anthracenreihe.* Einen grünen *Küpenfarbstoff* erhält man nun, wenn man *Indanthren* in Ggw. von Nitrobenzol mit Salpetersäure behandelt. Nach dem Waschen mit A. u. W. erhält man das neue Prod. in Form eines graugrünen Pulvers, das sich in konz. Schwefelsäure gelbbraun löst. Beim Eingießen dieser Lsg. in W. scheiden sich grüne Flocken aus. In organischen Lösungsmitteln ist das Prod. fast unl. Mit Hydrosulfit liefert es eine blaue Küpe, aus der Baumwolle blau angefärbt wird, beim Oxydieren an der Luft geht die Nuance in Grün über. Das neue Prod., dessen schm. Konstitution noch nicht feststeht, ist jedenfalls von den von SCHOLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 326 u. ff. und C. **1907.** I. 730) durch Behandeln von Indanthren mit Salpersäure erhaltenen Nitrodinitrosotrioxy-, bezw. Tetranitrotetraoxyanthrachinonazinen wesentlich verschieden.

Kl. 22b. Nr. 198048 vom 27/3. 1907. [5/5. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe.* Behandelt man *Monoacet-* oder *Diacetaminoanthrachinone* oder *acetylierte Diaminoanthrachinone* sowie die Derivate dieser Verbb. mit *Säurechloriden*, z. B. *Phosphoroxychlorid*, *Phosphorpentachlorid*, *Sulfurylchlorid* etc., so werden dieselben in neue sehr wertvolle Kondensationsprodd. übergeführt. Man kann hierbei das Säurechlorid auch auf Gemische verschiedener Acetaminoanthrachinone oder Acetaminoanthrachinonderivate, z. B. auf Gemische von acetylierten α- u. β-Aminoanthrachinonen, von acetylierten Mono- u. Diaminoanthrachinonen oder von verschiedenen Acetdiaminoanthrachinonen, schließlich auch auf Gemische von z. B. halogenfreien oder halogenhaltigen Acetaminoanthrachinonen etc. einwirken lassen. Hierbei scheinen auch Kondensationen zwischen verschiedenen Molekülen eintreten zu können. Behandelt man z. B. *α-Acetaminoanthrachinon* oder *β-Acetaminoanthrachinon* mit Säurechloriden, so erhält man Prodd., die Baumwolle aus der Küpe nur sehr schwach rot oder gar nicht anfärben. Verwendet man jedoch ein Gemisch von α- und β-Acetaminoanthrachinon, so entsteht ein gelber Küpenfarbstoff. Läßt man ferner z. B. auf das durch Reduktion aus dem II. α-Dinitroanthrachinon des Pat. 72685 (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. R. 322) erhältliche Diaminoanthrachinon nach der Acetylierung z. B. Phosphoroxychlorid einwirken, so gelangt man zu einem Prod., welches Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe braun anfärbt. Erhitzt man jedoch Gemische von diesem Acetylkörper und α-Acetaminoanthrachinon, bezw. β-Acetaminoanthrachinon mit Phosphoroxychlorid, so erhält man zwei verschiedene Prodd., von denen das erstere Baumwolle in orangeroten, das letztere in gelben Tönen anfärbt. Die Darst. der neuen Kondensationsprodd. läßt sich auch mit der Acetylierung der entsprechenden Aminoanthrachinone vereinigen, indem man die Aminoanthrachinone oder deren Derivate durch Erhitzen mit einem Gemisch aus z. B. Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid und Acetanhydrid, Acetylchlorid oder Natriumacetat direkt in die genannten neuen Prodd. überführt. Bei Verwendung von Sulfurylchlorid kann man mit diesen Operationen auch noch eine Chlorierung verbinden.

Die neuen Prodd. sind schwache Basen von hellbrauner bis roter Farbe. Sie sind unl. in W., verd. SS. u. Alkalien, wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. In Schwefelsäure lösen sie sich mit roter Farbe. Von den jeweils angewandten Acetaminoanthrachinonen unterscheiden sie sich dadurch, daß sie bei der Behandlung mit verseifenden Mitteln, z. B. beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf etwa 70—80°, nicht mehr in die Aminoanthrachinone zurückverwandelt werden. Sie sind zum Teil schon selbst Farbstoffe oder können als Ausgangsmaterialien für solche dienen.

Kl. 22c. Nr. 197883 vom 31/1. 1907. [5/5. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 188820 vom 9/5. 1906; vgl. C. **1907**. II. 1717.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung einer Leukoverbindung aus Gallocyanin.* Dieselbe Leukoverb. wie nach dem Hauptpat. wird nun auch dadurch erhalten, wenn man das im Pat. 192971 (vgl. S. 573) beschriebene, z. B. durch Erhitzen einer wss. Suspension der Gallocyaninbase erhaltene *Umwandlungsprodukt* des Gallocyanins in der üblichen Weise reduziert.

Kl. 22f. Nr. 198103 vom 12/6. 1906. [5/5. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung lichtechter Farblacke.* Während die Azofarbstoffe aus Aminoazobenzoldisulfosäure und Naphtholsulfosäuren sehr lichtechte Lacke geben, sind aus den entsprechenden Kombinationen des Aminoazobenzols und der Aminoazobenzolmono-

sulfosäure seither Farblacke von nur geringer Lichtechtheit hergestellt worden, wie dies im Pat. 154533 (vgl. C. 1905. I. 911) näher ausgeführt worden ist. Es hat sich nun gezeigt, daß die Angaben dieses Pat. in solcher Allgemeinheit nicht zutreffen, daß vielmehr die speziellen Kombinationen aus *Aminoazobenzol* und *Aminoazotoluol* einerseits und *1-Naphthol-4-sulfosäure* andererseits Farblacke von hervorragender Lichtechtheit liefern. Diese Farblacke sind sogar denjenigen aus Aminoazobenzoldisulfosäure + 1,4-Naphtholsulfosäure an Lichtechtheit bei weitem überlegen, was sich in keiner Weise voraussehen ließ.

Kl. 30h. Nr. 197887 vom 14/7. 1905. [5/5. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Immunisierungs- und Heilmitteln gegen Infektionskrankheiten.* Dieses neue Verf. besteht darin, daß man *Glycerin* in geeigneten Schüttelvorrichtungen auf Infektionserreger oder Virusarten bei Körpertemperatur oder sonst geeigneten Temperaturen einwirken läßt und die Einw. vor oder nach völliger Abtötung der Infektionskeime unterbricht. Je nach der Dauer der Einw. kann man alle Zwischenstufen der Virulenz, sowie auch Abtötung der Bakterien oder Virusarten erzielen. Diese Unterbrechung der Einw. geschieht entweder durch Verdünnung der Emulsion oder durch Anwendung niederer Kältegrade, durch Filtration, Dest., durch Anlegen von Kulturen aus der Glycerinemulsion etc. Vorher ist bisweilen zweckmäßig zu zentrifugieren.

Kl. 30h. Nr. 197888 vom 14/7. 1905. [5/5. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Immunisierungs- und Heilmitteln gegen Infektionskrankheiten.* In gleicher Weise wie nach vorstehendem Pat. das Glycerin lassen sich auch *Lösungen von Zuckerarten* zur Herst. der Immunisierungs- und Heilmittel verwenden. Die Unterbrechung der Einw. geschieht am zweckmäßigsten, indem man die Lsg. oder feine Suspension der Bakterien oder des Virus im Vakuum bei möglichst niederer Temperatur eindampft, doch kann man auch die im vorsteh. Pat. genannten Methoden benutzen.

Bibliographie.

Adam, G. E., Leçons de Chimie. Classe des Mathématiques spéciales. Nouvelle édition, entièrement refondue. Paris 1907. 8. av. figures. Mark 10.

Appelius, W., Einführung in die Analytische Chemie, zum Gebrauch im Schülerlaboratorium der Deutschen Gerberschule in Freiberg. Teil I: Qualitative Reaktionen der wichtigsten Elemente. Freiberg 1908. 8. 89 SS. Mark 2,50.

Beckmann, E., Studien zur ebullioskopischen Bestimmung von Molekulargewichten. Leipzig 1908. Lex. 8. 34 SS. mit Figuren. Mark 1.

Bourgeois, L., Introduction à l'Analyse microchimique. Paris 1907. 4. 21 pg. av. figures. Mark 1,50.

— Sur quelques Instruments d'optique d'un usage courant dans les laboratoires. Paris 1907. 4. 45 pg. av. figures. Mark 2.

Brenner, E. C., Questions and Answers in Physiological Chemistry. New-York 1907. 8. 127 pg. cloth. Mark 7,50.

Byrom, T. H., Physics and Chemistry of Mining. New-York 1907. 8. 172 pg. with figures. cloth. Mark 10.

Cain, J. C., Chemistry of the Diazo-Compounds. London 1908. 8. 184 pg. cloth. Mark 11.

Eder, J. M., Ausführliches Handbuch der Photographie. 3., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. (4 Bände.) Halle 1908. gr. 8. mit Tafeln und Figuren. — Lieferung 26 u. 27: SS. VIII u. 449—533 (von Bd. I. Teil 2) mit 3 Figuren. Jede Lieferung Mark 1.

Band I (Geschichte der Photographie; Photochemie), jetzt vollständig in 2 Teilen, 1907—08. 500 u. 583 SS. mit 12 Tafeln (1 kolor.) u. 199 Figuren. Mark 25.

Euwes, P. C. J., Quantitatief onderzoek over de Sulfureering van Naphthaline. Amsterdam 1907. 8. 76 pg.

Flawizky, F., Allgemeine oder Unorganische Chemie. Vorlesungen. 3. Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1907. 8. Mark 6,80.

Gill, A. H., Gas and Fuel Analysis for Engineers. 4. edition. New-York 1907. 8. 114 pg. with figures. cloth. Mark 6,50.

Hasluck, P., Photographic Chemistry. Philadelphia 1907. 12. 162 pg. with figures. cloth. Mark 2,50.

Hemmes, H., Leerboek der Anorganische Scheikunde. Leiden 1907. 8. XII u. 297 pg. mit Figuren. Mark 6.

Issailovitch-Duscian, Répertoire pratique de Chimie physiologique et pathologique. Paris 1907. 12. Mark 2.

Kayser, H., Handbuch der Spektroskopie. (5 Bände.) Band IV. Leipzig 1908. gr. 8. mit 1 Tafel u. 137 Figuren. Mark 72.

Band I—III. 1900—05. 808, 705 u. 612 SS. mit 7 Tafeln. Mark 118.

Küster, F. W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. Im Einverständnis mit der Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft für den Gebrauch im Unterrichtslaboratorium und in der Praxis berechnet und mit Erläuterungen versehen. 8. Auflage. Leipzig 1908. 12. Leinenband. Mark 2,40.

Leavenworth, W. S., Inorganic qualitative Chemical Analysis for advanced Schools. Eastern, Pa., 1907. 8. 159 pg. with figures. cloth. Mark 7,50.

Manchot, W., Über Sauerstoffaktivierung. Würzburg (Verh. Phys.-med. Ges.) 1908. gr. 8. 25 SS. Mark —,80.

Teyxeira, G., Trattato di Chimica Bromatologica. Perugia 1907. 8. XXII e 631 pg. Mark 6,80.

Vecchia, L., La Distillazione agraria in Italia. Casale Monferrato 1908. 12. 563 pg. c. figure. Mark 4,50.

Venturoli, G., Nozioni elementari di Analisi Chimica qualitativa. 2. edizione. Bologna 1907. 12. XV e 174 pg. Mark 1,80.

Weinstein, B., Thermodynamik und Kinetik der Körper. Band III. Halbband 2: Thermodynamik der Elektrizität u. des Magnetismus II; Elektrochemie. Braunschweig 1908. gr. 8. SS. XX und 465—1189. Mark 24.

Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1901—1908. 502, 604 u. 1209 SS. mit Fig. Mark 64.

Werth, F., L'Industria galvanica nella teoria e nella pratica. Galvanizzazione, politura e verniciatura dei metalli, doratura etc. 2. edizione, rifatta. Milano 1907. 12. XXXII e 535 pg. c. figure. Mark 5.

Young, S., Stoichiometry, together with an Introduction to the Study of Physical Chemistry by W. Ramsay. London 1908. 8. 444 pg. cloth. Mark 7,80.

Schluß der Redaktion: den 4. Mai 1908.