

# Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I.

Nr. 22.

3. Juni.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

William Ramsay, *Über den Zerfall der Elemente.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 329—38. — C. 1908. I. 1511.) GROSCHUFF.

W. Ramsay, *Das Elektron als chemisches Element.* Die Wandlungen in unseren Anschauungen von dem Wesen der Elektrizität werden rekapituliert. Seit man die freie Existenz negativer elektrischer Atome kennt, aber freie positive Elektronen nicht hat isolieren können, schließt man: positive Elektrizität ist nur Mangel an negativer. Elektrizität ist Substanz, nicht Zustand der Materie. Verbb. zwischen negativen Elektronen u. materiellen Atomen (= Ionen) finden sich nicht nur im gasförmigen u. gel. Zustand, sondern, wie sich aus der weitgehenden Analogie zwischen den festen und gelösten Salzen schließen läßt, auch im festen Zustand. Dss Metall Natrium ist wahrscheinlich eine Verb. eines uns unbekanntes, elektronfreien Stoffes (Na) mit dem Elektron *E*. J. J. THOMSON hat gezeigt, daß Zn seine Elektronen leichter verliert als Pt, was mit den Vorgängen in der galvanischen Zelle Zn-Elektrolyt-Pt übereinstimmt. — Der Vf. ersetzt die Valenzstriche, wie in H— — Cl durch Pfeile, wo die Pfeilrichtung die Richtung des Elektronenüberganges anzeigt,

Auch die Konstitution von komplexen Verbb. u. Molekularverbb. läßt sich in ähnlicher Weise darstellen.  
z. B. H  $\rightarrow$   $\begin{matrix} \text{H} \\ \downarrow \\ \text{N} \end{matrix}$   $\leftarrow$  H. Fluoreszenz und Tautomerie bei organischen Stoffen beruhen wahrscheinlich auf einer Oszillation des Elektrons, dessen Schwingung in einer zu mindestens ultravioletten Färbung zum Ausdruck kommt. (Österr. Chem. Ztg. [2] 11. 111—12. 15/4. [14/4.\*]; Chem.-Ztg. 32. 437. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 93. 774—88. Wien-London.) W. A. ROTH-Greifswald.

William Ramsay, *Die radioaktiven Gase und ihre Beziehung zu den edlen Gasen der Atmosphäre.* Die Geschichte der Entdeckung von Argon und Helium wird berichtet: RAMSAYS chemische Methode (Absorption des N durch Mg) und Lord RAYLEIGHS physikalische („Funken“ und Diffundierenlassen) führten zu dem gleichen Ziel der Entdeckung des A, dem sich die des He, dessen Bestätigung als Element, die Prophezeiung der Existenz des Ne, die Entdeckung des Kr, des Ne anschloß. Durch die Entdeckung der radioaktiven Erscheinungen bekommen die Edelgase eine noch größere Bedeutung, da die emanieren Gase ebenfalls chemisch indifferent sind, die  $\alpha$ -Strahlen möglicherweise aus He bestehen, u. die Ra-Emanation He bildet.

Die Umwandlung von Cu in Li durch die Einw. der Radiumemanation hat der Vf. viermal beobachtet. 1 ccm Radiumemanation würde mehr Energie abgeben wie 3 cbm explodierendes Knallgas. Mit einer größeren Emanationsmenge zersetzt der Vf. Kohlensäure, Ammoniak und Chlorwasserstoff. Ebenso findet die Rückbildung aus den Zersetzungsprodd. statt. (Pharm. Post 41. 371—72. 21/4. 379—80. 24/4. [11/4.\*] London-Wien.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. A. Müller, *Über eine Demonstration der Phasenregel von Gibbs*. Vf. gibt eine Ableitung der Phasenregel ohne Hinzuziehung der Thermodynamik.  $n$  unabhängige Stoffe mit  $\varphi$  Phasen müssen  $\varphi - 1$  trennende Oberflächen haben. Die Masse  $m$  eines der Körper, welche durch die Einheit der Oberfläche in der Einheit der Zeit von einer bestimmten Phase zur benachbarten gelangen kann, ist eine Funktion des Druckes, der Temperatur und der Zus. der Phasen. Ebenso verhält es sich mit einer Masse  $m'$ , die im entgegengesetzten Sinne durch dieselbe Oberfläche wandert. Als Bedingung für die Unveränderlichkeit des Gehaltes der Phase an jenem Körper und für das Nichtverschwinden einer der Phasen genügt die Beziehung  $m = m'$ . Für jede trennende Oberfläche und für jeden Körper im System besteht eine analoge Gleichung; im ganzen existieren also  $n(\varphi - 1)$  Gleichgewichtsgleichungen.

Wenn  $a_i, b_i, \dots, s_i$  die Massen der verschiedenen Körper in der Einheit der Masse einer der Phasen bedeuten, so ist  $a_i + b_i + \dots + s_i = 1$ . Die  $\varphi$  Phasen liefern  $\varphi$  solche Gleichungen. Schließlich, wenn  $M_1, M_2, \dots, M_\varphi$  die Massen der verschiedenen Phasen,  $p_1, p_2, \dots, p_\varphi$  die Massen eines Körpers mit der Gesamtmasse  $p$  im System für die Einheit der Phasenmasse sind, so folgt die Beziehung:

$$p_1 M_1 + p_2 M_2 + \dots + p_\varphi M_\varphi = p.$$

Die  $n$  unabhängigen Körper geben  $n$  analoge Gleichungen. Die auf das Gleichgewicht wirkenden Variablen können außer Druck und Temperatur die  $n$  Massen der unabhängigen Körper und die  $n\varphi$  Massen derselben in der Masseneinheit der verschiedenen Phasen sein. Letztere aber sind willkürlich, so daß das Gleichgewicht allein erreicht wird durch den Wechsel zwischen den trennenden Oberflächen der Phasen. Im ganzen resultieren so  $2 + n + n\varphi$  Variable und zwischen diesen  $n(\varphi - 1) + \varphi + n = n\varphi + \varphi$  Gleichungen. Der Freiheitsgrad des Systems ist demnach:  $V = 2 + n + n\varphi - n\varphi - \varphi = n + 2 - \varphi$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 866—68. [21/4.\*]) LÖB.

Adolf Heydweiller, *Über die Oberflächenspannung verdünnter wässriger Salzlösungen*. Die auf ein Grammolekül bezogene prozentuale Änderung der Oberflächenspannung der Lsg. gegen reines W. ( $\Delta$ ) nimmt bei größeren Verdünnungen mit steigender Konzentration beträchtlich ab; sie geht durch ein Minimum u. läßt sich auf den Einfluß der ionisierten und der nichtionisierten Molekeln auf das W. und die Wechselwrkg. der Ionen und Molekeln zurückführen. Der Vf. berechnet die Werte der Konstanten für Lsgg. von LiCl,  $\frac{1}{2}$  MgCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NaCl, HCl,  $\frac{1}{2}$  SrCl<sub>2</sub> u.  $\frac{1}{2}$  BaCl<sub>2</sub>.

$\Delta = A i + B(1 - i) + C m$ . Die Größe  $C$ , ein Maß für den inneren Kohäsionsdruck des gel. Körpers, hängt mit der Konstante  $a$  der VAN DER WAALSschen Gleichung zusammen. Die für  $a$  aus  $C$  berechneten Werte sind von derselben Größenordnung (0,006—0,06) wie für die Gase. Die Konstante  $B$  nimmt innerhalb der Chloridreihe mit steigendem Mol.-Gew. ab, wobei die Werte durch Null hindurchgehen; der Ioneneinfluß  $A$  ist stets positiv u. weist mit steigendem Mol.-Gew. ein Minimum auf. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 6. 245—48. 30/3. [6/3\*.] Münster i. W. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Flusin, *Über die Rolle der Aufsaugung bei der Osmose der Flüssigkeiten*. Die Fähigkeit einer Membran, in einer Fl. durch Adsorption der letzteren eine Gewichtszunahme zu erfahren, bezeichnet Vf. als Aufsaugung (imbibition). Vf. sucht mit Hilfe ihrer quantitativen Best. die Natur der auswählenden Eigenschaften der Membran zu präzisieren und ihre Bedeutung für die osmotischen Erscheinungen klar zu stellen. Das Gewicht der in eine Fl. eingetauchten Membran wird nach

oberflächlichem Trocknen zwischen Filtrierpapier bestimmt. Sie wird außerdem trocken und während des Eintauchens gewogen. Aufsaugungskoeffizient ist das von 100 g Membran absorbierte Flüssigkeitsvolumen in ccm. Vf. beschreibt die Fehlerquellen der Methode, den Einfluß der Temperatur, der Membranbeschaffenheit und untersucht Membrane aus *Kautschuk*, *Pergamentpapier*, *Schweinsblase*, *Viscose* in den verschiedensten Fl. Er unterscheidet aktive Fl., die sofort energisch absorbiert werden, von inaktiven mit sehr schwacher Affinität zur Membran. Mit den Aufsaugungskoeffizienten wird die Geschwindigkeit der Osmose (débit osmotique) verglichen. Das Verhältnis der letzteren zu den Aufsaugungskoeffizienten nach einer Minute, der Anfangskoeffizient der Aufsaugung, wechselt mit der Natur der Fl., zeigt aber stets die gleiche Reihenfolge wie der osmotische Verlauf und angenäherte Proportionalität mit dem letzteren. Bezüglich der zahlreichen Einzelresultate sei auf das Original verwiesen.

In ähnlicher Weise wird das osmotische Verhalten von Lsgg. mit dem Aufsaugungskoeffizienten verglichen, wobei auch künstliche Membranen aus Kupferferrocyanid verwendet werden. Das allgemeine Ergebnis der Verss. ist, daß die Osmose durch mindestens drei Faktoren bestimmt ist: durch den Aufsaugungskoeffizienten der Membran für aktive Fl., durch die Abnahme dieses Koeffizienten in Ggw. inaktiver Fl. oder gel. Stoffe, durch die gegenseitige Anziehung der beiden Fl. oder des Lösungsmittels und des gel. Körpers. Für die Osmose reiner Fl. werden die Fälle: Aktive Fl. gegen inaktive Fl., gegenseitige Osmose aktiver Fl., Osmose einer aktiven Fl. gegen verschiedene inaktive Fl. behandelt. In der Osmose der Lsgg. werden durchlässige und halb durchlässige Membranen gesondert, aber als Spezialfälle der Aufsaugungsphänomene behandelt. Vf. zieht den Schluß, daß die osmotischen Vorgänge mit den gleichsam chemischen Affinitäten der Membran gegenüber den osmotisch wirksamen Substanzen in einer quantitativen Beziehung stehen. (Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 480—522. April.) LÖB.

G. Boizard, *Über die elektrische Leitfähigkeit in Mischungen von Säure oder Base mit Wasser.* (Fortsetzung von S. 1514.) In diesem Teil bestimmt Vf. die Leitfähigkeit des Hydrats  $H_2SO_4 + H_2O$  und den Einfluß verschiedener Zusätze, wie Sulfate, anorganischer und organischer SS., Nitrate, Chromate etc. Weiter werden Mischungen von  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ ,  $KOH$  und  $NaOH$  mit W. unter den verschiedensten Bedingungen und mit verschiedenen Zusätzen untersucht und eingehende theoretische Darlegungen gegeben. Da sich der genauere Inhalt der Arbeit der auszugsweisen Wiedergabe entzieht, seien nur die allgemeinen Ergebnisse angeführt; bezüglich der einzelnen Daten sei auf das Original verwiesen.

1. In Mischungen guter Elektrolyte mit W. existieren zwei Konzentrationen, eine niedrige und eine hohe, zwischen denen Zusatz eines starken oder schwachen Elektrolyten eine Leitfähigkeitsverminderung hervorruft.

2. Diese Umkehrungspunkte hängen von der Temperatur und der Menge des zugesetzten Elektrolyten ab. Für gute, nicht auf das Lösungsmittel wirkende Elektrolyte bleibt an jenen Punkten das Leitvermögen unverändert.

3. Alle Änderungen der Leitfähigkeit sind Funktionen der Temperatur; es besteht zwischen ihnen und entsprechenden Viscositätsänderungen und Gefrierpunktserniedrigungen keinerlei Beziehung.

Ferner weist Vf. auf speziellere Übereinstimmungen zwischen seinen Resultaten und seiner Theorie hin. (Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 433—79. April.) LÖB.

H. Stanley Redgrove, *Über die Berechnung von thermochemischen Konstanten.* 2. (Vgl. Chem. News 96. 188; C. 1907. II. 1831.) Will man Gesetzmäßigkeiten der thermochemischen Konstanten *organischer Verbö.* finden, so ist es zweckmäßig,

nicht die Bildungswärmen, sondern die Verbrennungswärmen miteinander zu vergleichen, da kleine Versuchsfehler die letzten Größen weit weniger entstellen als die ersteren. Dem Vf. gelingt es, ein additives Gesetz aufzustellen, daß die *Verbrennungswärmen* sämtlicher *Halogenverbb.* umfaßt. Der Ersatz eines H-Atoms durch ein Atom Cl, Br oder J verändert die Verbrennungswärmen um einen für jedes Halogen charakteristischen, konstanten Wert, der auch beim Ersatz eines 2. und 3. H-Atoms unverändert bleibt. Die Stellung des Halogens übt auf die Verbrennungswärme keinen Einfluß aus. Aus der erhaltenen Gesetzmäßigkeit lassen sich dann auch die „fundamentalen Bildungswärme konstanten“ der Halogene berechnen.

Dem Vf. war es nicht geglückt, eine Formel für das feste *Kohlenstoffmolekül* zu finden, die die richtige Berechnung der Verbrennungswärme gestattet (S. 713). Der Grund hierfür liegt in der wahrscheinlich nicht richtigen Annahme, daß die latente Wärme eines festen Stoffes gleich der Arbeit ist, die zur Aufspaltung einer komplexen Molekel in einfache erforderlich ist. (Chem. News 97. 183—85. 16/4. The Polytechnic, London W.)

SACKUR.

### Anorganische Chemie.

G. Leithäuser u. R. Pohl, *Über den Einfluß des Ozons auf die Kondensation von Wasserdampf.* (Vorläufige Mitteilung.) Die älteren Angaben widersprechen einander. Das Einsetzen des Nebels ohne die für Ionen charakteristische Entspannung wie die Beständigkeit äußerst feiner Nebeltröpfchen machen es wahrscheinlich, daß für die Wrkg. des Ozons nicht die Ggw. von Ionen maßgebend ist, sondern daß die Entstehung des Nebels auf die B. chemischer Prodd. zurückzuführen ist, welche die Dampfspannung des Wassers außerordentlich herabsetzen. Dafür sprechen auch die Versuche der Vf. Die Nebelbildung durch Ozon nimmt mit wachsendem Stickstoffgehalt zu. In 96,2%igem Sauerstoff gibt ein Ozongehalt von 68 g/cbm kaum merkliche Nebelbildung, während bei Ozonisierung von Luft schon einige Zehntel g/cbm Ozon beträchtliche Kondensation herbeiführen. Die bei der Einw. von stillen Entladungen auf trockene Stickstoff-Sauerstoffgemenge entstehenden Stickoxyde scheinen also die dem Ozon zugeschriebene Nebelbildung zu veranlassen. Beseitigt man die Oxyde durch Kühlung auf  $-79^{\circ}$ , so bleiben bei der Verwendung von 93%ig. Sauerstoff 75—80 g Ozon im Kubikmeter unwirksam, während bei Luft die Ozonmenge sogar verzehnfacht werden muß, um den gleichen Effekt zu erzielen. Mischt man dem Ozon  $N_2O_5$  zu, so genügen kleine Ozonmengen, um die blauen Nebel zu erzeugen. Bei ozonfreiem Sauerstoff und  $N_2O_5$  fehlen die blauen Nebel, es tritt nur großtropfiger, grauer Nebel auf. Die Vf. schließen daher, daß die Ursache des feinen blauen Nebels ein Stickstoffsäureanhydrid ist, das durch die Einw. des  $O_3$  auf  $N_2O_5$  entsteht, vielleicht der von WARBURG u. LEITHÄUSER (Sitzungsber. Kgl. P. Akad. Wiss. Berlin 1907. 229; C. 1907. I. 1173) beschriebene Körper Y.

Entwickelt man den Sauerstoff aus  $KClO_3$ , so ist er stickstofffrei, erzeugt aber beim Ozonisieren in Wasserdampf einen intensiven Nebel, dessen Farbe sich wesentlich von der des Stickoxydnebels unterscheidet. Nach Waschung mit KOH und  $H_2SO_4$  hört die Nebelbildung auf, die also in diesem Fall ebenfalls von einem Säureanhydrid, und zwar von einem Chlorsäureanhydrid herrührt. Stickoxydfreies Ozon durch Schwefelsäure oder Jodkaliumlg. geleitet, gibt ebenfalls dicke Nebel (B. eines Schwefelsäureanhydrids oder B. von Jodsäure). (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 6. 249—55. 30/3. [6/3\*.] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. W. Turrentine, *Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Metalle.* Zersetzt

man das *Persulfat* in Ggw. einer unl. Anode oder in Abwesenheit einer Anode, so bildet sich O, z. B. aus gesättigter Ammoniumpersulfatlsg. und konz.  $H_2SO_4$  bei Ggw. von wenig  $MnSO_4$  als Katalysator. Ist dieses Freiwerden von Sulfationen analog demjenigen, welches durch Elektrolyse von einer Sulfatlsg. hervorgebracht wird, so sollte man erwarten, daß ein lösl. Metall, welches so als Anode wirkt, auch hierbei angegriffen wird und vollständig in Lsg. geht. Zur Prüfung dieser Frage (auf Veranlassung von BANCROFT) bestimmte der Vf. die Löslichkeit einer Reihe von Metallen in verd. wss. Ammoniumpersulfatlgg. und stellte in jedem Fall den Verbrauch von Persulfat fest. Seine Resultate sind: Sulfationen werden entladen, wenn Persulfate in wss. Lsg. zers. werden. Diese Ionen verhalten sich wie die elektrolytisch erzeugten Sulfationen. *Kupfer* verhält sich in Ammoniumpersulfatlg. wie wenn es als Anode bei der Elektrolyse der Sulfate verwendet wird. Nickel, Cadmium und Aluminium vertreten die Analogie zwischen der chemischen Korrosion in Ammoniumpersulfat und der elektrolytischen Korrosion in Ammoniumsulfat. *Eisen* wird von Persulfaten gel.; ein Teil des gel. Fe erscheint danach als Ferrisulfat, durch Oxydation durch Persulfatlsg. entstanden. Die bei der Hydrolyse von Ferrisulfat gebildete Säure wirkt als Katalysator bei der Rk. zwischen Fe und W. (Journ. of Physical Chem. 11. 623–31. November 1907. CORNELL Univ.) BLOCH.

**William Bettel**, *Ist „Tellur“ ein Gemisch aus zwei Elementen?* Beim Abtreiben eines tellurhaltigen Silbererzes hat der Vf. folgende auffällige Erscheinung beobachtet. Das Silber „blickte“ wie gewöhnlich, verlor aber dann seine kugelige Gestalt und verlief unregelmäßig, wie Quecksilber auf einem reinen Metall beim Amalgieren; in der Mitte des großen Fleckes blieb ein Silberkorn zurück. Eine Best. des Silbergehaltes des Erzes nach der üblichen Methode war unmöglich. Das Erz enthielt 5–6% „Tellur“, das sich nach der Reindarstellung beim Legieren mit Silber von dem gewöhnlichen Tellur wieder durch die B. jener breiten Verlaufzone beim Abtreiben unterschied. Die Herkunft des Erzes ließ sich nicht feststellen. An einem andern Erz ist das Verhalten des „Tellurs“ ebenfalls, wenn auch in viel schwächerem Maße konstatiert worden. Auch in Silbergegenständen konnten Spuren von „ $\beta$ -Tellur“ festgestellt werden. Das vermutliche neue Element bildet also mit Ag wahre Legierungen, die weniger leicht oxydiert werden als Pb, Bi, Te, Se, Sb etc.; es ist durch öftere Kuppelation mit Pb oder Bi nicht zu entfernen; es ist l. in  $H_2SO_4$ , die es ebenso färbt wie gewöhnliches Te, dem es in allen Rkk. gleicht. In gewisser Menge ist das neue Element in jedem käuflichen Tellurpräparat vorhanden. Jenes Verhalten bei der Kupellation zeigt kein bislang bekanntes Element. Eine weitere Unters. von tellurhaltigen Silbererzen ist daher erwünscht, da sie vielleicht das anomale At.-Gew. des Tellurs nach der BRAUNERSchen Hypothese erklärt. (Chem. News 97. 169–70. 10/4. Johannesburg, Transv.) W. A. ROTH-Greifswald.

**H. Brereton Baker**, *Das Atomgewicht des Tellurs*. A. H. BENNETT und der Vf. haben das At.-Gew. des Te nach zwei unabhängigen Methoden zu 127,60 und 127,61 gefunden (S. 207). MARCKWALD (S. 441) veröffentlichte fast gleichzeitig Resultate einer Unters., nach denen das At.-Gew. zu 126,85 festgestellt wurde. Die Bestst. basierten auf der Unters. von Ausgangsstoffen, die Krystallwasser enthielten. Dabei liegt die Gefahr vor, daß Fehler durch Krystallwassereinschlüsse in die Resultate hineingetragen werden können. Vf. macht Mitteilung von Beobachtungen, die diese Vermutung zu bestätigen scheinen, z. B., daß Krystalle der Tellursäure beim Erhitzen knistern. Verss. des Vfs. und BENNETTS machen es wahrscheinlich, daß der Wassergehalt in krystallisierter Tellursäure nicht konstant ist. Der Vf. spricht die Erwartung aus, daß die At.-Gew.-Best. durch MARCKWALD nach anderen Verff. wiederholt werden wird.

BETTEL (vgl. vorsteh. Ref.) hatte aus der Tatsache, daß Silbertellurid beim Kupellieren mit Blei als Perle verspritzt, gefolgert, es müsse ein fremdes Element enthalten. Der Vf. hat neue Verss. mit Tellur verschiedener Herkunft angestellt, das Phänomen ebenfalls beobachtet, hat aber die Überzeugung gewonnen, daß Silbertellurid eine geringere Oberflächenspannung als reines Silber hat, und daß nur daraus die Erscheinung herrührt, nicht aber von einem fremden Element. (Chem. News 97. 209—10. 1/5. Oxford. Christ Church.)

MEUSSER.

G. M. Johnstone Mac Kay, *Beitrag zum Studium des Hydroxylamins*. Zur Best. der Leitfähigkeit wss. Lsgg. von Hydroxylamin stellt man sich die Lsgg. durch Auflösen abgewogener Mengen festen Hydroxylamins her, da die Gehaltsbest. wss. Lsgg. mittels Jod in Ggw. von tertiärem Natriumphosphat keine zuverlässigen Resultate gibt; das bei diesen Verss. verwendete freie Hydroxylamin wurde nach UHLENHUTH (LIEBIGS Ann. 311. 117; C. 1900. II. 12) dargestellt, wobei das nach ADAMS (Amer. Chem. Journ. 28. 198; C. 1902. II. 1030) gewonnene Phosphat als Ausgangsmaterial diente. Die Leitfähigkeit der Lsgg. wurde nach KOHLRAUSCH bestimmt unter Anwendung von Zinnekroden, da Platin, Silber, Nickel u. Quecksilber, besonders stark aber Kupfer, das Hydroxylamin katalytisch in Ammoniak umwandeln. Die aus den Resultaten dieser Verss. sich ergebende geringe Dissoziation der Hydroxylaminlsgg. wird im allgemeinen durch die nach LOOMIS (Ztschr. f. physik. Ch. 37. 407; C. 1901. II. 162) bestimmten molekularen Gefrierpunktsdepressionen dieser Lsgg. bestätigt. In der folgenden Tabelle bedeutet  $v$  das Volumen der Lsg. in l per Grammol.  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\mu_v$  die spez. Leitfähigkeit in der Einheit von KOHLRAUSCH bei 18° und  $M. D.$  die molekulare Gefrierpunktsdepression:

$v$	$\mu_v$	$M. D.$	$v$	$\mu_v$	$M. D.$
0,0994	0,031	—	10,0	0,28	1,81
0,2	0,018	—	20,0	0,40	1,90
0,5	0,027	—	50,0	0,52	1,96
1,0	0,051	1,77	100,0	0,76	2,04
2,0	0,093	1,78	200,0	1,3	—
5,0	0,098	1,80	500,0	1,4	2,25.

Die Reihe der Leitfähigkeiten zeigt zwischen den Konzentrationen 2-n. u. 10-n. ein Minimum, dessen Bedeutung aber nicht aufgeklärt wurde. Geschmolzenes Hydroxylamin hat bei etwas über 33° eine spez. Leitfähigkeit von ca.  $83 \times 10^{-9}$  reziproken Ohms, welche zwischen denen des fl.  $\text{NH}_3$  und des Hydrazinhydrats liegt. (Proc. and Transactions of the Nova Scotian Inst. of Science 11. II. 324—37. 16/4. [9/4.\*] 1906. Halifax. Dalhousie Univ.)

FRANZ.

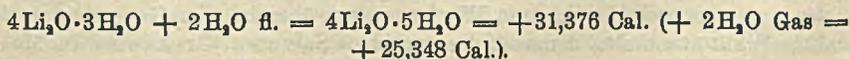
F. Carlo Palazzo u. F. Maggiacomo, *Über die Konstitution der phosphorigen Säure*. Vff. geben zunächst einen Überblick über die bisher sich mit der Konstitution der phosphorigen S. beschäftigenden Arbeiten und beschreiben dann die eigenen Verss. Bei Einw. von Diazoäthan auf phosphorige Säure erhielten Vff. in theoretischer Ausbeute den bereits bekannten Diäthylphosphorigsäureester. Danach kommt der freien, phosphorigen Säure wie ihrem Diäthylester die asymm. Formel  $(\text{OH})_2\text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{H} \end{matrix}$  zu. Die angewandte reine, wasserfreie, phosphorige S., F. 71°, reagiert mit Diazoäthan auch bei niedriger Temperatur sehr lebhaft; bei jedem Zusatz der S. zur äth. Lsg. des Reaktivs bei  $-5^\circ$  fand immer heftige N-Entw. statt. Die Verss. wurden stets in einer trockenen  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre ausgeführt, um Oxydationen zu vermeiden. Die äth. Fl., vorsichtig mit phosphoriger S. entfärbt, wurde zuletzt mit etwas äth. Diazoäthanlsg. versetzt, um völlig den geringen Überschub zu verjagen,

das Lösungsmittel alsdann auf dem Wasserbade vertrieben und der Rückstand einmal bei vermindertem Druck ( $\text{CO}_2$ ), dann bei gewöhnlichem Druck ebenfalls in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre destilliert. Der *Diäthylphosphorsäureester* zeigte Kp. 186 bis  $187^\circ$ , bezw.  $\text{Kp}_{20}$ .  $90^\circ$ , während in der Literatur Kp.  $184\text{--}185^\circ$  von MICHAELIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1004), Kp.  $184\text{--}186^\circ$  von LEVITSKY (C. 1903. II. 22) und  $187\text{--}188^\circ$  von ARBUSOW (C. 1906. II. 1639) angegeben werden. Auch bei Anwendung von überschüssigem Diazoäthan entsteht immer der Diäthylester, der übrigens ganz indifferent gegen das Reaktiv ist. — Auch *selenige S.* liefert mit Diazoäthan den *Diäthylester*, Kp.  $180\text{--}185^\circ$ , so daß ihr ebenfalls die asymm. Formel zukommt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 432—38. 5/4. Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**G. Tschermak**, *Über die Darstellung der Kieselsäuren*. Vf. hält für die Darst. der Kieselsäuren nach seiner Methode die Erfüllung folgender Bedingungen für erforderlich: Sicherheit über Zus. und Reinheit des Ausgangsmaterials, Reinheit der zu prüfenden Kieselsäuren, zweckmäßige Begrenzung der Gewichtsmengen ( $1\text{--}1,5$  g), zweckmäßige Zeitintervalle für die Wägungen (im allgemeinen 24 Stdn.), geeignete Verdampfungsgeschwindigkeit (nicht zu gering), Berücksichtigung der Temperatur, Beobachtung der Erscheinungen beim Trocknen u. Wiederholung der Verss. Gegen MÜGGE (S. 1367) wird der Vorwurf gemacht, daß er sich nach diesen Bedingungen nicht gerichtet hat. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 225—30. 15/4.) HAZARD.

**de Forcrand**, *Einwirkung der Hitze auf die Lithionhydrate*. Das nach den Angaben von DITMAR erhältliche krystallinische Hydrat  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  wird durch etwa einstündiges Erwärmen im H-Strom auf  $33^\circ$  trocken erhalten. Lösungswärme bei  $15^\circ$   $+0,51$  Cal. Durch wochenlange Aufbewahrung im Vakuum oder durch einstündiges Erhitzen im H-Strom auf  $140^\circ$  geht das Hydrat in *Lithiumhydroxyd*,  $\text{LiOH}$ , von gleichem Kondensationsgrad über. Verwitterter, weißer, nicht geschmolzener Körper; Lösungswärme  $+4,465$  Cal. Der Kp. des krystallinischen Hydrats  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  liegt bei  $181^\circ$ . Durch Erhitzen auf höhere Temperatur werden polymerisierte Lithiumhydroxyde erhalten, ähnlich dem reinen  $\text{LiOH}$  des Handels. Die Zus. des *Lithiumhydroxyds des Handels* schwankt nach Abzug der geringen Verunreinigungen zwischen  $\text{LiOH}\cdot 0,15\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{LiOH}\cdot 0,19\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Prod. verliert im H-Strom erst bei  $445^\circ$  unter gleichzeitigem Schmelzen eine Spur W.; seine Zus. entspricht alsdann der Formel  $4\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Durchscheinende, weiße, glänzende, rissige Masse von krystallinischer Oberfläche und ebensolchem Bruch; Lösungswärme dieses *kondensierten Hydrats*  $+8,182$  Cal. Bei weiterem Erhitzen im H-Strom verliert dieses Hydrat bei  $540^\circ$  langsam, bei  $570^\circ$  rasch eine weitere Spur W. und geht in eine weiße, matte, nicht krystallinische, emailleähnliche M. von der Zus.  $4\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  über; Lösungswärme  $+16,026$  Cal. Tagelang andauerndes Erhitzen auf  $570^\circ$  führt außerordentlich langsam weitere Abgaben von W. herbei, ohne daß ein Stillstand hierin eintritt. Durch  $8\text{--}10$ -stündiges Erhitzen auf  $660^\circ$  oder  $2$ -stündiges Erhitzen auf  $780^\circ$  gelangt man zum wasserfreien Oxyd  $\text{Li}_2\text{O}$  oder besser  $(\text{Li}_2\text{O})_n$ .

Aus den Lösungswärmen der beiden kondensierten Hydrate läßt sich ableiten:



Hieraus folgt der Kp. des Hydrats  $4\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zu  $572^\circ$ . Nimmt man an, daß beim Übergang des Hydrats  $4\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zum wasserfreien Oxyd ebenfalls eine Änderung in dem Polymerisationsgrad nicht eintritt, daß also das wasserfreie Oxyd der Formel  $(\text{Li}_2\text{O})_4$  entspricht, so erhält man:  $4\text{Li}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \text{ fl.} = 4\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{H}_2\text{O} =$

+60,696 Cal. (+ 3H<sub>2</sub>O Gas = +29,892 Cal.). Hieraus folgt der Kp. des Hydrats 4Li<sub>2</sub>O·3H<sub>2</sub>O zu 723,4°. Die Wärmeentw. beim Übergang von 4Li<sub>2</sub>O·5H<sub>2</sub>O zum kristallinischen Hydrat LiOH·H<sub>2</sub>O läßt sich auf die gleiche Weise nicht berechnen, weil hier ein Wechsel im Polymerisationszustand eintritt. Nimmt man das Mittel aus den Lösungswärmen der beiden kondensierten Hydrate = +12,104 Cal., so kann man die Wärmemenge, welche bei der Fixierung von H<sub>2</sub>O (fl.) durch das kondensierte Li<sub>2</sub>O entwickelt wird, zu +19,096 Cal. berechnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 802—6. [13/4\*].) DÜSTERBEHN.

F. K. Cameron u. W. O. Robinson, *Über die Löslichkeit von Calciumcarbonat in wässrigen Lösungen von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat bei 25°*. (Vgl. CAMERON, SEIDELL, Journ. of Physical. Chem. 6. 50; CAMERON, Journ. of Physical Chem. 11. 495; C. 1902. I. 1041; 1907. II. 1892.) Die Vf. prüften diese Löslichkeit einmal bei Ausschluß von CO<sub>2</sub> und dann in einer reinen CO<sub>2</sub>-Atmosphäre. Sie fanden, daß Calciumcarbonat viel löslicher ist in wss. Lsgg. von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als in KCl; die Lsg. D<sup>25</sup><sub>25</sub>, 1,021 enthielt z. B. 3,15% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 0,0116% CaCO<sub>3</sub>, D<sup>25</sup><sub>25</sub>, 1,084 10,48% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 0,0188% CaCO<sub>3</sub>, die Lsg. D<sup>25</sup><sub>25</sub>, 1,024 3,90% KCl u. 0,0078% CaCO<sub>3</sub>, D<sup>25</sup><sub>25</sub>, 1,179 26% KCl u. 0,0060% CaCO<sub>3</sub>. Die Löslichkeitskurve für CaCO<sub>3</sub> in KCl-Lsgg. geht über ein Maximum. Lsgg. von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> höherer Konzentration lösen viel mehr CO<sub>2</sub> als die entsprechenden Lsgg. von KCl, und in solchen Lsgg. tritt eine Änderung der festen Phase ein, über 1,37% SO<sub>3</sub> (oder 2,98% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) entstehen feine Krystalle von Syngenit. (Journ. of Physical Chem. 11. 577—80. Nov. 1907. Bureau of Soils, U. S. Dep. of Agric. Washington.) BLOCH.

J. Sand und F. Grammling, *Über die Molekülgröße des graublauen Chromtrichloridhexahydrats. I. Neutralisierung des graublauen Salzes durch Natronlauge*. Die Hydrolyse des graublauen Salzes beim Hinzufügen von NaOH zu der (stark sauer reagierenden) wss. Lsg. erfolgt stufenweise; zuerst geht die Farbe der Lsg. in Grün über, sie bleibt aber durchsichtig (bis zu einem Zusatz von 1 NaOH auf 1 Cr), bei weiterem Zusatz wird die Fl. opalisierend (bis zu 2 NaOH auf 1 Cr), erst dann bildet sich mit dem dritten Mol. NaOH der Chromhydroxydniederschlag. Die erste Stufe dieser Hydrolyse verfolgen Vf. durch elektrochemische Messungen, indem sie ähnlich wie SAND u. EISENLOHR (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 68; C. 1907. I. 452) die Veränderungen der EMKK. messen, die eine Lsg., der man tropfenweise NaOH zusetzt, gegen eine reine wss. Lsg. aufweist. Für die EMKK.  $\pi$  dieser Konzentrationsketten und für die Änderung von  $\pi$  mit dem Zusatz von NaOH läßt sich unter der Annahme, daß diese erste Neutralisierungsstufe nach dem Schema:  $(Cr^{++})_n + nOH' = n(CrOH^{+})$  verläuft (und unter Zugrundlegung der WERNER-GUBSENSchen Formel für das Salz, wonach  $n = 1$  ist), eine Gleichung ableiten. Die gemessenen Werte stimmen aber mit dieser Gleichung durchaus nicht überein. Wohl aber wird die Übereinstimmung eine vorzügliche, wenn man die Gleichung für  $\pi$  unter der Annahme, daß in dem obigen Reaktionsschema  $n = 2$  ist, ableitet, d. h. wenn man annimmt, daß das graublaue Chromtrichlorid ein sechswertiges Dichromkation bildet, also wenn es die doppelte der bisher angenommenen Molekülgröße hat. Die abgeleitete Gleichung stimmt vorzüglich mit den experimentell bestimmten Werten von  $\pi$  überein. Im Gegensatz zu der Annahme WERNERS besitzt demnach das graublaue Salz zwei Cr-Atome im Molekül: es liegt eine n. elektrolytisch dissoziierende Verb. Cr<sub>2</sub>[12H<sub>2</sub>O] Cl<sub>6</sub> vor, also nicht ein Isomeres, sondern ein Polymeres des gewöhnlichen Salzes.

Dagegen wird für das grüne Chromtrichloridhydrat das einfache Molekulargewicht, also die übliche Formel Cr[Cl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O durch ähnliche elektrochemische Hydrolysemessungen bestätigt. — Die Bindung der beiden Chromatome im



unterscheiden. Die grünen, festen Sulfate von der Form  $\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sind Polymere des n. Sulfats, das nur in Lsg. existiert, sich aber auch in Lagg. mit zunehmender Konzentration zu Verbb. von der Art des grünen Sulfats RECOURAS polymerisiert. Eine weitere Veränderung des n. Sulfats tritt bei starker Verdünnung auf, indem es sich dann, wie Vf. durch Leitfähigkeitsmessungen nachwies, hydrolysiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 90—101. Jan.) BELL.

I. Bellucci u. P. de Cesaris, *Über die Ferronitrosulfüre*. VI. Mitteilung. (Forts. von S. 607.) Die Ergebnisse der weiteren Vers. über das Verhalten des Hepta- und Tetrasalzes veranschaulicht die folgende Tabelle:

a) Zers. des Heptasalzes, $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{K}$ :	
in saurem Medium ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$ ):	in alkal. Medium ( $\text{CdO}, \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ ):
Fe <sub>4</sub> im Ferrozustande	Fe <sub>4</sub> im Ferrizustande
N <sub>7</sub> { 4 Atome als NO 3 Atome als N <sub>2</sub> O	N <sub>7</sub> unter der Form als N <sub>2</sub> O
S <sub>3</sub> im Zustande als H <sub>2</sub> S	S <sub>3</sub> im Zustande als Sulfür
b) Zers. des Tetrasalzes, $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2]\text{K}_2$ :	
in saurem Medium (wie oben):	in alkal. Medium (wie oben):
Fe <sub>2</sub> im Ferrozustande	Fe <sub>2</sub> im Ferrizustande
N <sub>4</sub> { 2 Atome als NO 2 Atome als N <sub>2</sub> O	N <sub>4</sub> unter der Form als N <sub>2</sub> O
S <sub>2</sub> im Zustande als H <sub>2</sub> S	S <sub>2</sub> im Zustande als Sulfür

Vf. weisen noch darauf hin, daß, während z. B. eine wss. Lsg. des Salzes  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{K}$  unverändert lange im  $\text{SO}_2$ - oder  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom gekocht werden kann, sie schon bei gewöhnlicher Temperatur durch geringe Mengen Kaliumpermanganat oder -persulfat zers. wird. Vf. besprechen die Ergebnisse ihrer Unters. auch im Hinblick auf die Betrachtungen von CAMBI (S. 1447) über die Konstitution der Nitrosulfüre, doch sehen sie davon ab, allzuweitgehende Schlußfolgerungen zu ziehen. Im alkal. Medium reduziert offenbar das Ferroeisen das NO zu N<sub>2</sub>O nach der Gleichung:  $2\text{FeO} + 2\text{NO} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\text{O}$ . Das Tetrasalz,  $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2]\text{K}_2$ , gibt unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln den ganzen N als NO ab, dagegen bemerkt man bei Einw. von Reduktionsmitteln, wie z. B. warmer, unterphosphoriger S. auf Tetra- oder Heptasalze in dem entwickelten Gase nur N<sub>2</sub>O. Jedenfalls sprechen alle bisher beobachteten Tatsachen für die Ferroform des Eisens in den Nitrosulfüren, wofür auch die Synthese von  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{K}$  nach ROUSSIN durch Sättigen von  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. mit NO u. Erhitzen dieser Lsg. mit KSH spricht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 424—31. 5/4. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

W. Makower und S. Russ, *Über den Zerfall von Radium B und C bei hoher Temperatur*. Die Vf. haben (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 158; C. 1907. II. 128) gefunden, daß wahrscheinlich mit Ra C beim Erhitzen eine Veränderung vor sich geht, während H. W. SCHMIDT (cf. S. 929) bis 1300° keine Änderung konstatieren konnte. Nach der Meinung der Vf. ist bei SCHMIDTS Vers. eine Änderung um mindestens 5% nicht ausgeschlossen, wie aus den vergrößerten Kurven geschlossen wird. Die Erklärung, die SCHMIDT von den Vers. der Vf. gibt, lehnen die Vf. ab. (Physikal. Ztschr. 9. 250—51. 15/4. [15/2.] Manchester. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Gaudechon, *Ammoniakalische Dimercuriammoniumchloride*. Läßt man fl. oder gasförmiges NH<sub>3</sub> bei 10—15° auf  $\text{NHg}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  einwirken, so erhält man eine

kanariengelbe, amorphe Verb. von der Zus.  $(\text{NH}_2\text{Cl})_2\text{NH}_3$ , die gleichfalls durch Einw. von fl.  $\text{NH}_3$  auf  $(\text{HgO})_2\text{HgCl}_2$  und durch längere Einw. einer absol. alkoh.  $\text{NH}_3$ -Lsg. auf  $\text{NH}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  entsteht. Am besten verwendet man zur Darst. dieser Verb. ein bei niedriger Temperatur bereitetes  $\text{NH}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Die fertige Verb.  $(\text{NH}_2\text{Cl})_2\text{NH}_3$  trockne man bei  $50^\circ$  in einem  $\text{NH}_3$ -Strom. Die Verb. ist bei  $100^\circ$  bei Abwesenheit von W. beständig und kann selbst einige Minuten im Vakuum ohne Zers. auf  $170^\circ$  erhitzt werden. Durch W. wird die Verb. bei  $15^\circ$  in  $\text{NH}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{NH}_3$  zerlegt, durch konz.  $\text{NH}_3$  (200 g im l) nur sehr langsam zers.; andererseits wird  $\text{NH}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  durch monatelange Einw. von konz. wss.  $\text{NH}_3$  nicht verändert. Kalte Kalilauge spaltet das angelagerte  $\text{NH}_3$  ab, h. Kalilauge ruft Zers. in braunes, krystallinisches  $\text{HgO}$ ,  $\text{NH}_3$  u.  $\text{KCl}$  hervor. Verd.  $\text{HCl}$  bildet  $2\text{NH}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ , welche sich langsam zu  $\text{NH}_2\text{Cl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{NH}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  vereinigen. In Ggw. von W. ist eine Verb.  $(\text{NH}_2\text{Cl})_2\text{NH}_4\text{Cl}$  nicht zu erhalten.

Die Rk.:  $(\text{NH}_2\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fest +  $\text{NH}_3$  Gas =  $(\text{NH}_2\text{Cl})_2\text{NH}_3$  fest +  $2\text{H}_2\text{O}$  fl. entwickelt + 10,2 Cal. ( $\text{NH}_3$  fl. 5,9 Cal.,  $\text{NH}_3$  gel. 1,4 Cal.). Die Bildungswärme aus  $\text{NH}_2\text{Cl}$  fest und  $\text{NH}_3$  Gas berechnet sich zu + 13,5 Cal. —  $(\text{NH}_2\text{Cl})_2\text{NH}_3$  vermag bei  $0^\circ$  trocknes  $\text{NH}_3$ -Gas zu fixieren und die unter diesen Bedingungen unbeständige Verb.  $\text{NH}_2\text{Cl}\cdot\text{NH}_3$  zu bilden. Bei  $13^\circ$  wird diese Verb. eine Tension von 760 mm Hg besitzen. Die Bindungswärme des zweiten  $\text{NH}_3$ -Mol. beträgt etwa + 9,4 Cal. — Die Verb.  $\text{NH}_2\text{Cl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$  von RAMMELSBERG, PÈSCI u. RAY, welche von HOFFMANN, MARBURG u. STROMHÖLM  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  geschrieben wird, kann als das Chlorhydrat der obigen komplexen Base betrachtet und  $(\text{NH}_2\text{Cl}\cdot\text{NH}_3)\text{HCl}$  formuliert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 761—64. [6/4.\*].) DÜSTERB.

J. M. Bell u. W. C. Taber, *Über die Einwirkung von überschüssigem Kalk auf Kupfersulfatlösungen*. Werden Kalk und  $\text{CuSO}_4$ -Lsgg. in verschiedenen Verhältnissen und Konzentrationen gemischt, so soll die Zus. des Nd. von dem Mischungsverhältnis abhängig sein und danach hat man die Bordeauxmischung als besonders kompliziert angesehen. Die Verss. der Vf. bei  $25^\circ$  ergaben nun, daß die Lsgg. alkal. waren und kein durch die Ferrocyanprobe nachweisbares Cu enthielten. Das System wird also bestimmt durch die gegenseitige Löslichkeit von Kalk in Gips in Gegenwart von festem, mehr oder weniger hydratisiertem  $\text{CuO}$ . Der Teil der Kurve dieses Systems, welcher Lsgg. in Berührung mit festem Gips vorstellt, zeigt eine größere Menge Gips in Lsg. als nach CAMERON und BELL (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1220; C. 1906. II. 1235) zu erwarten. Die Farbe des Kupferniederschlags ändert sich von Blau bei stärker alkal. Lsgg. zu einem Dunkelolivgrün bei weniger alkal. Lsgg., und dieser sprungweise Wechsel ist begleitet von einer leichten Änderung in der Richtung der Löslichkeitskurven. — Zur Herst. der *Bordeauxmischung* wird ein sehr großer Überschuß von Kalk zugefügt; deshalb besteht der Nd. aus drei festen Körpern: Kalk, Gips u. dem blauen Kupferhydroxyd. Da die Lsg. mit den gewöhnlichen Reagenzien keine Kupferprobe gibt, u. da die günstige Wrkg. der Bordeauxmischung nicht der an Kalk u. Gips gesättigten Lsg. zuzuschreiben ist, so muß sie dem blauen Kupferhydroxyd oder den geringen in Lsg. befindlichen Mengen Cu zugeschrieben werden. Die Zus. der beständigen Lsgg. u. der festen Phasen zeigt folgende Tabelle:

Gramm per Liter				Feste Phasen
CuO	CaO	SO <sub>3</sub>		
0	1,21	0	. . . . .	Kalk, blaues $\text{Cu}(\text{OH})_2$
0	1,91	1,06	. . . . .	Kalk, Gips, blaues $\text{Cu}(\text{OH})_2$
0	1,20	1,13	. . . . .	Gips, blaues $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , grünes $\text{Cu}(\text{OH})_2$
0	0,88	1,28	. . . . .	Gips, grünes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

(Journ. of Physical Chem. 11. 632—36. Nov. 1907. Bureau of Soils, U. S. Dep. of Agric. Washington.) BLOCH.

J. M. Bell und W. C. Taber, *Über die Löslichkeit von Gips in Kupfersulfatlösungen*. Die Vff. studierten die Löslichkeit von Gips in Lsg. von 0,1% bis gesättigten Lsgg. von  $\text{CuSO}_4$  bei 25°. Sie fanden eine absteigende Löslichkeit von Gips bei wachsender Konzentration von  $\text{CuSO}_4$ , bis ein Minimum bei etwa 30 g  $\text{CuSO}_4$  pro l mit etwa 1,7 g  $\text{CaSO}_4$  in Lsg. erreicht ist. Von da ab zeigt sich ein ziemlich scharfes Ansteigen bis zu einer Konzentration von etwa 150 g  $\text{CuSO}_4$  pro l, wo etwa 2,05 g  $\text{CaSO}_4$  im l gelöst sind. Von da ab zeigt sich ein leichtes, aber beständiges Ansteigen, bis der Sättigungspunkt mit Bezug auf  $\text{CuSO}_4$  erreicht ist (etwa 225 g im l), wo 2,08 g  $\text{CaSO}_4$  im l in Lsg. sind. Bei diesem Punkt existieren zwei feste Phasen,  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$ , und die Lsg. hat eine konstante Zus. Der letzte Teil der Isotherme ist die Kurve der Löslichkeit von  $\text{CuSO}_4$  in verschiedenen Lsgg. von Gips. Da die Löslichkeit von Gips in W. relativ sehr klein ist, wird seine Anwesenheit sogar in gesättigten Lsgg. nur wenig Einfluß auf die Menge des gelösten  $\text{CuSO}_4$  haben. Die Löslichkeit von  $\text{CuSO}_4$  in gesättigter Gips-lsg. beträgt 22,49 g  $\text{CuSO}_4$  auf 100 g W.  $\text{CuSO}_4$  vermindert, wie alle Sulfate außer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die Löslichkeit von Gips, wie bei Verbb. mit gemeinsamem Ion zu erwarten, bei höheren Konzentrationen steigert sie die Löslichkeit. (Journ. of Physical Chem. 11. 637—38. Nov. 1907. Bureau of Soils, U. S. Dep. of Agric. Washington.) BLOCH.

P. Goerens, *Über die Anwendung der Lumièreschen Farbenphotographie in der Metallographie*. Für die Unters. von Metallschliffen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, solche Ätzmittel anzuwenden, die auf den verschiedenen Gefügebestandteilen einen Überzug herstellen, dessen Bildungsgeschwindigkeit sich von einem Bestandteil zum anderen ändert. Ein Beispiel dafür ist eine stark alkal. Lsg. von Natriumpikrat, die auf Zementit je nach ihrer Stärke einen braunen bis braunschwarzen Überzug entstehen läßt, während die anderen Bestandteile hiervon frei bleiben. Für die mkr. Unters. empfiehlt es sich, die Metallschliffe auf diese Weise nicht zu ätzen, sondern nur anzulassen; man bekommt dadurch farbenreichere Bilder. Eine geschliffene und polierte Probe wurde während einiger Stunden in eine sehr verd. Lsg. von Pikrinsäure getaucht, mit A. und Ä. getrocknet und dann auf einen durch ein Brennersystem erhitzten Kupferblock gelegt. Wenn die gewünschte Farbe erzielt ist, taucht man das Fe-Stück in k. Hg. Bei der photographischen Aufnahme fand ein MARTENSSESches Mikroskop und als Lichtquelle eine selbstregulierende Bogenlampe Verwendung. Von besonderer Wichtigkeit ist die Einschaltung einer genau abgestimmten Gelscheibe. Weitere Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Metallurgie 5. 19—23. 8/1. Aachen. Eisenhüttenmännisches Inst. der Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

K. Friedrich und A. Leroux, *Zur Kenntnis der Schmelzdiagramme der binären Systeme Platin-Arsen und Wismut-Arsen*. Das Diagramm für das System Pt-As setzt sich nach den Unterss. der Vff. aus 2 Kurvenstücken und einer bei ca. 597° verlaufenden eutektischen Geraden zusammen. Die Zeiten der eutektischen Krystallisation erreichen bei etwa 13% As ihr Maximum, was sich mit dem optischen Befund vollständig deckt. Der thermische Weg versagte zwischen ca. 6 und 18% As zur genauen Best. des Verlaufes der oberen Kurvenstücke. Soweit diese thermisch festgelegt werden konnten, wiesen sie aber auch auf die angegebene Lage des eutektischen Punktes hin. Die eutektische Gerade erreicht nach der Zeitdauer der Krystallisation einerseits bei etwa 35% As, andererseits bei 100 oder nahezu 100% Pt ihr Ende. Eine Legierung mit 97,3% Pt zeigte im Schriff noch bedeutende

Mengen Eutektikum. Danach kann ein größeres Feld von Mischkrystallen auf der Pt-Seite nicht vorhanden sein. Die Konzentration von 65% Pt und 35% As entspricht nahezu der von  $Pt_3As_2$  mit 36,7% As.

Das Diagramm für das System Bi-As setzt sich aus zwei annähernd parallelen Geraden zusammen, von denen die eine beim F. des reinen Bi (267°), die andere — von etwa 3% As ab — zwischen 480 und 490° verläuft. Eine Verbindungslinie zwischen beiden konnte nicht aufgefunden werden. Die Form, wie sie das Diagramm zeigt, kommt schichtenbildenden Systemen zu, und damit steht der optische Befund insofern im Einklang, als der As-haltige Gefügebestandteil nur in der oberen Zone der Könige angetroffen wurde. (Metallurgie 5. 148—49. 8/3. Freiberg i. S. Metallograph. u. Metallurg. Lab. der Bergakad.)

LEIMBACH.

K. Friedrich, *Das Schmelzdiagramm der Kobalt-Arsen-Legierungen*. Es wurde für Co-Legierungen mit 0—53,5% As das Schmelzdiagramm ausgearbeitet. Nach den Ergebnissen dieser Unterss. können am Aufbau in der Erstarrung begriffener oder erstarrter Co-As-Legierungen folgende Krystallarten beteiligt sein: Mischkrystalle von Co mit max. 1% As, eine  $\alpha$ - und eine  $\beta$ -Modifikation von  $Co_2As_2$ , sowie  $Co_3As$  und  $Co_3As_2$ . In den As-reichsten Legierungen tritt außerdem noch ein Gefügebestandteil auf, der möglicherweise  $CoAs$  ist. Der F. des angewandten chemisch reinen Co wurde zu 1494° (denjenigen des Ni zu 1451° angenommen) ermittelt. Die Mischkrystalle des Co mit As bilden mit der  $\beta$ -Modifikation von  $Co_2As_2$  ein Eutektikum mit ca. 30% As. Die eutektische Linie verläuft bei ca. 916°. Die Umwandlungen der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Modifikation von  $Co_2As_2$ , bezw.  $Co_3As$ , bezw.  $Co_2As_2$ , gehen vor sich bei max. 828, bezw. 352, bezw. 915°. Die Abscheidung, bezw. B. von  $\beta-Co_3As_2$ ,  $\beta-Co_3As$  und  $\beta-Co_2As_2$ , beginnt bei max. 1014, bezw. 959, bezw. 926°. Der Ast der Krystallart V. konnte bis zu max. 1179° verfolgt werden. Zwischen den genannten Modifikationen von  $Co_2As_2$ ,  $Co_3As$  und  $Co_3As_2$  konnten im Schmelzbilde Unterschiede nicht wahrgenommen werden. Die Umwandlung der  $\beta$ -Modifikation von  $Co_2As_2$  in die  $\alpha$ -Modifikation ist von einer starken Dilatation begleitet.

Soweit dies möglich ist, haben die auf Grund der thermischen Unterss. gezogenen Schlußfolgerungen durch die optische Analyse Bestätigung gefunden. Eine Verb. von der Formel  $Co_2As_2$  kann sich aus fl. Co-As-Legierungen beim Erstarren nicht abscheiden. Vom Magneten werden nur die Legierungen mit einem As-Gehalt von 0 bis etwa 38% As angezogen. Die Verb.  $Co_2As_2$  selbst ist unmagnetisch. (Metallurgie 5. 150—57. 8/3. Freiberg i. S. Metallograph. u. Metallurg. Lab. der Bergakad.)

LEIMBACH.

## Organische Chemie.

C. Neuberg und B. Rewald, *Über l- und d-Caprone Säure. Spaltung von 3-Methylpentansäure in die optisch aktiven Komponenten*. Wegen der Beziehung zu dem Isoleucin ist von den optisch aktiven Caprone Säuren das Antipodenpaar der 3-Methylpentansäuren das wichtigste. Seine Darst. gelang Vffn. auf folgende Weise. Die Darst. der inaktiven  $\beta, \beta_1$ -Methyläthylpropionsäure geschah nach den Angaben von ROMBURGH (Rec. trav. chim. Pays-Bas 6. 153) aus der entsprechenden sekundären Butylmalonsäure. Diese war aus Natriummalonester und sekundärem Butylbromid (aus wasserfreiem Acetaldehyd u. Äthylmagnesiumbromid bereitet) gewonnen. Zwecks Verseifung wurden 265 g Ester bei 15° zu einer Lsg. von 550 g KOH in 450 g W. gegeben. Auf Zusatz von 450 g W. entsteht eine homogene Mischung, zu der man unter Eiskühlung 850 g k. rauchende HCl hinzufügt. Das Reaktions-

prod. wird mit  $\ddot{A}$ . ausgezogen; die nach Abdestillieren des  $\ddot{A}$ . zurückbleibende sekundäre Butylmalonsäure erstarrt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade; wird aus h. Bzl. umkrystallisiert. Durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung geht die Säure in die 3-Methylpentansäure über. — Zwecks Zerlegung der 3-Methylpentansäure wurden 20 g der inaktiven Capronsäure in einer Mischung von 250 g A. u. 250 g W. gel. und mit 80 g Brucin versetzt. Beim langsamen Verdunsten scheiden sich nach einiger Zeit harte, große, durchsichtige Krystalle ab; nach 2—3 Monaten findet man reichliche Mengen auskrystallisierten Salzes neben einem zähen, gelbbraunen Öl. Die abgenutzten Krystalle werden mit 50%ig. A. gewaschen, aus mit etwas A. versetztem W. umkrystallisiert. Die Hauptmenge des Brucinsalzes der reinen *l*-Capronsäure wird, in wenig W. gel., mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Überschuß versetzt; dann wird gepulvertes Ammoniumsulfat bis zur Sättigung eingetragen, mit  $\ddot{A}$ . extrahiert, die äth. Auszüge getrocknet, abdestilliert. Die so gewonnene, schwach gelbgefärbte S. siedet scharf zwischen 195—196°. In Lg. gel.  $[\alpha]_D^{17} = -8,98^\circ$  ( $\alpha = -2,75$ ,  $d = 0,716$ ,  $c = 21,374$ ,  $l = 2$ ). Das *Ag*-Salz, in W. swl.; u. Mk. feine Nadelchen. Besitzt eine mehr als vierfach geringere Löslichkeit als das rac. Salz: in 100 ccm W. 0,2169 g *l*-capronsäures Ag, während 100 ccm W. 0,8803 g inaktives Salz lösen. — Die *d*-Capronsäure, aus der ersten Mutterlange des krystallisierten Brucinsalzes der *l*-Säure gewonnen, wurde nicht in krystallisiertem Zustande erhalten: Zur Darst. der freien S. wurde das Öl in w. W. gel., mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, mit  $\ddot{A}$ . extrahiert. Die durch Dest. gereinigte S. hat Kp. bei 195—196°. In Lg. gel.  $[\alpha]_D = +7,93^\circ$  ( $\alpha = +2,67^\circ$ ;  $c = 22,24$ ,  $d = 0,7544$ ,  $l = 2$ ), was einem Gehalt von ca. 90% an aktiver *d*-Säure entspricht. Das *Ag*-Salz der *d*-Capronsäure gleicht vollkommen der *l*-Verb. — Die käufliche *Gärungs*-*capronsäure* (KAHLBAUM) zeigt eine geringe Rechtsdrehung, die auf einem Gehalt an einem optisch aktiven Isomeren (wohl die *d*-3-Methylpentansäure) beruht. Die Struktur der Gärungscapronsäure harrt zurzeit noch der Aufklärung. — Die käufliche *Isobutyllessigsäure* (KAHLBAUM) enthielt im Durchschnitt ca. 10% der isomeren optisch aktiven Methyläthylpropionsäure. (Biochem. Ztschr. 9. 403—13. 7/4. Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)

RONA.

G. MORUZZI, *Versuche zur quantitativen Gewinnung von Cholin aus Lecithin*. Zum Zwecke der Hydrolyse des *Lecithins* in saurer Lsg. wurde eine bekannte Menge Lecithinchlorcadmiumverb. mit einer bestimmten Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von bekannter Konzentration übergossen und in sd. W. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde von der schwammigen M. abfiltriert, der Rückstand mit W. gründlich extrahiert u. in den vereinigten Filtraten der N bestimmt. Am zweckmäßigsten ist es, mit 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit der 50-fachen Menge des angewandten *Lecithins* 4 Stunden lang zu erhitzen. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Abspaltung des *Cholins* vollständig. Nicht so vollständig verläuft unter diesen Verhältnissen die Abspaltung der Phosphorsäure: fast der 4. Teil derselben war der Abspaltung entgangen. Die Hauptmenge der Phosphorsäure ist als freie S., nur ein kleiner Teil als Glycerinphosphorsäure in der hydrolysierten Fl. vorhanden. — Zur Isolierung des *Cholins* aus dem Filtrat der hydrolysierten Fl. wurde entweder Sublimat oder eine Kombination von Phosphorwolframsäure und Sublimat benutzt. Zur Wägung kam das Cholin als Cholinplatinchlorid. Es wurden im Mittel 77,7% der aus dem N-Gehalt berechneten Menge Cholin erhalten. Die Ausbeute betrug also fast das Doppelte der bei der Spaltung mit Barytwasser gewonnenen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 352—59. 23/4. [17/3.] Berlin. Chem. Abt. des physiolog. Inst.)

RONA.

Hugh Mac Lean, *Weitere Versuche zur quantitativen Gewinnung von Cholin aus Lecithin*. Nachdem MORUZZI festgestellt hatte, daß aus „*Lecithin*“ durch Hydro-

lyse in saurer Lag. nicht mehr als 80% seines N als Cholin-N erhalten werden kann (siehe vorsteh. Ref.), hatte Vf. das durch wiederholte Fällung der wss. Emulsion durch Aceton gereinigte Lecithin mit methylalkoh. Barytlg. (5 ccm alkoh. Lecithinlg. [0,31073 g Cholinplatinchlorid entsprechend] und 100 oder 150 ccm gesättigte Barytlg.) auf dem sd. Wasserbade erhitzt. Die filtrierte, eingeeengte Fl. wird mit HCl versetzt, das Filtrat zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit absol. A. aufgenommen, das eingeeengte Filtrat mit alkoh. Sublimatlg. gefällt, der Nd. in h. W. gel., mit H<sub>2</sub>S behandelt, zur Trockne eingedampft, der Rücksand mit absol. A. aufgenommen und mit absol. alkoh. Lag. von Platinchlorid gefällt. Unabhängig von der Kochdauer der Hydrolyse wurden im Durchschnitt 77,3% des vorhandenen N als Cholin-N gefunden. Ganz derselbe Wert wurde auch bei Spaltung mit wss. Barytlg. erhalten. Die weiteren, den Fehlbetrag von über 20% aufklärenden Unterss. zeigten zunächst, daß im benutzten Lecithinpräparat neben Cholin ein anderer N-haltiger Atomkomplex vorhanden ist (ca. 8,5%), der im Rückstand bleibt; der bei der Spaltung durch Zers. zu flüchtigen Prodd. (Trimethylamin, NH<sub>3</sub>) entstandene Verlust beträgt nur 1,7%; die Unvollständigkeit der Fällung des reinen Cholins als Cholinplatinchlorid in absol. alkoh. Lsgg. führt zu einem Verlust von 9—10%, zu noch mehr bei Ggw. von Beimengungen. (Ztschr. 55. 360—70. 23/4. [17/3.] Berlin. Chem. Abt. des physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

J. Effront, *Einwirkung der Bierhefe auf die Aminosäuren*. Nach EHRLICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2538; C. 1907. II. 388) besitzt die Bierhefe die Eigenschaft, die rac. Aminosäuren zu spalten und auf Kosten des Leucins Amylalkohol zu bilden. Die von EHRLICH beobachtete Erscheinung gehört in die Kategorie der interzellularen Rkk. Ammoniak wird in der vergorenen Fl. nicht aufgefunden. Die vom Vf. zum Zwecke des Studiums der die Assimilation der Aminosäuren vermittelnden wirksamen Substanz unternommenen Verss. führten zur Auffindung einer besonderen, „Amidase“ genannten Diastase in der Bierhefe, welche die Körper völlig in NH<sub>3</sub> und flüchtige SS. spaltet. Das Temperaturoptimum ist 40—45°, Alkalien begünstigen die Wrkg., neutrale oder saure Fl. beeinflussen sie ungünstig. 10 g *Asparagin* lieferten 5,5 g flüchtige SS., vor allem *Propionsäure*. In gleicher Weise wirkt das Enzym auf Leucin, Glutaminsäure und Asparagsäure. Nur in den obergärigen und Aerohefen ist die Amidase ständig zugegen, während die Ggw. dieses Enzyms in den untergärigen Hefen unsicher ist. Beim *Amylobacter butylicus* wurde die Amidase ebenfalls festgestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 779—80. [6/4.\*]) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault und R. Locquin, *Synthesen von Cyclopentanderivaten mit Hilfe von Adipinsäureäthylester*. IV. *Synthese der racemischen Dihydrocamphersäure (1. Methode)*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe S. 1169.) Nachzutragen ist folgendes.  $\gamma$ -Methylcyclopentanon- $\alpha$ -carbonsäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CO·CH·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp<sub>20</sub>. 117°. —  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -isopropylcyclopentanoncarbonsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, D<sub>4</sub>. 1,009. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinsäure, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, durch 8-stdg. Erhitzen des Äthylesters mit dem dreifachen Überschuß alkoh. 20%ig. Kalilauge auf 140—150°, F. 110—111° (MAQUENNEScher Block), ist identisch mit der von BLANC durch Zers. der Tricarbonsäure C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>·CH(COOH)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(COOH)<sub>2</sub> erhaltenen S. vom F. 103°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 441—44. 5/4.) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault und R. Locquin, *Synthesen von Cyclopentanderivaten mit Hilfe von Adipinsäureäthylester*. V. *Synthese der racemischen Dihydrocamphersäure*

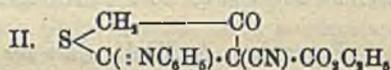
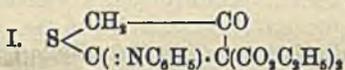
(2. Methode). *Saurer Isopropyladipinsäureäthylester*,  $K_{p15}$ , 185°, entsteht als Nebenprod. bei der Ringschließung des Isopropyladipinsäurediäthylesters mittels Na-Amid. — Die beiden  $\alpha, \alpha'$ -Methylisopropyladipinsäuren, die fl. wie die kristallinische (F. 110—111°), bilden beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das gleiche  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropylcyclopentanon, bei der Einw. von Monochloraceton auf ihre Na-Salze den gleichen *Diäcetoester* vom  $K_{p12}$ , 230° u. bei der Einw. von Semicarbazid auf diesen Ester das gleiche *Disemicarbazon* vom F. 162° unter Zers. Beim Verseifen des Disemicarbazons mit alkoh. Kalilauge im Rohr bei 150° resultiert wiederum eine fl. S., die nach der Dest. im Vakuum gleichfalls nur langsam Krystalle vom F. 110—111° abscheidet. Die beiden stereoisomeren SS. gehen also unter dem Einfluß der Hitze u. Zeit wechselseitig ineinander über; die fl. Modifikation bildet sich vorzugsweise in der Hitze. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 444—49. 5/4.)  
DÜSTERBEHN.

L. Bouveault u. R. Locquin, *Über die  $\alpha$ -substituierten Adipinsäuren*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe S. 1169.) Nachzutragen ist folgendes.  $\alpha$ -Methyladipinsäure erhält man am einfachsten durch 6-stdg. Erhitzen des Methyl- oder Äthylesters mit 3 Mol. alkoh. Kalilauge auf 140—150°;  $K_{p13}$ , 209°, F. 60°, ll. in W., A., Ä., Chlf., weniger in k. Bzl., wl. in PAe. — *Diamid*,  $C_7H_{14}O_2N_2$ , aus dem Dimethylester und wss.  $NH_3$  in der Kälte, weiße Krystalle aus A., F. 185—186°, zl. in W., swl. in den neutralen organischen Lösungsmitteln. — Während Adipinsäure u.  $\beta$ -Methyladipinsäure sich beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin fast vollständig in die korrespondierenden Dianilide verwandeln, bildet  $\alpha$ -Methyladipinsäure unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch von saurem und neutralem Anilid, in dem ersteres vorherrscht. *Monoanilid*, Krystalle, F. 122°, unl. in W., ll. in A., zl. in Bzl., wl. in Ä., fast unl. in PAe. — *Dianilid*, F. 174—175° (nicht 168°, wie BOUVEAULT und TÉTRY angeben), swl. in Bzl. und Toluol, l. in 73 Tln. absol. A. — Die  $\alpha$ -Methyladipinsäureester werden durch alkoh. Kalilauge bei 100° zu den sauren Estern und erst durch 5—6-stdg. Erhitzen auf 140—150° zur freien S. verseift. Bei den  $\alpha, \alpha'$ -Methylisopropyladipinsäureestern ist die Verseifung eine noch schwierigere. — Beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin geht die  $\alpha$ -Isopropyladipinsäure ausschließlich in das *Monoanilid*,  $C_{15}H_{31}O_2N$ , Blättchen aus Bzl., F. 117—118°, zl. in Ä., über. — Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid werden die  $\alpha$ -substituierten Adipinsäuren in die korrespondierenden Anhydride verwandelt, die in der Hitze unter Verlust von  $CO_2$  in  $\alpha$ -substituierte Cyclopentanone übergehen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 449—53. 5/4. Lab. f. org. Chem. d. Sorbonne.)  
DÜSTERBEHN.

G. Perrier u. H. Caille, *Bildung von Gemischen von Isomeren mit konstantem Schmelzpunkt bei der Friedel-Craftsschen Reaktion*. Das PERRIERSche Verf. zur Trennung der bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. entstehenden isomeren *Ketone* beruht auf der verschiedenen Beständigkeit der  $AlCl_3$ -Additionsprod. und deren verschiedener Löslichkeit in  $CS_2$ . Eine scharfe Trennung der Isomeren gelingt jedoch nur dann, wenn die ersten Krystalle sofort nach ihrer Abscheidung isoliert werden. Als Vf. diese Vorschrift bei der Darst. der *Phenyl-naphthylketone* nicht genau einhielten, gelangten sie zu einem Prod. vom F. 54°, der sich auch bei wiederholtem Umkrystallisieren aus A. nicht änderte. Den gleichen Körper erhält man, wenn man das Reaktionsprod. in üblicher Weise mit W. zers. Dieser Körper vom F. 54° läßt sich in das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomere vom F. 75°, bezw. 82° zerlegen und ist höchstwahrscheinlich ein einfaches mechanisches Gemisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 769—70. [6/4.\*])  
DÜSTERBEHN.

Siegfried Ruhemann, *Über die Einwirkung von Senfölen auf die Äthylester*

der Malon- und Cyanessigsäure. (Vgl. RUHEMANN, Thioxanthoxalanil, Journ. Chem. Soc. London 91. 797; C. 1907. II. 252; MICHAEL, Journ. f. prakt. Ch. [2] 35. 450; C. 87. 715). Natriummalonäthylester reagiert mit Phenylthiocarbimid nach der Gleichung:  $\text{CHNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NCS} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{SNa})\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und das Additionsprod. gibt mit SS. Thiocarbanilinomalonsäurediäthylester,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Dieses verliert bei der Hydrolyse mit verd. Alkalien 1 Mol.  $\text{CO}_2$  und bildet Thiocarbanilinoessigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , welche beim Schmelzen  $\text{CO}_2$  abspaltet und in Thioacetanilid übergeht. Die farblose Na-Verb. des Thiocarbanilinomalonsäurediäthylesters gibt ein Benzylderivat, welches ebenfalls farblos ist und die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  hat. — Natriumbenzylmalonsäurediäthylester u. Phenylthiocarbimid geben keine Verb. der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{SH})\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Das könnte dazu führen, die aus Natriummalonessigsäureester und Phenylthiocarbimid erhaltene Verb. anders zu formulieren als oben; vorerst bleibt der Vf. jedoch bei der früheren Ansicht. — Auch Natriumcyanessigsäureester verbindet sich mit Phenylthiocarbimid zu Thiocarbanilinoessigsäurediäthylester,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Diese Verb. ist farblos, wie ihre Na- und  $\text{NH}_4$ -Salze und ihr Benzylderivat,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , wird aber beim Trocknen bei  $100^\circ$  oder bei der Krystallisation aus h. Lösungsmitteln gelb. Diesem Verhalten nach dürfte die Substanz in zwei tautomeren Formen,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{SH})\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , existieren. — Die Einw. von Chloressigsäurediäthylester auf die Na-Derivate von Thiocarbanilinomalonsäureester und von Thiocarbanilinoessigsäureester führt zu nachstehenden cyclischen Tetrahydrothiophenderivaten I. und II.; beide sind gelb, gehen aber unter dem Einfluß von  $\text{KOH}$  in farblose Isomere über.



Experimenteller Teil. Thiocarbanilinomalonsäurediäthylester, Thioanilid des Methantricarbonsäurediäthylesters,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS}$ ; Krystalle (aus A.), F.  $59\text{--}60^\circ$ ; nebenbei entsteht Phenylthiourethan. Phenylthiourethan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONS} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$ , ist das alleinige Produkt, wenn man Natriumbenzylmalonsäureester in alkoh. Lsg. mit Phenylthiocarbimid behandelt. — Diamid  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$ ; aus dem Ester  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS}$  in ammoniakal. Lsg.; schwach gelbe Nadeln (aus h. A. oder W.), F.  $176\text{--}177^\circ$  unter Zers.; ll. in  $\text{NH}_3$ , wird aus dieser Lsg. durch SS. gefällt. — Thioanilid der Malonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ; aus dem Ester  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS}$  und  $15\%$ ig.  $\text{KOH}$ ; gelbe Platten (aus warmem W. unter teilweiser Zers.), F.  $91\text{--}92^\circ$  unter  $\text{CO}_2$ -Entw.; sl. in A.; die alkoh. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine rote Färbung, die beim Erhitzen verschwindet. — Ag-Salz; weiße Fällung, wird sofort schwarz unter B. von  $\text{Ag}_2\text{S}$ . — Benzylisothioanilinomethantricarbonsäurediäthylester,  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{C}(\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; aus 0,5 g Na, gel. in absol. A., 6,4 g Thioanilinomethantricarbonsäurediäthylester in A. und 2,7 g Benzylchlorid bei  $\frac{1}{2}$ -stünd. Digestion auf dem Wasserbade; farblose Prismen (aus h. PAe.), F.  $64\text{--}65^\circ$ , sl. in A. und Ä., unl. in  $\text{NH}_3$  und  $\text{KOH}$ ; zers. sich beim Kochen mit h.  $\text{HCl}$  in Anilin u. Benzylmercaptan. — Natriummalonessigsäurediäthylester und Allylthiocarbimid geben in alkoh. Lsg. unter Wärmetw. das Thioallylamid des Methantricarbonsäuremethylesters,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; zers. sich bei der Dest. unter vermindertem Druck; ll. in konz.  $\text{NH}_3$  zu einer gelben Lsg., aus welcher das Diamid  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{CH}(\text{CONH}_2)_2$ , gefällt werden kann; farblose Nadeln (aus heißem A.), F. unscharf  $184^\circ$ .

Thioanilid des Cyanmalonsäurediäthylesters, Thiocarbanilinoessigsäureester,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2$

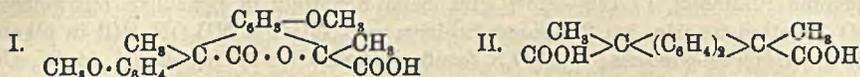
$N_2S$ ; gelbe Prismen (aus h. A.), F. 118—119°; wird aus der Lösung in Alkalien durch Mineralsäuren farblos gefällt. —  $K \cdot C_{12}H_{11}O_2N_2S$ ; Platten, ll. in h. W. —  $NH_4 \cdot C_{12}H_{11}O_2N_2S$ ; farblose Prismen, ll. in h. W. — *Benzylisothioanilidocyanmalonsäureäthylester*,  $C_{16}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5N : C(S \cdot CH_2C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$ ; aus 0,6 g Na in A., 6,4 g Thioanilid des Cyanmalonesters in A. und 3,3 g Benzylchlorid bei  $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen auf dem Wasserbade; farblose Prismen (aus h. PAe.), F. 70—80°, all. in A. und Ä.

Aus einer alkoh. Lsg. von 0,8 g Na entsteht bei Zusatz von (zuerst) einer alkoh. Lsg. von 10,3 g des Thioanilids des Methantricarbonsäurediäthylesters, dann von 4,3 g Chloressigester nach 1-stünd. Stehen auf dem Wasserbade *2-Phenylimino-4-ketotetrahydrothiophen-3-dicarbonsäurediäthylester*,  $C_{18}H_{17}O_2NS$  (I.); gelbe Prismen (aus verd. A.), F. 115—116°, wird dann fest und schm. dann wieder bei 135—136°; ll. in h. A. und Chlf. mit gelber, auch beim Kochen mit Tierkohle bleibender Farbe; das mit Alkali entstehende Tautomere bildet farblose Prismen (aus A.), die bei 105° erweichen und allmählich bei 134° schmelzen; ist gegen SS. und Alkali beständig, wird beim Kochen mit KOH aber zers. in Anilin, Malonsäure, Thioglykolsäure,  $CO_2$  und A. — Die cyclische *Verb. II.*,  $C_{14}H_{13}O_2N_2S$  entsteht analog aus alkoh. Natriumäthylat, dem Thioanilid des Cyanmalonesters u. Chloressigester und bildet gelbe Prismen (aus h. A.), welche bei 205° dunkel werden und bei 212° zu einer schwarzen Fl. schmelzen; sie sind ll. in warmem Alkali, beim Ansäuern dieser Lsg. entsteht die tautomere *Verb. C.*,  $C_{14}H_{13}O_2N_2S$  in farblosen Prismen, die sich bei 190° verfärben, dann schwarz werden und schließlich bei 212° zu einer dunklen Fl. schmelzen; sie sind leichter l. in A. als die gelben Prismen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 53. [28/2.\*]; Journ. Chem. Soc. London 93. 621—29. März. GONVILLE and CAJUS Coll. Cambridge.) BLOCH.

**E. Paternò u. A. Mieli**, *Über die Dichten der Lösungen von Trimethylcarbinol und Phenol*. PATERNÒ u. AMPOLA (Gaz. chim. ital. 27. 519; C. 97. II. 565) haben bereits Unterss. über Lsgg. von Phenol und Trimethylcarbinol angestellt, deren Ergebnisse Vff. jetzt graphisch wiedergeben. Die Kurven zeigen 2 Maxima, die den beiden chemischen Individuen entsprechen, und außerdem 3 den 3 Eutekticis entsprechende Minima. Während Vff. bei der Unters. von Trimethylcarbinol und W. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 153; C. 1907. II. 1396) Beziehungen zwischen D. und B. neuer Verbb. fanden, ist irgend ein Verhältnis zwischen der Gleichgewichtskurve der Lsgg. von Trimethylcarbinol und Phenol und den entsprechenden festen Phasen, sowie dem Gang der Kurve der D. dieser Lsgg. nicht nachzuweisen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 396—400. 5/4.) ROTH-Cöthen.

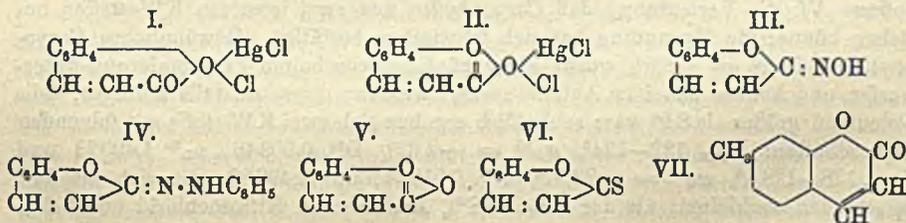
**J. Bougault**, *Vergleichende Untersuchung der Dehydratation der Atro- und p-Methoxyatrolactinsäure. p-Methoxy- und Di-p-methoxyatropasäure*. Wird Atrolactinsäure längere Zeit mit 50 Tln. HCl (3 Vol. S., D. 1,19, u. 1 Vol. W.) gekocht, so geht sie in Atropasäure und etwas Isatropasäure über. Verwendet man 15 Tle. nicht verd. HCl, so erfolgt bei Wasserbadtemperatur die gleiche Umwandlung im Laufe von 30 Minuten. Bei monatelanger Einw. von HCl in der Kälte entsteht  $\beta$ -Chlorhydratropasäure,  $C_8H_9 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot COOH$ , und etwas Isatropasäure. Durch sd. Essigsäure oder sd. 10%ig. HCl oder  $H_2SO_4$  wird die Atrolactinsäure nicht merklich angegriffen. — p-Methoxyatrolactinsäure geht unter dem Einfluß von sd. Essigsäure oder sd. verd. Mineralsäuren rasch in p-Methoxyatropasäure über. Konz. HCl verwandelt die p-Methoxyatrolactinsäure in der Kälte innerhalb 48 Stdn. in ein Gemisch von gleichen Teilen p-Methoxy- und Di-p-methoxyatropasäure, bei Wasserbadtemperatur innerhalb 15—20 Minuten in Di-p-methoxyatropasäure. — p-Methoxyatropasäure,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH_2) \cdot COOH$ , schillernde Blättchen aus W.

F. 119—120°, wl. in sd. W., zl. in Ä., Bzl. u. A., unl. in PAc., bildet ein *Dibromid* vom F. 142°. — *Di-p-methoxyatropasäure*, (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, erhalten am einfachsten durch Einw. von 15 Tln. konz. HCl auf p-Methoxyatropasäure bei Wasserbadtemperatur, F. 215°, wl. in den üblichen Lösungsmitteln; ist eine Lactonsäure, die selbst in alkal. Lsg. große Neigung zeigt, den Lactonring zu schließen. Der Di-p-methoxyatropasäure dürfte die Formel I. und der *Isatropasäure* von FITTIG wahrscheinlich



die Formel II. zukommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 766—69. [6/4.\*] 844. [13/4.\*]) DÜSTERBEHN.

Arthur Clayton, *Über die Restaffinitäten der Cumarine und Thiocumarine, dargetan durch ihre Additionsverbindungen.* (Vgl. PERKIN, LIEBIGS Ann. 157. 116; EBERT, LIEBIGS Ann. 226. 348; WILLIAMSON, Jahresber. 1875. 587; MORGAN, MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. London 87. 868.) Die farblosen Homologen des Cumarins können mittels P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in die entsprechenden Thiocumarine übergeführt werden; diese zeigen, wenn von anhängenden Schwefelverb. durch Kochen in Lsg. mit Kupferpulver gereinigt, schöne gelbe bis orange Farbe. Cumarin, seine Homologen u. Schwefelanalogen bilden mit Mercurichlorid in äth. Lsgg. in molekularem Verhältnis Additionsverb. Bei den O-Verb. sind Formeln I. oder II. anzunehmen, bei den Thiocumarinen wahrscheinlicher Formeln analog I. Dies wird bekräftigt durch das verschiedene Verhalten von Cumarinen und Thiocumarinen gegen Hydroxylamin u. Phenylhydrazin. Diese beiden Reagenzien auf die CO-Gruppe reagieren nicht mit den Cumarinen (TIEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1663), kondensieren sich jedoch mit den Thiocumarinen unter B. von Cumarinoximen (III.) u. -phenylhydrazonen (IV.). Danach dürfte in den Cumarinen die Ketongruppe nicht als solche vorhanden sein, sondern in der in Formel V. bezeichneten Weise. Dagegen dürften die Thiocumarine die Thiocarbonylgruppe wie in Formel VI. enthalten. Auch der merkwürdige Farbenunterschied von Cumarinen u. Thiocumarinen zeigt, daß beide von verschiedener Konstitution sind. Die den Additionsverb. gegebenen Formeln haben zur Voraussetzung, daß O vierwertig auftritt, insbesondere gegenüber Halogenen oder halogenhaltigen Verb., was mit dem Verhalten von O und Halogenen in anorganischen und organischen Verb. in Übereinstimmung steht.



Experimenteller Teil. *Cumarinmercurichlorid*, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>·HgCl<sub>2</sub>, entsteht in konz. äth. Lsg. bei 1—2tägigem Stehen; farblose Nadeln, F. 164—165°, lösl. in Ä., dissoziiert leicht, z. B. bei Zusatz von Anilin. — *Thiocumarin*; entsteht rein durch 7-stünd. Kochen der Benzollsg. mit Kupferpulver; glänzend goldgelbe Kristalle (aus A.). — C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>·HgCl<sub>2</sub>; gelbes Pulver, löst sich einigermaßen nur in h. Nitrobenzol; wird in wss. Suspension durch H<sub>2</sub>S zers. — *7-Methylcumarin* (VII.). HgCl<sub>2</sub>-Verb., C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>·HgCl<sub>2</sub>; farblose Nadeln, F. 170°, l. in Ä., Bzl., Chlf. und etwas in W., schwer zu reinigen. — Kobalticyanidverb., C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>.

$4\text{H}_2\text{O}$ ; entsteht in der Lsg. in konz. HCl mit überschüssigem Kobaltcyanwasserstoff; farblose Würfel, verlieren bei  $100^\circ$   $4\text{H}_2\text{O}$ . — Platinichloridverb.; gelbe Krystalle, werden durch Feuchtigkeit sofort zers. — 7-Methylthiocumarin,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{OS}$ ; entsteht beim Erhitzen eines innigen Gemisches gleicher Gewichte von 7-Methylcumarin und  $\text{P}_2\text{S}_5$  auf  $120^\circ$ ; man erhitzt noch 7 Minuten, nachdem das Gemisch geschmolzen ist, extrahiert mit Bzl., kristallisiert aus A. und kocht mit Cu-Pulver; goldgelbe Blättchen, F.  $125\text{--}126^\circ$ ; gibt beim Schütteln in Benzollsg. mit gelbem HgO 7-Methylcumarin, bei 2-tägigem Erhitzen mit NaOH u.  $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$  in alkoh. Lsg. 7-Methylcumarinoxim,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$  (weiße Nadeln, F.  $178^\circ$ , weniger l. in W. als Cumarinoxim), mit Phenylhydrazin bei 4-tägigem Kochen in alkoh. Lsg. 7-Methylcumarinphenylhydrason,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_2$ , gelbbraune Nadeln (aus A.), F.  $139^\circ$ . — 7-Methylthiocumarinmercurichlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{OS}\cdot\text{HgCl}_2$ ; gelbes Pulver, zers. sich, ohne zu schm.

4,7-Dimethylcumarin (VII.).  $\text{HgCl}_2$ -Verb.,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\cdot\text{HgCl}_2$ ; weiße, lange Nadeln, F.  $175^\circ$ . — Kobaltcyanidverb.,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\cdot\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; weißes, mikrokristallinisches Produkt, verliert bei  $100^\circ$   $4\text{H}_2\text{O}$ . — Platinichloridverb.; (nicht ganz reine) gelbe Krystalle mit 22,5% Pt, F. unscharf  $160\text{--}170^\circ$ , wird durch W. und konz. HCl sofort zers. — 4,7-Dimethylthiocumarin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}$ ; aus 4,7-Dimethylcumarin und  $\text{P}_2\text{S}_5$ ; dunkle, grünlichgelbe Nadeln, F.  $118\text{--}119^\circ$ ; gibt mit gelbem HgO 4,7-Dimethylcumarin; enthält, wenn nicht mit Cu-Pulver gekocht, einen besonders großen Überschuß von Schwefel. — 4,7-Dimethylcumarinoxim,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ ; feine, weiße Nadeln (aus A. + W.), weniger l. in W. als die 7-Methylverb. — 4,7-Dimethylcumarinphenylhydrason,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ ; goldbraune Nadeln, F.  $99\text{--}100^\circ$ . — 4,7-Dimethylthiocumarinmercurichlorid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}\cdot\text{HgCl}_2$ , gelbes, amorphes Pulver. — 3,4,7-Trimethylcumarin;  $\text{HgCl}_2$ -Verb.,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\cdot\text{HgCl}_2$ ; hautähnliche M. — Kobaltcyanidverb.,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\cdot\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  und Platinichloridverb. wurden nur unrein erhalten. — 3,4,7-Trimethylthiocumarin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{OS}$ ; aus 3,4,7-Trimethylcumarin und  $\text{P}_2\text{S}_5$ ; glänzende, rötlichgelbe Nadeln, F.  $124\text{--}125^\circ$ . — 3,4,7-Trimethylcumarinoxim,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ ; Nadeln (aus A.), F.  $198^\circ$ , weniger l. als die 4,7-Verb. — 3,4,7-Trimethylcumarinphenylhydrason,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ ; schöne, gelbe Nadeln (aus A.), F.  $135^\circ$ . (Proceedings Chem. Soc. 24. 26. [14/2.\*]; Journ. Chem. Soc. London 93. 524—31. März. Royal Coll. of Science South Kens. London.) BLOCH.

Ernst Deussen, *Zur Kenntnis der Sesquiterpene*. 2. Abhandlung. I. Weitere Unterss. in der Caryophyllenreihe, mitbearbeitet von Arnold Lewinsohn. Am Schlusse seiner ersten Abhandlung (LIEBIGS Ann. 356. 22; C. 1907. II. 1793) äußerte Vf. die Vermutung, daß Caryophyllen aus zwei isomeren KW-stoffen bestehen könne; die Vermutung hat sich inzwischen bestätigt. Gewöhnliches Caryophyllen (mit  $\alpha_D = -8,9^\circ$ ) wurde einer häufig wiederholten Fraktionierung unterworfen und konnte dabei in Anteile zerlegt werden, deren  $\alpha_D$  teils geringer, teils bedeutend größer als  $8,9^\circ$  war; schließlich ergaben sich zwei KW-stoffe mit folgenden Eigenschaften:  $\text{Kp}_{16}$ .  $132\text{--}134^\circ$ ,  $\alpha_D^{30} = -4,67^\circ$ ,  $\text{D}^{30}$ . 0,90346,  $n_D^{30}$  1,49973 und  $\text{Kp}_{17}$ .  $128\text{--}128,5^\circ$ ,  $\alpha_D^{17} = -23,57^\circ$ ,  $\text{D}^{17}$ . 0,91034,  $n_D^{17}$  1,49899, die sich insofern verschieden verhielten, als der erste 20,8% Ausbeute an Nitrosochlorid und 8,2% blaues Nitrosit lieferte, während der zweite nur ganz geringe Mengen Nitrosochlorid und 0,5% Nitrosit gab. Daraus folgt wohl, daß das Caryophyllen der Literatur nicht einheitlich ist, sondern in ziemlichen Mengen noch einen linksdrehenden KW-stoff enthält; reines Caryophyllen ist vermutlich optisch-inaktiv. Da gut fraktionierte Anteile von Nelkenstielöl-Sesquiterpen bis zu 22% Ausbeute an blauem Nitrosit geben, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß neben den beiden schon charakterisierten KW-stoffen im Caryophyllen noch ein drittes, durch fraktionierte Dest. sehr schwer zu isolierendes Sesquiterpen vorkommt. Übrigens stimmt der zweite der angeführten KW-stoffe in seinen Eigenschaften mit dem aus der

Mutterlauge der Nitrositdarst. gewonnenen (a. a. O.) ziemlich gut überein, und doch müssen beide verschieden sein, da der letztere rund 25% eines Nitrosochlorids vom F. 122° liefert.

*$\alpha$ -Caryophyllennitrosobromid*,  $C_{15}H_{24}NOBr$ . B. Man kühlt eine Mischung von je 5 cem Caryophyllen, Essigester, A. und Äthylnitrit auf  $-20^{\circ}$  ab und gibt dazu ganz allmählich 5 cem mit trockenem HBr gesättigten Ä.; das Rohprod. wird durch etwas Essigester enthaltenden A. gereinigt und dann aus Chlf. umkrystallisiert. F. 144—145° (starke Zers.); optisch-inaktiv. Liefert beim Erhitzen mit Na-Methylat  *$\alpha$ -Nitrosocaryophyllen*, F. 116°. Wird letzteres in  $CCl_4$ -Lsg. mit 2 At. Brom, in  $CCl_4$  gel., unter Kühlung zusammengebracht, so resultiert ein gebromter Körper, farblose, prismatische Nadeln (aus absol. A.), F. 185—186° (Zers.), optisch-inaktiv, dessen Bromgehalt vermuten läßt, daß in ihm ein Dibromid vorliegt, dessen eines Br-Atom beim Umkrystallisieren aus A. durch Oxäthyl ersetzt worden ist.

Das früher als optisch-inaktiv beschriebene *Caryophyllennitrosat*, F. 130,5°, ist, wie sich inzwischen herausgestellt hat, rechtsdrehend, und zwar wurde gefunden  $[\alpha]_D = +56,91^{\circ}$  (in Bzl.;  $p = 1,5686\%$ ,  $t = 18^{\circ}$ ). Diese Verb. wird auch erhalten, wenn man das blaue Nitrosit in Eisessiglg. mit  $CrO_3$  (entsprechend 3 At. O) zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann 2 Stdn. lang bei Wasserbadwärme oxydiert; man erhält es so vom F. 131—131,5° und mit  $[\alpha]_D^{16^{\circ}} = +58,846^{\circ}$ . Daneben entsteht eine zweite N-haltige Verb., rosettenartige Krystalle (aus A.), F. 156—157°, deren Zus. eine andere ist, als die des Nitrosates. Erhitzt man das blaue Nitrosit mit A. am Rückflußkühler auf sd. Wasserbade, so entsteht neben geringen Mengen einer N-haltigen krystallinischen Verb. ein *KW-stoff*  $C_{15}H_{24}$ ,  $Kp_{14,5} 125-125,5^{\circ}$ ,  $D^{19} 0,89941$ ,  $\alpha_D^{19} = -26,174^{\circ}$ ,  $n_D^{19} = 1,49665$  (MR. 66,38, ber. für  $C_{15}H_{24} \bar{M}^2 66,15$ ), der zweifach ungesättigt ist, in guter Ausbeute ein Nitrosochlorid vom F. 116° liefert, das durch Aceton in zwei Isomere vom F. 122° und 146° zerlegbar ist, und der außerordentlich dem aus dem Rohcaryophyllen gewonnenen stark linksdrehenden, sowie dem aus der Mutterlauge des blauen Nitrosits erhältlichen KW-stoff ähnelt. Dieser letztere liefert nämlich gleichfalls, wie früher schon kurz erwähnt, ein Nitrosochlorid vom F. 122°, das sich durch Aceton in zwei Isomere zerlegen läßt; der in diesem Lösungsmittel leichter l. Anteil liefert beim Umkrystallisieren aus Aceton-Alkohol verfilzte Nadelchen vom F. 122° (Zers.; schnell erhitzt 123—124°) mit  $[\alpha]_D = +14,71^{\circ}$  (in Chlf.;  $p = 2,491\%$ ,  $t = 20,5^{\circ}$ ). Beim Umsetzen mit (2 Mol.) Benzylamin entsteht daraus ein stark rechtsdrehendes *Nitrolbenzylamin*,  $C_{15}H_{23}(NOH)NHCH_2 \cdot C_6H_5$ , Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 172—173°,  $[\alpha]_D = +226,26^{\circ}$  (in Chlf.;  $p = 3,6685\%$ ,  $t = 20^{\circ}$ ); mit Anilin in Benzollsg. erhält man ein ebenfalls rechtsdrehendes Nitrolanilid, F. 187° (Rotfärbung),  $[\alpha]_D = +134,87^{\circ}$ . Das in Aceton schwerer l. Nitrosochlorid, Rhombendodekaeder (aus Chlf. + A.), F. 146° (langsam) bzw. 147—148° (schneller erhitzt; Grünfärbung, Aufschäumen), das in wesentlich geringerer Menge erhalten wird, ist linksdrehend,  $[\alpha]_D = -33,69^{\circ}$  (in Chlf.;  $p = 3,346\%$ ,  $t = 18^{\circ}$ ); mit Anilin gibt es kein festes Anilid, dagegen setzt es sich mit Benzylamin zu dem gleichen stark rechtsdrehenden Nitrolbenzylamin um, wie das Isomere vom F. 122°. Diese Nitrolaminbase ist aber identisch mit dem  $\beta$ -Caryophyllennitrolbenzylamin, so daß also die bei den Sesquiterpenen bisher noch nicht beobachtete Erscheinung zu verzeichnen ist, daß drei Nitrosochloride von verschiedenem F. und  $\alpha_D$  das gleiche rechtsdrehende Nitrolamin liefern.

Wenn man an den vorher beschriebenen KW-stoff  $C_{15}H_{24}$  vom  $Kp_{14,5} 125$  bis  $125,5^{\circ}$   $NOCl$  anlagert, so findet sich in der vom Nitrosochlorid abgetrennten Mutterlauge ein mit Wasserdampf übertreibbares Öl, das unter Hinterlassung eines beträchtlichen Rückstandes unter 15 mm Druck bei 130—140° sd.; beim Destillieren über Na erhält man daraus einen *KW-stoff*  $C_{15}H_{24}$ ,  $Kp_{15} 132-134^{\circ}$ ,  $D^{19} 0,9310$ ,  $\alpha_D^{19} = -22,28^{\circ}$ ,  $n_D^{19} 1,50085$ , der, wenigstens seiner Mol.-Refr. nach (64,59; ber.

für  $C_{15}H_{21}F$  ( $F = 64,45$ ), tricyclisch sein muß. Er addiert  $N_2O_5$  unter B. eines kristallinischen, weißen Nitrosits vom F.  $175^\circ$ , dürfte aber wohl kaum mit Cloven identisch sein.

Wird Caryophyllen ( $\alpha_D = -14^\circ$ ) mit stark verd. wss.  $KMnO_4$ -Lsg. (4 At. O entsprechend) bei  $0^\circ$  oxydiert, so entsteht in ziemlicher Menge Oxalsäure; bei Anwendung von nur 2 At. O läßt sich neben Oxalsäure ohne Schwierigkeit noch ein anderes Oxydationsprod. der Zus.  $C_{15}H_{23}O_4$  isolieren, Nadeln oder dünne Blättchen (aus h. Lg.), F.  $120,5^\circ$ , das, l. in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln (auch in W.), nicht mit Semicarbazid oder Hydroxylamin reagiert und auch keine lactonartige Verb. zu sein scheint. Wahrscheinlich entsteht das Oxydationsprod. nicht aus dem inaktiven, sondern aus dem linksdrehenden KW-stoff des Caryophyllens; es besitzt lange andauernden, bitteren Geschmack, der an denjenigen des Chinins erinnert.

II. Über Cadinen, von Denselben. Leitet man in eine Lsg. von l-Cadinendichlorhydrat in  $CCl_4$  im Sonnenlichte und unter Kühlung trocknes Chlorgas ein, so findet Substitution statt, und es entsteht ein chloriertes Prod., weißes, sandiges Pulver (aus A.), F.  $65-70^\circ$ , wahrscheinlich ein Cadinendichlorhydrat, in dem sechs H-Atome durch Chlor ersetzt sind. Es ist aber wohl anzunehmen, daß dies amorphe Chlorierungsprod. ein Gemisch von Isomeren ist, obwohl das optische Drehungsvermögen der Verb. in zwei Fällen fast übereinstimmend gefunden wurde ( $[\alpha]_D = -31,04^\circ$  und  $-30,36^\circ$ ).

Brom wirkt auf Cadinendibromhydrat nur dann substituierend, wenn ein Katalysator ( $HgCl_2$ ) hinzugefügt wird; man erhält alsdann ein amorphes, graugefärbtes und unscharf bei  $100^\circ$  unter  $HBr$ -Entw. schm. Bromierungsprod., das unbeständiger ist als die Chlorverb.; seine Zus. scheint  $C_{15}H_{23}Br_6$  zu sein, so daß nur 3 At. Br in das Dibromhydrat substituierend eingetreten sind. (LIEBIGS Ann. 359, 245—61. [21/12. 1907.] 28/3. 1908. Leipzig. Lab. f. angew. Chem.) HELLE.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (weitere Mitteilungen über die Santalole,  $C_{15}H_{24}O$ , und ihre Derivate)*. Von den im ostindischen Sandelholzöl vorkommenden primären Alkoholen  $C_{15}H_{24}O$ , dem  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Santalol, ist die als Hauptbestandteil vorhandene  $\alpha$ -Verb. auf Grund der früheren Unterss. (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1120. 3321; C. 1907. I. 1325; II. 906; SEMMLER, BODE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1124. 3101; C. 1907. I. 1327; II. 699) tricyclischer Natur, und ebenso enthalten auch das aus diesem Alkohol durch oxydativen Abbau darstellbare Eksantalal,  $C_{11}H_{16}O$ , sowie die zugehörige Eksantalsäure,  $C_{11}H_{16}O_4$ , noch ein tricyclisches Ringsystem. Diese Verb. sind jetzt in völlig reinem Zustande isoliert worden; da sie wiederum ein bedeutendes Inkrement der Molekularrefraktion aufwiesen, findet die angedeutete Auffassung ihrer Konstitution eine neue Stütze; das ganze Verhalten der tricyclischen Santalol-, bezw. Eksantalolreihe macht es wahrscheinlich, daß in dem tricyclischen System ein Vierring, bezw. ein Dreiring, analog jenem in den Derivaten vom Tanacetontypus, anzunehmen ist.

Bei der Oxydation des Rohsantalols mit Ozon gewinnt man ein zähfl., verschiedene Ozonide enthaltendes Prod., das man mittels Wasserdampf zers. Um das Tricycloeksantalal aus der Fraktion vom  $K_{P_{10}}$ .  $110-125^\circ$  des Destillats zu isolieren, schüttelt man 24 Stdn. mit Disulfidlg. u. äthert dann aus. Der Ä. nimmt hierbei, neben kleinen Mengen eines wahrscheinlich mit dem Nortricycloeksantalal,  $C_{10}H_{16}$ , identischen KW-stoffs ( $K_{P_{10}}$ .  $60-63^\circ$ ;  $D^{15}$ . 0,8963;  $n_D = 1,47486$ ), eine Verb.  $C_{11}H_{16}O$  auf, die ein Oxyd sein dürfte, da sie weder mit Essigsäureanhydrid reagiert, noch durch  $Na + A$ . reduzierbar ist; F.  $157^\circ$ ;  $K_{P_{10}}$ .  $114-116^\circ$ ;  $D^{15}$ . 1,016;  $n_D = 1,50513$ . — Das Tricycloeksantalal läßt sich aus der stark mit Soda versetzten Lsg. seiner Disulfidverb. mittels Wasserdampf regenerieren;  $K_{P_{10}}$ .  $110-111^\circ$ ;  $D^{15}$ . 0,9846;  $n_D =$

1,48905; Mol.-Refr. 48,02, ber. 46,7, also ein sehr starkes Inkrement von 1,3;  $\alpha_D$  (im 100-mm-Rohr, wie auch bei allen anderen Verbb. dieses Ref.) =  $+11^\circ 30'$ . — Durch Na + A. ließ sich der Aldehyd zum *Tricycloeksantalol*,  $C_{11}H_{18}O$ , reduzieren, das über die Phthalsäureverb. gereinigt wurde;  $Kp_{10}$ . 129—131°;  $D^{18}$ . 0,989;  $n_D$  = 1,4962;  $\alpha_D$  =  $+7^\circ$ ; diese Konstanten decken sich mit denen des früher durch Reduktion des Tricycloeksantalsäuremethylesters gewonnenen Alkohols, nur daß jenes ältere Präparat, das aus einem linksdrehenden Ester dargestellt war, auch ebenfalls nach links drehte. — *Tricycloeksantaloxim*,  $C_{11}H_{18} : N \cdot OH$ ,  $Kp_p$ . 149—151°;  $D^{15}$ . 1,024;  $n_D$  = 1,5097; Mol.-Refr. 52,10, ber. 50,87;  $\alpha_D$  =  $+6^\circ 30'$ . — Unter der Einw. von Acetanhydrid ging das Oxim in *Tricycloeksantalsäurenitril*,  $C_{10}H_{15} \cdot CN$ , über;  $Kp_{10}$ . 124—128°;  $D^{15}$ . 0,9904;  $n_D$  = 1,48809; Mol.-Refr. 46,9, ber. 46,33;  $\alpha_D$  =  $+14^\circ 15'$ . — Wird von Na + A. zum *Tricycloeksantalyllamin*,  $C_{11}H_{17} \cdot NH_2$ , reduziert, das, über sein bei 194° schm. Oxalat gereinigt, den  $Kp_p$ . 110—112° besaß;  $D^{15}$ . 0,9409;  $n_D$  = 1,4915; Mol.-Refr. 50,84, ber. 49,93. — Die durch Verseifung des Nitrils gewonnene *Tricycloeksantalsäure*,  $C_{11}H_{16}O_2$ , drehte in 50%ig. alkoh. Lsg. 7° nach rechts;  $D^{15}$ . 1,0482;  $n_D$  = 1,49383. — Das  $\delta$ -Lacton  $C_{11}H_{16}O_2$ , das früher durch Behandeln der Tricycloeksantalsäure mit 50%ig.  $H_2SO_4$  dargestellt worden war, ließ sich mit sehr guter Ausbeute auch mittels konz. Ameisensäure erhalten;  $F$ . 98—100°; wird von Na + A. nicht wesentlich angegriffen.

Bleibt eine mit HCl gesättigte methylalkoh. Lsg. von Tricycloeksantalsäure 12 Stdn. stehen, so ist Umwandlung in den *Hydrochloroeksantalsäureester* ( $Kp_{10}$ . 154 bis 158°;  $D^{15}$ . 1,103;  $n_D$  = 1,49668;  $\alpha_D$  =  $+16^\circ$ ) vor sich gegangen. Bei 40 Min. langem Kochen mit 10%ig. alkoh. Kali wird der Ester verseift u. gleichzeitig HCl abgespalten, so daß *Dicycloeksantalsäure*,  $C_{11}H_{16}O_2$ , resultiert;  $Kp_{10,s}$ . 168—169°;  $D^{25}$ . 1,103;  $n_D$  = 1,50327; bleibt bei der Reduktion mit Na + Amylalkohol unverändert, so daß die Doppelbindung nicht neben der COOH-Gruppe stehen kann. — Bequemer als durch Reduktion des Esters dieser S. läßt sich das *Dihydrodicycloeksantalol*,  $C_{11}H_{20}O$ , durch Behandeln des Hydrochloroeksantalsäuremethylesters mit Na + A. gewinnen;  $Kp_{10}$ . 134—136°;  $D^{15}$ . 0,9692;  $n_D$  = 1,49192; Mol.-Refr. 50,27, ber. 50,05. — Liefert mit  $PCl_5$  in P.Ae. das *Dihydrodicycloeksantalylchlorid*,  $C_{10}H_{17} \cdot CH_2Cl$ ;  $Kp_{10}$ . 120—123°;  $D^{15}$ . 0,9949;  $n_D$  = 1,48519; Mol.-Refr. 53,76, ber. 53,47. — Durch Behandeln des Chlorids mit Na + A. und Rektifizieren des Prod. über Na und K wurde ein *Dihydrodicycloeksantalan*,  $C_{10}H_{17} \cdot CH_3$ , erhalten, das mit dem durch Reduktion der Tricycloeksantalsäure mit HJ + rotem P gewonnenen KW-stoff identisch sein dürfte;  $Kp_{10}$ . 75—77°;  $Kp_{738}$ . 204°;  $D^{15}$ . 0,8705;  $n_D$  = 1,47151; Mol.-Refr. 48,84, ber. 48,53. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1488—93. 9/5. [26/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Albert Colson, *Über die Semikatalyse: Oxydation von Kohlenwasserstoffen an der Luft in Gegenwart von Phosphor.* (Vgl. S. 795.) Löst man weißen P in *Terpentinöl* bei Luftzutritt auf, so trübt sich die Lsg. beim Erkalten und scheidet einen weißen, bald quarkartigen, bald kolloidalen, riechenden, in W. unl., in Ä., vor allem aber in Essigsäure l. Nd. ab. Dieser Nd. enthält P, Terpentin u. einen großen Überschuß an O als ternäre Verb., da er durch W. nicht zers. wird, Lackmus nicht rötet und in ammoniakalischem W. l. ist. Ein derartiger, aus äth. Lsg. gewonnener, an der Luft getrockneter Körper von campherartigem Geruch,  $F$ . 77 bis 78°, entsprach der Formel  $H_3PO_4(C_{10}H_{16}O_3)_2$ . Es handelt sich hier um eine Art von Katalyse, welche Vf. mit *Semikatalyse* bezeichnet, da sich das Terpentin bei Abwesenheit des P nicht oxydieren würde, während sich der P im Gegensatz zu den Erscheinungen der Katalyse verändert. Die Lsgg. des P in Bzl. trüben sich an der Luft ebenfalls, wenn auch weniger schnell als die Lsgg. in *Terpentinöl*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 817—18. [13/4.\*.]

DÜSTERBEHN.

Ch. Coffignier, *Untersuchung der Manila- und Pontianakkopale*. (Vgl. S. 564.)  
 Studiert wurden ein harter u. ein zerreiblicher Manilakopal, sowie ein Pontianakopal (Borneo). I. Harter Manilakopal: D<sup>17</sup>. 1,065, F. 190°, erweicht bei 80°, SZ. 72,80, KÖTTSTORFERSche Zahl 87. II. Zerreiblicher Manilakopal: D<sup>17</sup>. 1,060, F. 120°, erweicht bei 45°, SZ. 145,2, KÖTTSTORFERSche Zahl 185,1. III. Pontianakkopal: D<sup>18</sup>. 1,037, F. 135°, erweicht bei 55°, SZ. 134,3, KÖTTSTORFERSche Zahl 186,5. Von diesen 3 Kopalen waren unl. in:

	I.	II.	III.		I.	II.	III.	
A. . . . .	55,90	lös.	lös.	%	Aceton . . .	52	lös.	lös.
Holzgeist . . .	64,60	7,30	13,50	„	Terpentinöl .	73,20	64,10	66,40
Amylalkohol .	lös.	lös.	lös.	„	Benzaldehyd .	1,10	1,70	lös.
Ä. . . . .	58,50	28,70	46	„	Anilin . . .	lös.	lös.	lös.
Chlf. . . . .	36,70	52,40	50,3	„	Amylacetat .	lös.	lös.	lös.
Bzl. . . . .	63,90	57,90	63	„	CCl <sub>4</sub> . . . .	69	62	61,90

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 453—59. 5/4.)

DÜSTERBEHN.

A. Haller und E. Bauer, *Über ein Isomeres des Diphenylcamphomethans und seine Bildungsbedingungen*. Früheren Unterss. der Vff. zufolge (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 971; C. 1906. I. 1827) ist das Einwirkungsprod. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr auf Benzalcampher, das Diphenylcamphomethan vom F. 106—107°, identisch mit dem Reduktionsprod. von Diphenylcamphomethylen. Führt man jedoch die Reduktion des Diphenylcamphomethylens mittels Na-Amalgam nicht in saurer alkoh., sondern in h. alkal. Lsg. aus, so entsteht ein isomeres Diphenylcamphomethan vom F. 136°. Das gleiche Isomere bildet sich auch, wenn man das bei 106—107° schm. Isomere mit alkoh. Kalilauge oder mit Na-Amid in Ggw. von Toluol erhitzt. — Läßt man nach dem Vorgang von KOHLER Benzoylchlorid auf das Einwirkungsprodukt von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr auf Benzalcampher einwirken, so erhält man ein Benzoat des Diphenylcamphomethans, C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, (nebenstehend), weiße, mkr. Krystalle aus sd. A., F. 72—73°, l. in A., wl. in Ä., unl. in W., welches bei der Verseifung in alkal. oder saurer Fl. stets das Isomere vom F. 136—137° lieferte. Direkte Einw. von Benzoylchlorid auf das eine oder andere der beiden Isomeren in Ggw. von Na-Äthylat oder Pyridin führte jedoch nicht zu einem Benzoat; das Isomere vom F. 106—107° ging unter dem Einfluß von Na-Äthylat und Benzoylchlorid zum Teil in das Isomere vom F. 136—137° über. — Ebenowenig wie durch diese Benzoylierungsverss. gelangten Vff. durch die Best. der Mol.-Refr. zu einem Aufschluß über die Natur dieser Isomerie. Mol.-Refr. des Diphenylcamphomethans vom F. 106—107°: 98,39, ber. für die Ketoform: 97,35, für die Enolform: 98,29; Mol.-Refr. des Diphenylcamphomethans vom F. 136—137°: 98,87; Mol.-Refr. des Benzoats: 130,82, ber. 127,40; Mol.-Refr. des *Diphenylcamphomethylens*: 102,10, ber. 96,96. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 717—22. [6/4.\*])

DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot u. H. Hérissé, *Über das Arbutin und einige seiner Derivate, betrachtet in bezug auf ihr Drehungsvermögen und ihre Spaltung durch Emulsin*. Nach SCHIFF ist das gewöhnliche Arbutin ein Gemisch aus wirklichem Arbutin u. Methylarbutin, nach HABERMANN aber ein weit komplexeres Glucosid von der Formel C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>14</sub>. Die Best. des Mol.-Gew. auf kryoskopischem Wege ergab indessen die Richtigkeit der SCHIFFSchen Formel C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>; ber. 272, gef. 268. Das gereinigte, wasserfreie Arbutin besitzt in wss. Lsg. das [α]<sub>D</sub> = -64° 7'. Die aus diesem Arbutin nach den Angaben SCHIFFS und STECKERS dargestellten Derivate, das *Methylarbutin*, F. 175—176° (korr.), [α]<sub>D</sub> = -63° 43', das *Benzylarbutin*, F. 161—162°,

$[\alpha]_D = -44^\circ 47'$  in alkoh. Lsg., u. das *Dinitroarbutin*, in wss. Lsg. ebenfalls linksdrehend, liefern bei der Einw. von Emulsin rechtsdrehende, FEHLINGsche Lsg. reduzierende Fl. u. entsprechen daher ebenfalls der Regel, daß die durch Emulsin hydrolysierbaren Glucoside Derivate der d-Glucose und linksdrehend sind. — Da Methyl- und Benzylarbutin mit  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung geben, das gewöhnliche Arbutin durch  $\text{FeCl}_3$  aber blau gefärbt wird, und aus letzterem größere Mengen von Benzylarbutin zu erhalten sind, so muß das gewöhnliche Arbutin wirkliches Arbutin enthalten. Aus dem  $[\alpha]_D$  des gewöhnlichen Arbutins u. Methylarbutins folgt, daß das  $[\alpha]_D$  des wirklichen Arbutins demjenigen des Methylarbutins sehr nahe sein muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 764—66. [6/4.\*]) DÜSTERBEHN.

Luigi Santi, *Salze des Chinins mit der Anhydromethylencitricodisalicylsäure*. Um zu einer Verb. zu gelangen, die mehr Salicylsäure und weniger Chinin enthält als das Chininsalicylat und Chininacetylsalicylat, versuchte Vf., die Chininsalze der Anhydromethylencitricodisalicylsäure (*Novaspirin*) darzustellen. Er gelangte zu folgenden Resultaten: Gießt man eine sehr verd. äth. Lsg. von Chinin in eine solche der S. (letztere im Überschuß), so entsteht das neutrale Salz  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_{11}$ , ein weißes Pulver von bitterem Geschmack, feinkristallinisch oder amorph, unl. in W., zl. in A. (ca. 1:5), sl. in  $\text{CHCl}_3$  (ca. 1:1), es enthält 35,93% Salicylsäure, 42,18% Chinin. Nimmt man dagegen 2 Moleküle Chinin (oder besser noch mehr) und gibt zu dessen Lsg. 1 Molekül der gel. S., so wird das basische Salz  $(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_{11}$  erhalten, das sich wenig von dem anderen unterscheidet. Beide Salze erweichen bei  $95^\circ$  und zers. sich. Ein Salz herzustellen, das der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_{11}$  entsprechen hätte, gelang nicht. (Boll. Chim. Farm. 47. 219—24. April. [19/1.] Cesena. Pharm.-chem. Lab. des Krankenhauses.) HEIDUSCHKA.

Lycius L. Van Slyke und Donald D. Van Slyke, *Die Adsorption von Säuren durch Casein*. Die Verschiedenheiten der von Vf. und von ROBERTSON (vgl. S. 1563) vertretenen Ansichten erklären Vf. aus der wechselnden Definition des Begriffes Adsorption. ROBERTSON vertritt im Gegensatz zu der von Vf. (vgl. S. 395) gegebenen Fassung die VAN BEMMELENSche Ansicht, daß Adsorption ein Prozeß sei, der dem Grenzgebiet zwischen Chemie und Physik angehöre und durch mechanische Affinität bedingt sei, welche der chemischen so nahe verwandt ist, daß man Adsorptionsbindungen als chemische von unbekannter Zus. ansehen kann. Vf. halten ihre gemachten Angaben aufrecht. (Journ. of Biol. Chem. 4. 259—65. April. [20/1.]) BRAHM.

## Physiologische Chemie.

Mitsumaru Tsujimoto, *Über einige japanische Pflanzenöle*. Das durch Auspressen der Samen des Tsubakibaumes (*Thea japonica* Nois.) zu gewinnende *Tsubakiöl* ist gewöhnlich eine gelbe Fl. von schwachem Geruch und angenehmem Geschmack und zeigt  $D^{15}_D$  0,916, SZ. 1,63—7,65, VZ. 190—192,5 Jodzahl 80—81,  $n_D^{20} = 1,468$  bis 1,469; es erstarrt bei  $-10$  bis  $-15^\circ$ , ist ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln für fette Öle und findet hauptsächlich als Haaröl Verwendung. Die aus dem Öl zu erhaltenden SS. liefern bei der Oxydation Dioxystearinsäure. — Aus den Samen von *Thea sasanqua* Nois. wird *Sasanquaöl* dargestellt, gleichfalls eine blaßgelbe Fl., welche die folgenden Eigenschaften aufweist:  $D^{15}_D$  0,916—0,919, SZ. 0,4 bis 6,8, VZ. 193—194, Jodzahl 82,  $n_D^{20} = 1,469$ , E.  $-9^\circ$ . Das Öl wird ebenfalls für Haaröl verwandt und besteht in der Hauptsache aus Olein; die aus demselben zu gewinnenden SS. ergeben bei der Oxydation Dioxystearinsäure. — Durch Dämpfen

und Pressen der pulverisierten Samen von *Torreya nucifera* S. et Z. erhält man das *Kayaöl*, blaßgelbe Fl. von schwachem Geruch und mildem Geschmack, die bei  $-20^{\circ}$  noch nicht erstarrt;  $D^{15}$ . 0,923—0,924, SZ. 1,5—12,7, VZ. 188, Jodzahl 133—142,  $n_D^{20} = 1,476$ —1,477, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Das Öl findet als Brennmaterial, als Insektentöter, sowie auch in der Fabrikation von Ölpapier, von Farben u. von Firnis Verwendung. — Aus den Samen von *Cephalotaxus drupacea* S. et Z. gewinnt man das *Inukayaöl*, hellgelbe, bei  $-15^{\circ}$  noch nicht erstarrende Fl. von schwach harzigem Geruch, die für die gleichen Zwecke wie *Kayaöl* verwandt werden kann;  $D^{15}$ . 0,925, VZ. 188,5, Jodzahl 130,3,  $n_D^{20} = 1,476$ . — Das durch Pulverisieren und Auspressen der Früchte von *Cinnamomum Camphora* Nees. einem Campher liefernden Baum, zu gewinnende *Kusuöl* ist eine weiße, krystallinische M. von schwach aromatischem Geruch, die beim Erwärmen zu einer blaßgelben Fl. schmilzt; sein Hauptbestandteil ist wahrscheinlich Laurin. Es zeigt  $D^{25}$ . 0,9267,  $D^{100}$ . 0,876, F.  $22,8^{\circ}$ , SZ. 4,7, VZ. 283,8, Jodzahl 4,5,  $n_D^{25} = 1,4517$  und dürfte sich für die gleichen Zwecke eignen wie Cocosnußöl. — Die Frucht von *Machilus Thunbergii* S. et Z. liefert das *Inukusuöl*, braungelbe Fl., die bei niederen Temperaturen krystallinische Massen ausscheidet;  $D^{25}$ . 0,9347, SZ. 19,3, VZ. 241,4, Jodzahl 66,1,  $n_D^{25} = 1,4646$ . (Journ. of the College of Engineering, Tokyo 4. 75 bis 88. Febr.) HENLE.

Kisaburo Miyama, *Über Japanlack*. *Japanlack* oder Urushi ist ein milchiger Saft, der aus dem Stamm des Lackbaumes (*Rhus vernificera*, D. C.) ausschwitzt, u. bei der Fabrikation lackierter Waren in Japan ausgedehnte Verwendung findet. Die Unters. dieses Lackes hat ergeben, daß der Hauptbestandteil desselben, die „*Urushinsäure*“ von YOSHIDA (Journ. Chem. Soc. London 1883. 472), bzw. das „*Urushin*“ von TSCHIRCH und STEVENS (Arch. der Pharm. 243. 504; C. 1905. II. 1793), ein Phenol von der Zus.  $C_{34}H_{48}(OH)_4$  ist; die Verb. soll deshalb „*Urushiol*“ genannt werden. Sie wird am besten durch Extrahieren des Lackes mit absol. A. dargestellt und durch Waschen mit h. W. gereinigt; sie zeigt  $D^{15}$ . 1,0025,  $n_D^{20} = 1,5335$ , ist wl. in wss. KOH, l. in alkoh. KOH, läßt sich auch unter vermindertem Druck nicht unzers. destillieren und gibt mit  $FeCl_3$  in alkoh. Lsg. Schwarzfärbung. — Acetylderivat,  $C_{34}H_{48}(C_2H_3O_2)_4$ , gelbe Fl., wl. in k. A. — Benzoylderivat,  $C_{34}H_{48}(C_7H_5O_2)_4$ , gelbe Fl. — Durch Behandlung mit starker  $HNO_3$  wird Urushiol nitriert, wobei zuerst ein orangefarbiger fester Nitrokörper und sodann eine gelbe Fl. gebildet wird; beim Eintragen von überschüssigem Br in eine äth. Lsg. von Urushiol entsteht ein röthliches, festes Bromid von der Zus.  $C_{34}H_{48}Br_{12}(OH)_4$ . — Beim Erhitzen mit Benzylchlorid und Na-Äthylat liefert Urushiol *Urushyltetraabenzyläther*,  $C_{64}H_{88}(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_4$ , gelbe Fl.,  $D^{27}$ . 1,014, l. in Ä. u. h. A.

Roher Japanlack besteht aus Feuchtigkeit, Urushiol, Gummi arabicum und N-haltiger Substanz. Der Lack trocknet in einer feuchten Atmosphäre außerordentlich rasch unter Aufnahme von O. Zur quantitativen Best. des Urushiols löst man ca. 0,5 g in 100—125 ccm absol. A. unter Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthalein und titriert mit  $\frac{1}{4}$ -n.  $Ba(OH)_2$ -Lsg., bis die überstehende Fl. rosa gefärbt erscheint. (Journ. of the College of Engineering, Tokyo 4. 89—110. Febr.) HENLE.

M. Greshoff, *Dr. de Jongs Kritik der Wertbestimmung von Javacoca*. Vf. verteidigt seine Wertbest. von Javacoca gegen DE JONG (S. 746), der nicht beachtet, daß es für die Industrie weniger darauf ankommt, zu erfahren, was in der Coca darinsteckt, als was aus ihr herausgezogen werden kann. Dafür aber liefert die Wertbest., wie sie vom Vf. angegeben worden ist, ein zuverlässiges Kriterium, weil sie sich der Praxis der Alkaloidgewinnung anschließt. (Chemisch Weekblad 5. 253—56. 11/4. Haarlem. Lab. des Kolonialmuseums.) LEIMBACH.

F. Scurti u. A. Parrozzani, *Über die chemischen Prozesse, welche die Keimung der Samen begleiten*. Im Anschluß an ihre früheren Unterss. (Gaz. chim. ital. 37. I. 488; C. 1907. II. 711) haben Vff. Sonnenblumensamen im Thermostaten hydrolysiert und zugleich im Dunkeln keimen lassen. In beiden Fällen fanden Vff. dieselben Verb., nämlich *Xanthin* und *Hypoxanthin*, *Arginin*, *Histidin* und *Lysin*, einen unkrystallisierbaren *Sirup* (enthaltend eine oder mehrere Aminosäuren), ferner *Cholin*. In der Fl. von den digerierten Samen fanden sich größere Mengen *Tyrosin*, das aber nicht in den jungen Trieben nachzuweisen war. Die natürliche Keimung ist nach den Vffn. hinsichtlich der Albuminoide eine einfache Proteolyse, völlig analog der, die die isolierten Albuminoide bei Einw. der isolierten Fermente erleiden würden. Mit dem Fortschreiten des Keimprozesses hört jedoch die Einfachheit des Vorganges auf, indem die einfachen Verb. verbraucht werden, bezw. mehr oder weniger verschwinden. Jedenfalls läßt sich die erste Phase der natürlichen Keimung nach den Unterss. der Vff. künstlich sehr leicht erzeugen, wobei das teilweise oder vollständige Verschwinden der Prodd. der Proteolyse vermieden wird. *Asparagin* erscheint erst im späteren Verlauf des Keimprozesses, entsprechend den Ansichten von SCHULZE, der diese Aminosäure ebenfalls für ein sekundäres Prod. hält.

Experimenteller Teil. I. Hydrolyse der Sonnenblumensamen durch Digerieren im Thermostaten. 1 kg Sonnenblumensamen wurden in 3 l W., 200 ccm 6%ig. Essigsäure und etwa 100 ccm Chlf. im Thermostaten bei 30—35° stehen gelassen u. nach 14 Tagen in Intervallen von 7—8 Tagen in Einzelproben der l. und der nach STUTZER von Kupferhydroxyd fällbare N bestimmt. Dabei wurde deutlich Proteolyse festgestellt, die auch bei Verminderung der Acidität kaum geschwächt wird. II. Trennung der beim Digerieren der Samen im Thermostaten gebildeten l. N-Verb. Die Fl. wurde mit basischem Bleiacetat völlig gefällt, das auf dem Wasserbade etwas eingeeugte Filtrat mit etwa 5%  $H_2SO_4$  versetzt, vom  $PbSO_4$  abfiltriert und schließlich mit einer konz. Lsg. von Phosphorwolframsäure gefällt. In dem hierbei entstehenden Nd. wurden nachgewiesen: a) *Hypoxanthin*, b) *Xanthin*,  $C_8H_{10}O_2N_4$ , c) *Histidin* als Chlorhydrat,  $C_6H_9O_2N_3 \cdot 2HCl$ , d) *Arginin* als Nitrat,  $C_6H_{14}O_3N_4 \cdot 2HNO_3$ , e) *Lysin* als Pikrat,  $C_6H_{14}N_3 \cdot C_6H_5O_7N_6$ , f) *Cholin* als Pt-Salz,  $(C_5H_{14}NOCl)_2PtCl_4$ . — Das von der Phosphorwolframsäure u.  $H_2SO_4$  mit Barytwasser befreite Filtrat wurde mit Quecksilbernitratlg. gefällt und so noch g) *Tyrosin* nachgewiesen, ferner wurde h) ein unkrystallisierbarer *Sirup* erhalten. — III. Keimung der Sonnenblumensamen im Dunkeln und Trennung der bei der Keimung erhaltenen einfachen N-Verb. Dabei wurden ebenfalls die vorher isolierten *Xanthin*-, *Hexonbasen*, sowie *Cholin* erhalten. (Gaz. chim. ital. 38. I. 216—27. 23/3. 1908. [4/12. 1907.] Rom. Agrikulturchem. Station.)  
ROTH-Cöthen.

H. J. Hamburger und E. Hekma, *Quantitative Studien über Phagocytose. III. Beitrag zur Biologie der Phagocyten. Einfluß von Ionen*. (II. Mitteil. S. 537.) Für die Phagocyten ist eine 0,9%ige NaCl-Lsg nicht giftig (wahrscheinlich weil die Phagocyten in viel geringerem Maße für Ionen durchgängig sind als z. B. Muskelzellen); Herabsetzung des Alkaligehaltes des Serums schon um 5%, Steigerung desselben um 15% wird von einer deutlichen Abnahme des phagocytären Vermögens gefolgt. Fluor, Citronensäureionen, Schwefligsäureionen, K-Ionen sind schädlich für die Phagocytose. Ca-Ionen üben hingegen eine günstige Wrkg. auf das phagocytäre Vermögen aus. Bei Zusatz von 0,005%  $CaCl_2$  nahm dieses um ca. 22% des ursprünglichen Wertes zu. (Biochem. Ztschr. 9. 275—306. 7/4. [25/2.] Groningen. Physiolog. Inst. d. Univ.)  
RONA.

J. Forssman, *Sind das Antigen und die amboceptorfixierende Substanz der Blutkörperchen identisch oder verschieden?* Vf. ist es gelungen, das Antigen von der amboceptorfixierenden Substanz zu trennen (cf. Original), beide, nach der EHRLICH'schen Theorie identischen Körper sind demnach verschieden. Die EHRLICH'sche Seitenkettentheorie, wenigstens soweit sie die Hämolysebildung betrifft, ist irrig. (Biochem. Ztschr. 9. 330—51. 7/4. [2/3.] Lund. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Paul Sommerfeld, *Beitrag zur chemischen Zusammensetzung des menschlichen (kindlichen) Magensaftes.* Der durchschnittliche HCl-Gehalt des menschlichen Magensaftes beträgt im Mittel 4,026‰; die Gefrierpunktserniedrigung = -0,488. (Biochem. Ztschr. 9. 352—56. 7/4. [9/3.] Berlin. Lab. des städt. Kaiser u. Kaiserin Friedrich Kinderkrankenhauses.) RONA.

H. De Waele und A. J. J. Vandevelde, *Läßt sich das Bestehen einer Antikatalase nachweisen?* Nach den Unterss. der Vff. (cf. Original) ist das Bestehen einer Antikatalase anzugreifen, sogar direkt zu verneinen. (Biochem. Ztschr. 9. 264—74. 7/4. [19/2.] Gent.) RONA.

E. Fuld u. L. Pincussohn, *Über Fermentverteilung und Fermentverlust.* Bei der Gerinnung der Milch unter den üblichen Bedingungen findet eine scheinbare Einbuße an Fermentgehalt statt. Ein derartiger Verlust tritt nicht mehr auf, wenn man durch Arbeiten bei niedriger Temperatur die Gerinnung hintanhält, wobei Fermentwrkg. ohne Ausscheidung von Käse stattfindet. Der Labgehalt der Molke beträgt dabei ca. die Hälfte des aus der Verdünnung berechneten Wertes. Die andere Hälfte befindet sich im Käse und läßt sich durch Extraktion desselben mittels labarmer Molke nachweisen. Vff. fassen das Phänomen als Adsorptions-, speziell Einhüllungsvorgang auf (vergl. REICHEL u. SPIRO, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 68; 7. 475; C. 1904. II. 1476; 1906. I. 572.) (Biochem. Ztschr. 9. 318—29. 7/4. [28/2.] Berlin. Exper.-biolog. Abt. des patholog. Inst.) RONA.

A. Minz, *Über Toxolecithide.* Durch das Cholesterin läßt sich, in Übereinstimmung mit den Anschauungen von KYES und im Gegensatz zu NOGUCHI das hämolytische Prolecithid des Cobragiftes, das entsprechende Toxolecithid u. auch im geringeren Maße das Lecithin selbst aus ihren Legg. aufnehmen. Die Bindung des Prolecithids an Cholesterin erfolgt zum Teil schon nach kurzer Zeit, schreitet aber noch viele Stunden lang in erheblichem Maße fort. Der zeitliche Verlauf derselben läßt keine einfache Gesetzmäßigkeit erkennen, weist vielmehr darauf hin, daß vielleicht kein einheitlicher Vorgang zugrunde liegt. Das Neurotoxin des Cobragiftes erfährt durch Cholesterin sicher keine nennenswerte Beeinflussung, die Behandlung der Giftlgg. mit Cholesterin bietet demnach die Möglichkeit einer Trennung von Hämolyse u. Neurotoxin, wobei das letztere erhalten bleibt. Bei den Viperidengiften wird gleichfalls das hämolytische Prolecithid von Cholesterin gebunden, dagegen bleibt das Hämorrhagin u. (beim Bothropsgift) das Agglutinin unbeeinflusst. Durch Behandlung mit HCl wird das Hämorrhagin der Viperidengifte unwirksam gemacht; das Neurotoxin bleibt erhalten, und das Hämolyse läßt sich quantitativ wieder nachweisen. Bei Hämorrhagin und Hämolyse handelt es sich demnach um zwei voneinander unabhängige Giftkomponenten. (Biochem. Ztschr. 9. 357—81. 7/4. [18/2.] Berlin. Bakter. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.) RONA.

Heinrich Winterberg, *Studien über Herzflimmern.* II. Mitteilung. *Über die Beeinflussung des Herzflimmerns durch einige Gifte.* (I. Mitt. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 117. 223.) Gifte, die die kardialen Hemmungsapp. lähmen, verhindern

das Zustandekommen von „Nachflimmern“ nach faradischer Vorhofreizung. Dasselbe tritt jedoch auf, wenn nur die Leitung zu den kardialen Hemmungsvorrichtungen unterbrochen wird, die letzteren selbst aber noch erregbar bleiben (Nikotin). Faradisierung der Vorhöfe zu einer Zeit, in welcher sich der kardiale Vagusapp. in toxischer Erregung oder im Zustande gesteigerter Erregbarkeit (Physostigmin) befindet, führt zu lange anhaltendem Flimmern der Vorhöfe. Anhaltendes Flimmern faradisch gereizter, unter dem Einflusse von Giften stehender Vorhöfe läßt umgekehrt den Schluß zu, daß diese Gifte den kardialen Hemmungsapp. erregen (Muskarin). Schwache, latent bleibende oder nur einzelne Extrasystolen erzeugende toxische Reize (Physostigmin, Calcium) können bei gleichzeitiger Vagusreizung die Vorhöfe zum Flimmern bringen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 122. 361—79. 9/4. Wien. Inst. f. allgem. u. exper. Pathol.) RONA.

A. Stutzer und E. Merres, *Untersuchungen über die Wirkung der Enzyme der Magenschleimhaut und des Bauchspeichels auf vegetabilische Eiweißstoffe*. II. Mitteilung. (Vgl. S. 1190). Die Ergebnisse der Arbeit sind im Original einzusehen. Hervorzuheben ist, daß die besten Übereinstimmungen zwischen der natürlichen *Verdauung* u. der künstlichen Verdauung des Futters erhalten wurden, wenn das Futter nur mit saurem Magensaft behandelt war. Dies ist zweifellos die beste Methode, um in Nahrungs- und Futtermitteln den Gehalt an verdauungsfähigen stickstoffhaltigen Substanzen festzustellen. (Biochem. Ztschr. 9. 244—54. 7/4. [17/2.] Königsberg. Agrikultur-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

B. v. Stenitzer, *Zur Kenntnis des Papayotins*. Die letale Dosis für *Papayotin* beträgt bei intraperitonealer Injektion an Mäusen 0,05—0,06 g in 1 ccm physiologischer NaCl-Lsg. gel. Eine aktive Immunisierung der Tiere konnte nicht durchgeführt werden. Das Serum vorbehandelter Tiere (Kaninchen, Ziege) enthielt ein gegen einen im Papayotinpräparat enthaltenen Eiweißkörper gerichtetes Präcipitin; die Präcipitation hat nichts mit dem giftigen, wahrscheinlich auch nichts mit dem fermentativen Prinzip zu tun. Das Serum vorbehandelter Tiere (Ziegen) zeigte eine ca. 10-fach über das Maß des Normalserums hinausgehende Hemmung der gelatine- und fibrinverdauenden Wrkg. des Papayotins; eine Neutralisation der Giftwrkg. konnte nicht beobachtet werden. Es gelang bis zu einem gewissen Grade, durch Immunisierung das giftige vom fermentativen Prinzip zu trennen. Läßt man Papayotinlsg. auf eine Aufschwemmung von Agarbakterien einwirken, so tritt eine spontane Agglutination ein, welche offenbar darauf beruht, daß die an den Bakterienleibern festhaftenden kolloidalen Substanzen des Nährbodens als Plasteine ausgeflockt werden und dabei die suspendierten Bakterien mitreißen. (Biochem Ztschr. 9. 382—91. 7/4. [9/3.] Wien. Serotherapie. Inst.) RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Kayser und A. Demolon, *Über die Bildung von Acetaldehyd bei der alkoholischen Gärung*. Vf. weisen darauf hin, daß die Schlußfolgerungen von TRILLAT über die B. des Acetaldehyds bei der alkoh. Gärung (S. 1724) von ihnen bereits im Verlaufe einer allgemeinen Unters. über die B. der flüchtigen Prodd. bei der alkoh. Gärung (Annales de la Science agronomique française et étrangère 2. Heft 3 u. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 205; C. 1907. II. 834) formuliert worden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 783—84. [6/4.\*]) DÜSTERBEHN.

Heinrich Zikes, *Über Bakterienenzyme*. Allgemeine Übersicht über die bisher

bekanntesten Enzyme u. ihre Eigenschaften, sowie insbesondere über ihr *Vorkommen im Bakterienkörper*. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 31. 161—62. 9/4. 175. 16/4. 186 bis 187. 23/4. Wien. Österreich. Versuchsstation u. Akad. f. Brauindustrie.) MEISENH.

Friedrich Resenscheck, *Einwirkung des elektrischen Stromes auf den Hefepreßsaft*. Die Gesamtgärkraft von Hefepreßsaft wird durch 4-stünd. Elektrolyse bei einer Stärke des durchgehenden Stromes von 0,042 Amp. und 110 Volt Spannung nur wenig geschädigt. Dabei fallen an beiden Elektroden erhebliche Mengen von Eiweißstoffen aus; der Preßsaft um den negativen Pol nimmt an Gärkraft etwas zu, derjenige auf der positiven Seite ab, doch sind die Änderungen nicht sehr erheblich. Zusatz von Dinatriumphosphat hat eine stärkere Wanderung der Gärungsenzyme mit dem Strom nicht zur Folge. Im Kochsaft (vgl. S. 1639) findet bei der Elektrolyse ebenfalls eine Wanderung statt; der Kathodenteil bewirkt eine größere Gärkraftsteigerung als der Anodenteil, doch erleidet im Vergleich zum nicht elektrolysierten Saft auch der Kathodenteil dabei eine wesentliche Schädigung. Mit kolloidaler Eisenhydroxydlsg. gefällter Kochsaft zeigt wesentlich geringere Koenzymwrkg., mit kolloidaler Antimontrisulfidlg. versetzter Kochsaft eine nur unbedeutende Schädigung, die wohl lediglich auf die Verdünnung des Kochsaftes durch das Lösungswasser des Fällungsmittels zurückzuführen ist. (Biochem. Ztschr. 9. 255 bis 263. 7/4. [1/2.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtsch. Hochsch.) MEISENHEIMER.

Eduard Buchner u. Fritz Klätte, *Über die Eigenschaften des Hefepreßsaftes und die Zymasebildung in der Hefe*. (Vgl. S. 1639.) Optisches Verhalten des Hefepreßsaftes. Der Saft wurde nach dem Verdünnen mit 1—7 Volumina W. u. Klärung durch Filtrieren, bzw. Zentrifugieren im 1 cm-Rohr unter Verwendung von Auerlicht polarisiert. Frischer Preßsaft aus Münchener Hefe erwies sich in allen Fällen als nahezu inaktiv, die beobachtete Drehung, auf unverdünnten Saft berechnet, schwankte zwischen  $+0,12$  und  $-0,28^\circ$  (vgl. WRÓBLEWSKI, Journ. f. prakt. Ch. [2] 64. 4; C. 1901. II. 700), während Preßsaft aus Berliner Hefe eine Drehung von  $+1,68^\circ$  bis  $+2,48^\circ$  zeigte. Das verschiedene Verhalten beider Hefesorten ist jedenfalls durch den höheren Gehalt der Berliner Hefe an Glykogen, welches bekanntlich stark rechts dreht, zu erklären. Erhitzt man Preßsaft bis zum Gerinnen u. Ausfällen der Eiweißstoffe, so dreht der abfiltrierte Saft stets stärker rechts, u. zwar um  $0,70$ — $1,28^\circ$ . Während der Selbstgärung geht die Drehung bei Verwendung von Berliner Hefe innerhalb der ersten 24 Stdn. infolge der Glykogenvergärung stark zurück u. ändert sich dann bei weiterem Lagern des Saftes kaum noch merklich. Was das optische Verhalten von Hefepreßsaft während der Ausübung der Gärwrkg. auf Zucker betrifft, so entspricht die Abnahme der Drehung nicht der Menge des vergorenen Zuckers; in einem Falle nahm die Drehung sogar um  $0,03^\circ$  zu, während nach dem entstandenen  $\text{CO}_2$  eine Abnahme von  $2,51^\circ$  zu erwarten gewesen wäre. Wahrscheinlich ist dieser auffallende Befund durch die Synthese von Polysacchariden im Preßsaft zu erklären, deren starke Rechtsdrehung die Wenigerdrehung infolge des Verschwindens der Glucose überdeckt. Durch Zusatz von Dinatriumphosphat zu dem gärenden Saft läßt sich das abnorme Verhalten ausschalten; es geht alsdann die an der gebildeten  $\text{CO}_2$ -Menge gemessene Abnahme des Glucosegehaltes mit einer ziemlich entsprechenden Verminderung der Drehung einher.

Gärkraft und Verdauungswrkg. des lagernden Preßsaftsirups. In Preßsaftsirup, der durch Eindampfen von frischem Hefepreßsaft im Vakuum bei ca.  $25$ — $30^\circ$  erhalten wird (BUCHNER u. RAPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1531; C. 98. II. 438), nimmt die Gärkraft rasch ab und geht in einigen Wochen oder Monaten auf Null zurück, während die Gelatine verflüssigende Wrkg. der Endo-

*tryptase* vollkommen ungeschwächt erhalten bleibt. — Erhöhung der Gärkraft des Hefepreßsaftes durch vorhergehendes Auffrischen der Hefe. Läßt man Hefe bei Ggw. von 4% primärem Kaliumphosphat und 0,1% Asparagin in Zuckerlsg. 2 Stdn. gären und verarbeitet dann diese Hefe auf Preßsaft, so läßt sich starke Steigerung der Gärwrkg. nur dann erkennen, wenn der Zymasevorrat im Ausgangsmaterial ein geringfügiger war; man kann durch das Regenerieren den Zymasegehalt der Hefe nicht über das sonst bekannte Maß hinaus steigern, sondern nur den verloren gegangenen auf die gewöhnliche Höhe zurückbringen. Auch eine eingehende kritische Betrachtung der diesbezüglichen Versuche von LANGE (Wchschr. f. Brauerei 24. 459; C. 1907. II. 1752) führt zum selben Ergebnis. Zusätze von sekundärem Kaliumphosphat zu Zuckerlsgg. sind nicht imstande, eine Anreicherung der gärenden Hefe an Zymase zu veranlassen. Die Rolle des primären Phosphats besteht vielleicht darin, daß es sich besonders zur Neubildung von Koenzym eignet. — In den Schwefelsäureverschlüssen der Gärkölbchen treten nach längerem Gebrauch manchmal Krystalle auf, welche sich als *Toluolsulfosäure* erwiesen haben. Diese sind offenbar dadurch entstanden, daß das als Antisepticum zugesetzte Toluol in geringer Menge durch das entweichende CO<sub>2</sub> mit in die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinübergeführt worden ist. (Biochem. Ztschr. 9. 415—35. 28/4. [20/3.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) MEISENHEIMER.

Eduard Buchner u. Fritz Klatte, *Adsorption von Tryptase durch feste Körper*. Nach BUCHNER u. HOFFMANN (Biochem. Ztschr. 4. 217; C. 1907. II. 421) sind in Hefepreßsaft eingetauchte und dann gründlich ausgewaschene Blutfibrinflocken imstande, Gelatine zu verflüssigen. Dieselbe Eigenschaft zeigen aber auch andere feste Stoffe verschiedenster Art, Seiden-, Wolle- und Baumwollfäden, Leinwand- und Papierstreifen, Agar-Agarstränge und endlich, wenn auch schwächer, Asbest und Glaswolle, wenn sie in eine verd. Trypsaselg. eingelegt u. nachher sorgfältigst ausgewaschen sind. Es handelt sich also auch in dem Falle des Blutfibrins nicht um die B. einer *chemischen Verb. des proteolytischen Enzyms mit seinem Substrat*, sondern nur um eine *Adsorptionerscheinung* (vgl. HEDIN, Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 501; C. 1907. I. 830). (Biochem. Ztschr. 9. 436—38. 28/4. [20/3.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) MEISENHEIMER.

M. Javillier, *Über die Aufnahme von Zink durch Sterigmatocystis nigra*. In Fortsetzung seiner früheren Verss. (S. 545 u. 1310) stellt Vf. die Mengen Zn fest, die Sterigmatocystis zu fixieren vermag. Er kann ohne Schädigung mehr als  $\frac{1}{1100}$  seines Eigengewichtes aufnehmen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 129—31. März. Lab. von M. G. BERTRAND im Institut PASTEUR.) LÖB.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Carteret, *Über eine einfache, desinfizierende Gas erzeugende Reaktion*. Rührt man ein Gemisch aus einem Gewichtsteil Paraformaldehyd und 2 Gewichtsteilen Chlorkalk mit 3 Tln. W. an, so gerät die M. nach einigen Minuten ins Sieden und entwickelt einen reichlichen Strom weißer Formaldehyddämpfe, wobei die Temperatur auf 108° steigt. Das Gas enthält nur Spuren von Chlor und greift lediglich gewisse Anilinfarben an, die durch Formaldehyd verändert werden. Ein Gemisch von 125 g Paraformaldehyd, 250 g Chlorkalk und 400 g W. übt die gleiche bakterizide Wrkg. aus, wie sie unter den gleichen Temperatur- und Zeitverhältnissen

nur durch Erhitzen von 90 g Paraformaldehyd hervorgerufen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 819—20. [13/4.\*]) DÜSTERBEHN.

Eduard Seitter, *I. Einheimisches und amerikanisches Schweinefett*. Einheimisches Schweinefett wird durch bloßes Ausschmelzen der fettreichen Gewebe gewonnen, amerikanisches dagegen beim Ausschmelzen gleichzeitig mit Wasserdampf behandelt u. hiernach vom Schmalzöl durch Abpressen befreit. Abgesehen von schon äußerlich erkennbaren Merkmalen unterscheidet sich deutsches Schweinefett durch einen geringen Gehalt an Seifen von amerikanischem, bei dem infolge der Art seiner Herst. die natürlich vorkommenden Seifen zerstört werden. Dieses V. von Seife in ausgeschmolzenem, reinem Schweinefett ist beachtenswert im Hinblick auf die Vorschrift des „Fleischbeschaugesetzes“, nach der das V. von Seife, bzw. Fettsäuren auf Verderbenheit u. Behandlung des Fettes mit Alkalien schließen läßt. — *II. Krystallisationsversuche mit Schweinefett und Talg*. 1 g Fett wird in 15 ccm Chlf. gelöst, die Lsg. mit 30 ccm absol. A. versetzt und in verschlossener Flasche über Nacht zum Krystallisieren an einen Ort mittlerer Temperatur gestellt. Die erhaltenen Krystalle werden auf einem Filter gesammelt, mit absol. A. gewaschen und u. Mk. bei 100-facher Vergrößerung betrachtet. Schweinefett gibt hierbei wohl ausgebildete, tafelförmige, Talg pferdeschweifähnliche, haarförmig gruppierte Krystalle, wie auch KREIS und HAFNER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 7. 641; C. 1904. II. 413) und BÖMER, SCHEMM und HELMSOETH (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 90; C. 1907. II. 1096) beschreiben. Ein Gemisch von Schweinefett mit 10% Tag gab nicht die letzterem eigentümlichen Formen, wohl aber ein Schweinefett mit der Jodzabl 49,0. Bei Ggw. von Talg erscheinen die lufttrocknen Krystalle mattweiß, bei reinem Schweinefett dagegen glänzend weiß. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 485—86. 15/4. Stuttgart. Hyg. Lab. d. Kgl. Mediz. Kollegiums.) RÜHLE.

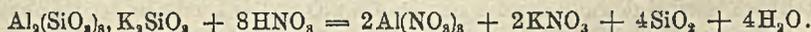
Karl Micko, *Zur Kenntnis des nicht aussalzbaren Teiles des Fleischextraktes*. I. Teil. Die nach der Fällung der Albumosen mit  $ZnSO_4$  (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 253; C. 1907. II. 1261) erhaltene Lsg. ergab nach der Entfernung des  $ZnSO_4$  und sonstiger krystallisierenden Substanzen, wie Kreatin und Kreatinin, einen in der drei- bis vierfachen Menge A. l. Sirup, der weder die MILLONsche, noch die Biuretrk. gab, sich gegen Ferrocyankalium negativ verhielt, und in dessen salzsaure Lsg. Gerbsäure nur eine Trübung erzeugte. Dieser Sirup wurde hydrolysiert und die schließlich erhaltene salzsaure, verd. Lsg. mit Phosphorwolframsäure zur Abscheidung von Diaminosäuren und sonstigen hiermit fällbaren Stoffen gefällt. Der größte Teil des hydrolysierten Sirups ist in diesem Nd. enthalten; über die Ergebnisse der Aufarbeitung desselben soll später berichtet werden. Die Ausbeute an den im Filtrate hiervon enthaltenen Monoamino-säuren, von denen Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure nachgewiesen wurden, ist sehr gering; es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß im Fleischextrakte als solche vorkommende Monoamino-säuren zu den Hydrolyseprodd. gezählt werden. Nach Unterss. des Vf. sind in der Tat Alanin und Glutaminsäure als solche im Fleischextrakte in geringer Menge vorhanden, so daß nur Glykokoll, Leucin und Asparaginsäure, Glutaminsäure aber nur zum Teil auf Rechnung der Hydrolyse des Sirups zu setzen sind. Im Salzurückstande des Filtrats von der Phosphorwolframsäurefällung wurde Taurin nachgewiesen, das wie Alanin und Glutaminsäure als solches im Fleischextrakte des Rindes vorhanden ist. Prolin u. Phenylalanin fehlen; hieraus und aus dem negativen Verhalten des Sirups gegenüber den allgemeinen Reagenzien auf Eiweißkörper ist zu schließen, daß der Sirup nicht aus eigentlichen Eiweißkörpern besteht, sondern

aus Verb. die zur Gruppe der Peptide zu zählen sind. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 449—62. 15/4. Graz. Staatl. Unters.-Anst. für Lebensmittel.) RÜHLE.

## Agrikulturchemie.

Renato Perotti, *Neue Kenntnisse bezüglich der natürlichen Faktoren des Löslichmachens des Tricalciumphosphats im Erdboden.* Vorläufige Mitteilung. Vf. erhielt, als er Kulturen von Mikroorganismen in Ggw. von Tricalciumphosphat Stickstoffquellen verschiedener Natur darbot, ein verhältnismäßig bedeutendes Löslichwerden des  $P_2O_5$  mit den (nach PRIANISCHNIKOW) „physiologisch sauren“ Salzen vom Typus des Ammoniumsulfats, dagegen ein sehr geringes mit den „physiologisch alkal.“ Salzen vom Typus des Kaliumnitrats. Die Verss. wurden mit Legg., enthaltend 1000 W., 5 Saccharose, 2 Tricalciumphosphat, 0,5  $K_2SO_4$  und Spuren von  $NaCl$  u.  $FeCl_3$ , und mit den verschiedensten N-Quellen mit je 0,1626% N, nämlich Ammoniumtartrat, Kaliumnitrat, Ammoniumsulfat, Harnstoff und Asparagin ausgeführt. Dabei zeigte sich hinsichtlich des Löslichmachens von  $P_2O_5$  keine dieser N-Quellen irgendwie vergleichbar dem Ammoniumsulfat, sowohl was die Intensität wie die Dauer der Löslichkeitswrkg. betrifft. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 448—51. 5/4.) ROTH-Cöthen.

C. Manuelli, *Über die Ausnützung des Leucits.* Vielfache Verss. sind bereits gemacht worden, aus dem Leucit Kaliumsalze zu gewinnen. Technisch durchgeführt wird bisher nur die Verarbeitung des Leucits auf Alaun seitens der Società romano solfati nach Patenten von ALVISI. Zu diesem Zweck wird der gepulverte Leucit bei 70° mit verd. Kammer Säure behandelt, wobei aber etwa 15% Alaun verloren gehen. ALVISI will nach einer Mitteilung von der Società chimica di Roma vom 25. Oktober 1903 aus dem entwässerten Alaun durch  $H_2O$ -Dampf bei Rotglut, bezw. durch Kohle oder durch Einw. von  $H_2SO_4$  gewinnen, doch sind diese Vorschläge, ebenso wie die Behandlung der Alaunlg. mit Kalk, praktisch undurchführbar. Vf. hat 500 g vorher entwässerten, fein gepulverten Alaun mit 100 g Holzkohlenpulver in einem Tiegel, bedeckt mit einer  $\frac{1}{2}$  cm dicken Schicht Kohlenpulver, im Perrotfen auf Dunkelrotglut  $\frac{1}{2}$  Stde. erhitzt, das Reaktionsprod. nach dem Abkühlen mit W. aufgenommen, zum Kochen erhitzt u. mit  $H_2O$ -Dampf behandelt. Dabei wurden 94%  $K_2SO_4$  erhalten. Weiter läßt sich  $K_2SO_4$  aus Alaun durch einfaches Erhitzen auf 450° gewinnen, ferner wird  $K_2SO_4$  noch — und diese Methode erscheint am ökonomischsten — aus Alaunlg. durch Behandlung mit  $CaCO_3$  in der Kälte gewonnen, indem Al mit  $CaSO_4$  unter  $CO_2$ -Entw. abgeschieden wird. — Nach einem italienischen Pat. von L. LEVI vom 17. Dez. 1906 wird Leucit mit  $HNO_3$  behandelt nach dem Schema:



Dieses Verf. erscheint nach Vf. am rentabelsten, wenn man den Leucit mit  $HNO_3$ , 36° Bé, behandelt, da etwa 90% des Leucits dann angegriffen werden, und weniger als 5% an  $HNO_3$  verloren gehen. Zweckmäßig führt man das zerfließliche  $Al(NO_3)_3$  nach:  $2Al(NO_3)_3 + 6KCl = 2AlCl_3 + 6KNO_3$  in Kalisalpeter über. Vf. bespricht noch andere Methoden (Behandlung des Leucits mit  $HCl$ , mit  $Cl$ , Alkalien, sowie mit Kohle im elektrischen Ofen) und folgert aus seinen Betrachtungen, daß der Leucit sich besonders zur Darst. solcher Kaliverbb. eignet, in denen, wie im Nitrat, die Einheit Kali einen höheren Wert besitzt. (Gaz. chim. ital. 38. I. 143 bis 152. 23/3.) ROTH-Cöthen.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**A. Lacroix**, *Ein neues Mineral vom französischen Congo*. Das aus der Kupfermine von Mindouli stammende Mineral bildet 1. dunkelblaue, feinfaserige Krusten mit warziger Oberfläche auf Kalkspat sitzend und Dioptas tragend, 2. blaßblaue, aus locker zusammenhängenden Nadeln bestehende Sphärolithe, die auf Cuprit sitzen und von Malachit und gediegen Silber bedeckt werden, 3. bis 4 cm lange, hellblaue Fasern, welche entweder einzeln in Klüften eines Sandsteins sitzen oder innerhalb desselben kleine Adern, ähnlich wie der Chrysotil im Serpentin, erfüllen. Das Mineral ist optisch-positiv, etwas stärker doppeltbrechend als Dioptas und pleochroitisch. Vom Dioptas unterscheidet es sich dadurch, daß es durch SS. nur schwer angegriffen wird. PISANI fand  $37,16 \text{ SiO}_2$ ,  $59,20 \text{ CuO}$ , Spuren  $\text{FeO}$  und  $4,50 \text{ H}_2\text{O}$ , in Übereinstimmung mit der Formel  $12 \text{ SiO}_2, 15 \text{ CuO}, 5 \text{ H}_2\text{O} = \text{Si}_{12}\text{O}_{44}\text{Cu}_{15}\text{H}_{10}$ . Demnach steht die als *Plancheit* bezeichnete Spezies in der Mitte zwischen den Ortho- und Metasilicaten und kann vielleicht als basisches Metasilicat der Formel  $(\text{SiO}_2)_{12}\text{Cu}_7(\text{Cu} \cdot \text{OH})_8\text{H}_2$  betrachtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 722 bis 725. [6/4.\*])

HAZARD.

**Viktor Pöschl**, *Experimentelle Untersuchungen an isomorphen Silicaten*. Die Schmelz- u. Krystallisationsverss. führten zu folgenden Resultaten: In der Diopsid-Hedenbergitreihe ist Isomorphie der Komponenten anzunehmen, obwohl sie nicht allen Forderungen der Definition RETGERS entsprechen; dabei muß D. gewissermaßen als konstitutive Eigenschaft gelten, u. die FF. sind nicht additiv, d. h. aus denen der Komponenten berechenbar, liegen aber wenigstens zwischen letzteren. Isodimorphie ist bei dem Vorhandensein einer kontinuierlichen, lückenlosen Mischungsreihe unwahrscheinlich. — Diopsid und Enstatit, sowie deren Mischkrystalle verhalten sich analog der Mischungsreihe des Mg- u. Fe-Sulfates, sind also isodimorph mit kleiner Lücke; auch ihre Schmelzpunktskurve zeigt zwei unabhängige Äste. —  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  u.  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  sind unzweifelhaft isomorph, die Komponenten zeigen bei additiven physikalischen Eigenschaften nur beschränkte Mischbarkeit, die Lücke reicht etwa von  $66 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 : 34 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4$  bis  $3 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 : 97 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4$ . —  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  u.  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  bilden isodimorphe Mischkrystalle; dafür sprechen die DD. der Mischungen, ferner, daß die Polymorphie von  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  sehr wahrscheinlich ist. Die beiden Modifikationen des letzteren dürften monotrop sein; bei langsamer Erstarrung konnte sich die stabile Modifikation entwickeln, bei rascher blieb die labile bestehen. — Auch für  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  u.  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  ist Isodimorphie anzunehmen. Beide genannten Reihen geben ein Beispiel dafür, daß Isodimorphie innerhalb desselben Krystallsystems auftritt. Für ein labiles  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  spricht ein Vers. mit  $10 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4 : 90 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$ ; die resultierende Krystallform entsprach ganz der des stabilen  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Die Lücke in der Mischungsreihe dürfte relativ groß sein, war aber nicht näher zu bestimmen. Hinsichtlich des Molekularvolumens scheint nur bei der eigentlichen isomorphen Reihe eine sichere Gesetzmäßigkeit zu bestehen. — Optisch wurde nur die erste Reihe quantitativ untersucht; mit sich mehrendem Hedenbergitgehalt nahm die Intensität der Färbung zu, auch die Auslöschungsechiefen der Mischkrystalle sind nahezu additiv. Ähnlich den DD. verhalten sich die FF. Auch in den isodimorphen Reihen stehen sie in gutem Verhältnis zueinander, wenn auch nicht in dem Grade wie die DD. Im allgemeinen lassen sich also die auf das Experiment gegründeten Gesetze auf die Mischkrystalle künstlicher Silicate übertragen; nur ROOZEBOOMS auf theoretischer Grundlage fußende Darst. läßt sich unsicher verfolgen. Die Mischungsregel scheint

nur innerhalb der Mischkrystalle ausschließlich der Komponenten zu gelten. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 413—56. Graz.) ETZOLD.

H. Tertsch, *Graphit im Dunkelsteiner Wald*. Der Graphit, dessen Ausbeutung jetzt wieder aufgenommen ist, tritt in wechselnder Reinheit und Mächtigkeit genau auf der Grenze zwischen Plagioklasgneisen und reichlich mit Phlogopit durchsetztem, krystallinem Kalkstein auf. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 505 bis 506.) ETZOLD.

Hans Merensky, *Neue Feststellungen über das Vorkommen von Diamanten in Diabasen und Pegmatiten*. Die Riverdiamanten besitzen größere Härte u. Klarheit, stärkeres Feuer, tiefere Färbung (wenn überhaupt gefärbt) u. stärkere Lichtbrechung als die Kimberlitsteine. Vf. führt eine Reihe von Gründen dafür an, daß jene aus Diabas stammen, und hält mit CORSTORPHINE den Pegmatit für das Muttergestein der Diamanten im Somabulawald (vgl. dazu auch VORT, S. 407). Hiernach ist der Diamant weder an basische Gesteine, noch an Eisenminerale, noch auch an Olivin gebunden, und es erhebt sich die Frage, ob er sich unter verschiedenen Entstehungsbedingungen gebildet hat, oder ob eine einheitliche, noch vollkommen unbekanntere Entstehungsursache vorliegt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 155—58. 8/4. Johannesburg.) ETZOLD.

M. A. Nowomejsky, *Das Vorkommen von Glaubersalz (Mirabilit) und Solquellen am Jenissejflusse in Sibirien*. Der Wartschyssee (vgl. LUDWIG, Ztschr. f. prakt. Geologie 11. 403; C. 1904. I. 606) liegt oft trocken u. ist alsdann von Thenarditpulver bedeckt, das nur in regenreichen Monaten durch 40—50 cm W. aufgelöst wird. Durch Bohrungen wurde festgestellt, daß in 2,35 m Tiefe ein 5,3—6 m mächtiges Mirabilitlager ansteht, dessen Inhalt etwa 2,75 Millionen Tonnen beträgt. Die Zus. des Mirabilit berechnet sich nach FEOKTISTOW zu 40,10 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,56 CaSO<sub>4</sub>, 1,55 unl. Rückstand und 56,79 Krystallwasser. An der Basis des Mirabilitlagers wurden Solquellen nachgewiesen, von denen eine pro Tag 8 Tonnen Kochsalz liefert. Da Sibirien viele Seifenfabriken, mehrere Glashütten, aber keine Sodafabrik und kein Kochsalz hat, dürfte der See große Bedeutung gewinnen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 159—61. 8/4. Bargusin.) ETZOLD.

R. Beck u. Th. Döring, *Über ein merkwürdiges Eisenerz aus dem böhmischen Mittelgebirge*. In lehmigem Basaltschutt bei Rudelsdorf wurde ein Erzblock gefunden; derselbe besteht nach der mkr. u. chemischen Unters. aus helleren Lamellen von Eisenglanz u. einem dunkleren Untergrund, der als Gemisch von Mn-haltigem Magnetit und Ca-haltigem Magnesioferrit aufzufassen ist. Dieses Mineralgemisch ist als größerer Klumpen bisher noch nicht gefunden worden. Bezüglich seiner Entstehung möchte man an magmatische Ausscheidung denken, doch fällt dann auf, daß bis auf den Magnetit jede Spur von Basaltgemengteilen fehlt. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 481—86. Freiberg.) ETZOLD.

K. Redlich, *Die Genesis der Pinolitmagnesite, Siderite und Ankerite der Ostalpen*. Entwickelt wird, daß Magnesia- und Eisenlsgg. Kalk metamorph verändert haben, und so die Lagerstätten von körnigem Magnesit entstanden sind, die als basisches Futter bei der Stahlerzeugung Weltberühmtheit erlangt haben. Unerklärt bleibt noch die Niveaubeständigkeit und die genaue Best. der Zufahrtswege (vgl. Jahrb. geol. Reichsanstalt Wien 53. 285; C. 1906. I. 589). (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 490—505.) ETZOLD.

F. Freise, *Die Tone des Hohen Westerwaldes*. Die VV. in der Gegend von Breitscheid und die noch wenig erforschten im Bereiche des oberen Ulmbaches werden unter Beifügung von Analysen (FRESENIUS, SEGER, CRAMER, BISCHOFF) geologisch beschrieben u. bergwirtschaftlich gewürdigt (Plastizität, schnelles Dichtbrennen, hoher F., hochbasisches Verhalten, Reinheit u. Gleichmäßigkeit. (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 162—65. 8/4.) ETZOLD.

Silvia Hillebrand, *Über Porphyrite und diesen entsprechende Gesteine in der Umgebung von Bruneck*. In einem quarzarmen Porphyrit, der in Dolomit aufsetzt, hat sich bei der vollständigen Umwandlung Talk u. Chlorit gebildet. Durch Analysen wird belegt, daß Ca und Na abgenommen, K, W., u. Mg aber zugenommen haben. Andererseits ist Ca unverändert geblieben u. Epidot entstanden. Es wird darauf hingewiesen, daß diesen verschiedenen Richtungen der Umwandlung desselben Gesteins in der Serie der krystallinischen Schiefer die Verb. von Talkschiefer und Chloritschiefer einerseits, das Auftreten von epidotführenden Grünschiefern andererseits entspricht, welche beide von amphibol- und augitführenden Massengesteinen abgeleitet werden. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 469 bis 480.) ETZOLD.

F. Berwerth, *Javanische Waffen mit Meteoreisenpamor*. Über handwerksmäßige Verwendung von Meteoreisen ist bisher nie berichtet worden, es ist nur bekannt, daß einige Meteoreisenblöcke im Feuer gewesen sind, u. versuchsweise geschmiedete Proben mit ihren verkrümmten Kamazit- u. Tänitfiguren das Urbild für den damaszirten Stahl abgegeben haben. Vf. beschreibt 5 Dolche mit kunstvoll eingeschmiedetem Meteoreisenpamor. Das Meteoreisen stammt vom Blocke von Prambanau, der im Palast des Kaisers von Solo (Mitteljava) aufbewahrt und, wenn der Kaiser Waffen braucht, so lange geglüht wird, bis mit Hammer u. Meißel die notwendige Eisenmenge abgestemmt werden kann. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 506—7.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

Isidore Bay, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Phosphors in den organischen Substanzen*. (Vgl. S. 1085.) Die organische Substanz wird im Bajonettrohr mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. MgO verbrannt, der Röhreninhalt in verd. Essigsäure gelöst u. der P in dieser Lsg. mit Hilfe einer 4%ig. Urannitratlg. unter Verwendung von Kaliumferrocyanid als Indicator titriert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 814—15. [13/4.\*]) DÜSTERBEHN.

G. Romijn, *Die systematische Trinkwasseruntersuchung*, die Best. von Chlor, Sulfat, Hydrocarbonat, alkal. Erden, Nitrat, oxydierbaren Stoffen, von Calcium und Alkali im W. wird eingehend besprochen. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 402—12. 11/4. [20/2.] 's Bosch.) LEIMBACH.

Emil Osterberg und Charles G. L. Wolf, *Die quantitative Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn*. Vf. zeigen, daß das von SCHULZ für die Gesamtschwefelbest. im Harn vorgeschlagene Methode (vgl. S. 554) für genaue Bestst. ungeeignet ist. (Biochem. Ztschr. 9. 307—9. 7/4. [11/2.] New York City. Depart. of Chemistry. CORNELL Univ. Medic. College.) RONA.

G. Chesneau, *Über die Schwankungen in der Zusammensetzung des Ammonium-*

*phosphomolybdats: Anwendung bei der Bestimmung des Phosphors im Eisen, Gußeisen und Stahl.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 720; C. 1907. II. 2077.) Der Phosphorkoeffizient des Ammoniumphosphomolybdatnd. wird von DEBRAY zu 1,918, von CARNOT zu 1,628, von RIVOT zu 1,574 angegeben. Durch eine Reihe von Verss. hat Vf. festgestellt, daß die Ammoniumphosphomolybdatndd. als Gemische einer bestimmten Verb. mit wechselnden Mengen von Molybdänsäure (oder Tetramolybdat) zu betrachten sind, deren Zus. von der Konzentration der Phosphorsäure, Molybdänsäure und Ammoniumsalze abhängt. Es ergibt sich hieraus die Notwendigkeit, eine doppelte Fällung nach CARNOT vorzunehmen. Ndd. von konstanter Zus. werden unter folgenden Bedingungen erhalten. 1. Pro g Metall sind 50 g frisches, k. bereitetes Molybdänreagens (enthaltend pro 1 50 g kristallisiertes Ammoniummolybdat, 50 ccm konz.  $\text{NH}_3$ , 500 ccm  $\text{HNO}_3$ , D. 1,20) u. 5 g Ammoniumnitrat zu verwenden. — 2. Die erste Fällung ist zwischen 65 und 70° ( $1\frac{1}{2}$  Stdn.) vorzunehmen, um jegliche B. von Ammoniumtetramolybdat zu verhüten. — 3. Der Nd. ist stets in der gleichen Menge  $\text{NH}_3$  (50 ccm 25%ig.  $\text{NH}_3$ ) zu lösen; nach erfolgter Wiederansäuerung der Fl. durch konz.  $\text{HNO}_3$  warte man die erneute B. des Nd. ab, um der Mutterlauge wiederum 15 ccm Molybdänreagens zuzusetzen; man halte das Ganze 2 Stdn. auf 40° u. wasche den Nd. mit reinem W. aus. Der unter diesen Bedingungen gebildete Nd. enthält nach dem Trocknen bei 105° 1,60% P; nach dem Wiederauflösen des Nd. in  $\text{NH}_3$ , Eindampfen der Lsg. zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes auf 400—450° erhält man blaues Pyromolybdat mit 1,69% P. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 758—61. [6/4.\*]) DÜSTERBEHN.

P. Ménière, *Neue Methode zur Bestimmung des Quecksilberdampfes in der Luft.* Das Verf. beruht auf der Überführung des Hg in Nitrat durch inniges Mischen der Hg-haltigen Luft mit  $\text{HNO}_3$ -Dämpfen und Best. der gebildeten Quecksilbernitratmenge. Der zu diesen Bestst. benutzte App. besteht aus einem zweifach tubulierten Kolben von 1500 ccm Rauminhalt; durch den ersten Tubus führt die Gaszuleitungsröhre bis auf den Boden des Kolbens, während in den anderen Tubus vertikal eine LEBEL-SCHLOESINGSche Röhre mit 6 langen Windungen eingesetzt ist. An diese Röhre schließt sich ein 1 m langes, eng gewundenes Schlangenrohr an, welches in einem doppelt tubulierten, von k. W. durchströmten Gefäß liegt. Zur Verhütung jeglichen Verlustes ist dieser App. mit einem zweiten von nahezu gleicher Konstruktion (Fig. im Original) verbunden. Man gibt in den ersten Kolben 125 g, in den zweiten 75 g  $\text{HNO}_3$  von 40° Bé., erhitzt die S. bis zum Sieden und beginnt mit dem Hindurchleiten der Hg-haltigen Luft in der Geschwindigkeit von 1 l Luft pro Minute. Die zur Best. nötige Luftmenge schwankt zwischen 100 und 1000 l. Nach dem Erkalten dampft man die S., deren Menge genau 200 g betragen muß, bei etwa 50° auf einige Tropfen ein und verdünnt diesen Rückstand sodann mit W. auf 20 ccm.

Enthält die wss. Lsg. weniger als 0,01% Hg, so bestimmt man den Hg-Gehalt colorimetrisch durch *Diphenylcarbazid*, durch welches das Hg mit blauvioletter (1 : 10 000—1 : 100 000), rosavioletter Farbe (1 : 100 000—1 : 1 000 000), bzw. violettstichig rosafarben (1 : 1 000 000—1 : 5 000 000) gefällt wird. Eine Farbenskala befindet sich im Original. Das Reagens besteht aus einer k. bereiteten Lsg. von 0,25 g Diphenylcarbazid in 100 g 40%ig. A.; 5 ccm der fraglichen Fl. versetzt man mit 1 ccm des Reagenses. Enthält die Fl. mehr als 0,01% Hg, so titriert man sie mit einer Lsg. von 4,5 g NaJ in 1 l W. 1 ccm dieser Lsg. fällt 0,001 g Hg und löst darauf den Nd. wieder auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 754 bis 756. [6/4.\*]) DÜSTERBEHN.

F. Härtel, *Die Beurteilung von Marmeladen.* Vf. bespricht auf Grund eines

Reichsgerichtsurteils (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 496) die durch ein Landgerichtsurteil (l. c.) unter Berücksichtigung des durch die Verkehrsanschauung festgelegten Begriffes der Marmeladen getroffenen Feststellungen über im Handel mit Marmeladen zulässige Bezeichnungen und über die Kennzeichnung von Zusätzen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 462—72. 15/4. Leipzig. Kgl. Unters.-Anst. beim Hyg. Inst.) RÜHLE.

Chr. Barthel, *Die Silberzahlmethode von Wijsman und Reijst*. Veranlaßt durch Arbeiten von anderer Seite (vgl. MATTHES u. STREITBERGER, S. 771, Ref.) hat Vf. das Verhalten nochmals nachgeprüft und gelangt hierbei im Gegensatz zu seinen früheren Ergebnissen, die auch angeführt werden, zu dem Schlusse, daß das Verf. als nicht zuverlässig zu bezeichnen ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 487—88. 15/4. [März.] Experimentalvärtet bei Stockholm.) RÜHLE.

A. Bianchi u. E. Di Nola, *Nachweis des Saccharins in fetten Ölen*. Vf. teilen folgende 2 Methoden mit: 1. Das Öl wird mit A. und KOH-Lsg. im Wasserbade verseift, der A. verjagt, die Seife in W. gel. und mit verd.  $H_2SO_4$  angesäuert. Die wss. Fl. wird getrennt, die Fettsäuren mit lauwarmem W. gewaschen, das Waschwasser mit der ersten Fl. zusammen auf ein kleines Volumen eingengt und mit einer Mischung von Ä. und PAe. ausgeschüttelt und im Rückstand dieser äth. Fl. das Saccharin auf bekannte Weise nachgewiesen. 2. Das Öl wird wie angegeben verseift, und zwar ohne großen Überschuß von KOH, der A. zum größten Teile im Wasserbade verjagt und die Seife in W. gel. Diese Lsg. wird mit einer konz.  $MgCl_2$ - oder  $MgSO_4$ -Lsg. versetzt, die Mg-Seife abfiltriert, das eingeeengte Filtrat mit  $H_2SO_4$  angesäuert und dann weiter wie bei 1 behandelt. (Boll. Chim. Farm. 47. 183—85. März. Mailand. Chem. Lab. des Zollamtes.) HEIDUSCHKA.

Eduard Spaeth, *Zur Prüfung und Beurteilung des gemahleneu weißen Pfeffers*. Nach Besprechung der Anforderungen, die nach den in Österreich, der Schweiz u. den Vereinigten Staaten getroffenen Vereinbarungen an weißen Pfeffer gestellt werden, sowie der dafür angenommenen Begriffsbest., weist Vf. auf Grund neuer eigener und von anderen Seiten angestellter Verss. nach, daß die in den „Vereinbarungen“ sowie in den neuen Vorschlägen des Ausschusses der „Freien Vereinigung“ aufgestellten Grenzzahlen für die Mineralbestandteile (4%) u. die Rohfaser (7,5%) zutreffen. Zum Nachweise von Schalenzusätzen ist die Best. des Rohfasergehalts zu empfehlen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 472—84. 15/4. Erlangen.) RÜHLE.

Amedeo Ceccherelli, *Verfälschte schwarze Pfefferkörner*. In einem Pfeffer des Kleinhandels befanden sich 20% künstliche Pfefferkörner. Dieselben waren aus Mehlteig hergestellt und mit einer Schicht umhüllt, die aus Kohle u. einer hauptsächlich Fe-, Ca-, Al-,  $SiO_2$ -haltigen, mineralischen M. bestand u. durch ein Klebemittel zusammengehalten war. (Boll. Chim. Farm. 47. 185—88. März 1908. [Nov. 1907.] Arezzo.) HEIDUSCHKA.

Emile Dufau, *Über die Hämaphleinreaktion des Harns*. Im Hinblick auf die Arbeit von FLORENCE (S. 1075) gibt Vf. bekannt, daß er eine große Anzahl roter Urine untersucht habe, ohne die Hämaphleinrk. (Ausfällung der Urinfarbstoffe und Prüfung des Filtrats mit  $HNO_3$  auf Mahagonibraunfärbung) erhalten zu können. Die beobachteten Färbungen sind auf die Ggw. von Urobilin und Indirubin zurückzuführen. Ein besonderes Hämaphlein gibt es nicht; die Bezeichnung ist aus der

Liste der Harnfarbstoffe zu streichen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 460—62. 5/4.; Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 333—36. 1/4.) LÖB.

J. C. Schippers, *Gallenfarbstoffreaktionen im Harn*. Vgl. verglich die Rkk. von NAKAYAMA (Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 398; C. 1902. II. 1154) von BOUMA (Dtsch. med. Wochenschr. 1902. 867) und von HUPPERT-SALKOWSKI auf Gallenfarbstoff miteinander. Die HUPPERT-SALKOWSKISCHE Rk. wurde in folgender Weise ausgeführt: 10 ccm Harn werden mit einigen Tropfen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert, nach der Neutralisation werden noch 5 Tropfen Sodalg. (20%) hinzugefügt, dann 10 Tropfen  $\text{CaCl}_2$  (20%). Der Nd. wird auf ein gehärtetes Filter gesammelt, mit W. ausgewaschen, abgeschabt, in einer kleinen Porzellanschale mit 3 ccm HCl-A. übergossen, im Reagenzrohre erhitzt und eventuell  $\text{NaNO}_3$  hinzugefügt. Die Rk. von NAKAYAMA war niemals empfindlicher als die beschriebene von HUPPERT-SALKOWSKI; die Rk. nach BOUMA ist weniger empfindlich als die beiden anderen. Für klinische Zwecke ist die Rk. von HUPPERT-SALKOWSKI besonders zu empfehlen. (Biochem. Ztschr. 9. 241—43. 7/4. [4/2.] Amsterdam. Pathol. Lab. d. Univ.) RONA.

A. Stutzer, E. Merres und L. Seidler, *Die Untersuchung des Kotes auf den Gehalt an Stickstoff, der in Form von Stoffwechselprodukten darin enthalten ist*. Die Vff. heben als die wichtigsten Ergebnisse ihrer Unterss. folgendes hervor. Um in einem verhältnismäßig trockenen Kote von Schaf, Ziege, Kaninchen die Menge des in Form von Stoffwechselprodd. vorhandenen N zu ermitteln, empfiehlt es sich, den Kot durch Zugabe von Schwefelkohlenstoff (auf je 100 g des Kotes 1 ccm) zu konservieren. Trocknet man den nicht konservierten Kot durch dünnes Ausbreiten in einem luftigen Zimmer bei 15—20°, so wird etwas weniger von dem N der Stoffwechselprodd. l. gemacht. Die Behandlung des Kotes geschieht in der Weise, daß man eine ca. 2 g Trockensubstanz entsprechende Menge mit 250 ccm des von den Vff. benutzten Magensaftes übergießt, auf 37° erwärmt und allmählich so viel HCl zufügt, daß schließlich 1% HCl vorhanden ist. Nach Verlauf von 12 Stunden wird das Unlösliche abfiltriert und der N darin bestimmt. Die Differenz dieser und der Gesamtkot-N-Menge ergibt den in Form von Stoffwechsel vorhandenen Stickstoff. (Biochem. Ztschr. 9. 310—17. 7/4. [17/2.] Königsberg. Agrik.-chem. Inst. de. Univ.) RONA.

Karl G. Zwick, *Die Verwendung des Zeisschen Eintauchrefraktometers für die Gerbstoffanalyse*. Gerbstofflsgg. erleiden durch Entfernung des Gerbstoffs eine Abnahme des Brechungsvermögens, die proportional der Konzentrationsänderung u. von meßbarer Größe ist. Die Messung des Betrages der Abnahme geschieht mittels des Eintauchrefraktometers von ZEISS, dessen diesem Zwecke angepaßte Ausrüstung durch eine Abbildung erläutert wird. Die zu messenden Lsgg. haben eine der offiziellen Vorschrift entsprechende Konzentration und die Entgerbung wird wie üblich vorgenommen, die Lsgg. können somit nach Best. ihres Brechungsvermögens auch quantitativ auf ihren Gehalt an Gerbstoff u. Nichtgerbstoff untersucht werden. Es ist zunächst der „Vergleichsfaktor“ oder die „Äquivalentzahl“ zu bestimmen, die angibt, wieviel % Gerbstoff ein Skalenteil des Refraktometers entspricht; beträgt z. B. der Unterschied der Refraktometerablesungen bei einer Gerbstofflsg. vor u. nach Entgerbung 1,75 Skalenteile, u. gibt die gewichtsanalytische Best. 0,338% Gerbstoff, so entspricht 1 Skalenteil 0,193% Gerbstoff. Jedem Gerbstoff scheint nach den bisherigen Erfahrungen eine ihm eigentümliche Äquivalentzahl zu entsprechen, z. B. Quebracho 0,167—0,168, Myrobalanen 0,194—0,195; indes sind zunächst noch nicht alle Gerbstoffe hiernach voneinander zu unterscheiden. Da die Nichtgerbstoffe aus Körpern der verschiedensten Zus. bestehen, so lassen sich

brauchbare Äquivalentzahlen für ihre Best. nur unter besonderen Bedingungen, wie bei Gleichartigkeit des Rohmaterials oder dessen Verarbeitung, berechnen.

Da am Instrument noch 0,1 Skalenteil genau und 0,01 schätzungsweise abgelesen werden kann, so kann durch Häufung mehrerer Hundertstel ein Ablesungsfehler von höchstens 0,1 Skalenteil entstehen, oder, wenn 1 Skalenteil rund 0,2% Gerbstoff entspricht, von 0,02% Gerbstoff. Dies entspricht nach den Vorschriften zur Herst. der zu analysierenden Lsgg., bezogen auf ursprüngliches Material, bei Gerbbrühen einem Fehler von 0,08—0,16%, bei Extrakten von 2—4%. Der wahrscheinliche Durchschnittsfehler beträgt aber etwa nur die Hälfte dieser Werte und nähert sich somit dem bei der offiziellen Methode angenommenen. (Chem.-Ztg. 32. 405—6. 18/4. Covington. Ky. U. S. A.) RÜHLE.

## Technische Chemie.

J. H. Johnston, *Die Rolle der Kolloide bei der Reinigung von Abwässern.* Auf Grund von Arbeiten in den Hampton Sewage Works in England zeigte es sich, daß die Kolloidnatur der Abwasserbestandteile bei der biologischen Reinigung die Hauptrolle spielt, wie dies schon BILTZ, KRÖHNKE u. A. behauptet hatten. Bei der Bakterienwrkg. auf Abwasser ist die Koagulation unter dem Einfluß der Oberflächenwrkgg. der Hauptfaktor, der die Klärung bedingt. Bei dem *Kammerverfahren* sind die Wände der Kammern die einzig vorhandenen Oberflächen; sie werden mit anhaftender Substanz überzogen, die immer gröber und dicker wird, bis die Wrkg. der Schwere auf einzelne Teile ausreicht, um deren Ablösung und Niederfallen zu verursachen. Diese Ndd. auf den Wandungen bestehen aus koagulierter, kolloider Substanz. Durch Einsetzen von besonderen Zwischenwänden, wie in der hydrolytischen Kammer, wird die Oberfläche vergrößert und die fallende Wrkg. entsprechend verstärkt. Bei dem mit Füllnis verbundenen Kammerverf. kommt die weitere Wrkg. des Aufsteigens u. Fallens des Schlammes hinzu, wodurch Adsorption an den Schlammoberflächen mitwirkt.

Der Einfluß des kolloiden Charakters der Fl. auf den Reinigungsvorgang macht sich am stärksten bei dem *Füll- und Tropfkörperverfahren* geltend, wo die Oberfläche für die Adsorption eine sehr große ist. Das auf dem Körpermaterial niedergeschlagene Kolloid begünstigt nicht bloß weitere Ausfällung, sondern es adsorbiert auch den in wirklicher Lsg. befindlichen Teil der organischen Substanz, wie auch einen Teil des  $\text{NH}_3$  und der Salze. Die Vollständigkeit der Adsorption hängt von vielen Faktoren ab, z. B. Konzentration des Kolloids im Abwasser, dem Beständigkeitsgrad der kolloiden Lsg., der Innigkeit der Oberflächenberührung. Die Kolloidsubstanz, die von der Reinigungsmasse adsorbiert ist, wird physikalischen, chemischen und biolytischen Wrkgg. unterworfen. Bei grobem Material u. freiem Luftzug geht der kolloide Nd. sehr schnell in den körnigen Zustand über u. wird leichter vom Reinigungsmaterial ablösbar, als bei feinerem Füllmaterial, wo der Kolloidcharakter viel länger bewahrt bleibt.

Bei der chemischen Fällungsmethode spielt der erzeugte Nd. eine analoge Rolle für die Adsorption, wie bei der „biologischen“ Reinigung; bei der Behandlung der Abwässer durch Rieselung sind die günstigsten Bedingungen für die Adsorption gegeben, weil die Bodenteilchen die größte Oberfläche bieten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. Suppl. 2. I—III. März. Hampton, England.) PROSKAUER.

Otto Sness, *Über flüssige Luft und deren praktische Verwendung.* Vf. bespricht die verschiedenen Herstellungsverf. der fl. Luft, ihre Eigenschaften u. Verwendungs-

möglichkeiten im praktischen Leben. (Vorgetragen am 5/12. 1907 in der Fachgruppe der Berg- und Hüttenmänner des Österreichischen Ingenieur- u. Architektenvereins; Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 56. 119—23. 7/3. 134—36. 14/3.) BUSCH.

Heinecke, *Hochfeuerfeste, kieselsäurefreie, porzellanähnliche Masse*. Während die bisher aus kieselsäurefreiem Material ohne Anwendung eines mineralischen, im Feuer sinternden Bindemittels hergestellten hochfeuerfesten Gegenstände nicht dicht werden, läßt sich ein porzellanartig dichtes Material herstellen, wenn man ein inniges Gemisch von reiner Tonerde u. reiner Magnesia, das zweckmäßig vor dem weiteren Verarbeiten auf eine möglichst hohe Temperatur erhitzt ist, mit Hilfe einer geringen Menge eines organischen Bindemittels verformt und hoch erhitzt. Es wird angenommen, daß sich durch die Wrkg. der hohen Temperatur zwischen der Tonerde und der Magnesia eine dem Spinell ähnliche Verb. bildet, die die Tonerde u. Magnesiasteilchen miteinander verkittet. Die aus einem solchen Gemische hergestellten Gegenstände sind bei einer Temperatur von Segerkegel 32 im elektrischen Ofen gebrannt porzellanartig gesintert. Die gebrannte M. ist durchscheinend, ihr F. liegt bei Segerkegel 37, also über dem des Pt; ihr Widerstand gegen den Angriff von Alkalien scheint größer zu sein als bei gesinterten Silicatgemischen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 687. 10/4. [7/3.]) BUSCH.

P. Goerens und N. Gutowsky, *Experimentelle Studie über den Erstarrungs- und Schmelzvorgang bei Roheisen*. Aus einer großen Anzahl von Verss. über die Abscheidung des C als Graphit bei der Erstarrung von etwas untereutektischen, schwedischen Roheisen und einem übereutektischen Roheisen, das durch Zusammenschmelzen von reinstem schwedischem Hufuagelisen mit Zuckerkohle hergestellt worden war, zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. die Graphitbildung findet bei reinem Roheisen während des eutektischen Erstarrungsintervalls statt. 2. Die Graphitbildung ist um so reichlicher, je mehr erstarrtes Eutektikum in dem eutektischen Temperaturintervall verweilt. Praktisch fällt diese Bedingung damit zusammen, daß die Graphitbildung um so reichlicher ist, je langsamer das eutektische Temperaturintervall durchlaufen wird (WÜST). 3. Die Graphitkrystalle werden um so größer, je langsamer ihre Bildung erfolgt, d. h. je weniger Eutektikum während der Zeiteinheit fest wird. 4. Der Vorgang der Graphitbildung erfolgt erst nach vorheriger Abscheidung von zementithaltigem Eutektikum; der Graphit ist infolgedessen als ein Zerfallsprod. des Zementits zu betrachten. (Metallurgie 5. 137—47. 8/3. Aachen. Eisenhüttenmännisches Inst. der techn. Hochsch.) LEIMBACH.

F. Wüst, *Über die Theorie des Glühfrischens*. Schon frühere Arbeiten (WÜST und GEIGER, Stahl u. Eisen 25. 1134; C. 1905. II. 1642 u. a.) haben Vf. zu der Ansicht gebracht, daß sich der Vorgang der *Darst. des schmiedbaren Eisens* in zwei scharf voneinander getrennten Phasen abspielt. Zuerst bildet sich aus dem Zementit (Carbid) Temperkohle u. reines Fe (Temperprozeß), und erst dann kann die Temperkohle vergast werden, und der Glühfrischvorgang einsetzen. Eine Wanderung der abgeschiedenen Temperkohle nach außen hin zum Oxydationsmittel, wie das früher angenommen wurde, ist undenkbar, und Vf. hat durch Verss. folgende Tatsachen feststellen können: 1. Der Glühfrischvorgang wird durch Sauerstoff eingeleitet, welcher mit der durch Tempern entstandenen Temperkohle  $\text{CO}_2$  bildet. 2. Die  $\text{CO}_2$  dringt in das glühende Fe ein und vergast die Temperkohle unter B. von CO. 3. Die  $\text{CO}_2$  wird regeneriert, indem das CO das Eisenerz der Erzmischung zu Eisenoxydul, bezw. metallischem Fe reduziert und  $\text{CO}_2$  bildet. 4. Fehlt es an Erzsauerstoff, so unterbleibt die Rückbildung der  $\text{CO}_2$ , und der Gehalt an CO kann in dem Gasgemisch so weit steigen, daß durch Zerfall des CO eine kohlende Wrkg.

auf das Gußstück ausgeübt wird,  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ . (Metallurgie 5. 7—12. 8/1. Aachen. Eisenhüttenmännisches Inst. der techn. Hochsch.) LEIMBACH.

Mitsumaru Tsujimoto, *Über die Zusammensetzung von Chrysalisöl*. Das durch Extrahieren der getrockneten Puppen des Seidenwurmes mit P.Ae. zu gewinnene *Chrysalisöl* (vgl. LEWKOWITSCH, Ztschr. f. Untere. Nahrge.- u. Genußmittel 12. 659; 13. 552; C. 1907. I. 430; II. 106) ist eine gelblichrote Fl. von nicht sehr angenehmem Geruch, erstarrt bei 0° und zeigte  $D_{15,5}^{20}$  0,928, SZ. 18,68, VZ. 194,12, Jodzahl (WIJS) 131,96, HEHNERSche Zahl 94,5, REICHERT-MEISSLSche Zahl 3,38, Acetylzahl 19,72,  $n_D^{20} = 1,4757$ . Die chemische Unters. ergab die Anwesenheit von ca. 1,6% *Phyosterin*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$ , wogegen die Hauptmenge des Öles aus Glyceriden besteht; als saure Komponenten der letzteren ließen sich Palmitin-, Linolen-, Öl- und Isolinolensäure nachweisen. (Journ. of the College of Engineering, Tokyo 4. 63—74. Febr.)

HENLE.

Karl Braun, *Die Alkalipersulfate, ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung zu bleichend wirkenden Seifen und Seifenpulvern*. Vf. gibt eine Übersicht über die Alkalipersulfate, ihre Herst., Eigenschaften, die Methoden ihres Nachweises und ihrer Best. Die Bestimmungsmethode von MONDOLFO (Chem.-Ztg. 23. 699; C. 99. II. 630), nach der zu der Persulfatlg. KJ gesetzt, erhitzt, und das ausgeschiedene J titriert wird, ist nicht einwandfrei, da das J leicht zu Jodsäure oxydiert wird. Vf. empfiehlt die Methode von GRÜTZNER (Arch. der Pharm. 237. 705; C. 1900. I. 435), die sich auf Oxydation von arseniger Säure zu Arsensäure gründet. — Infolge ihrer Eigenschaft, langsam Sauerstoff abzugeben, eignen sich die Persulfate u. a. als Oxydationsmittel in der Färberei und besonders auch zur Herst. sauerstoffabgebender Seifen und Seifenpulver. Der Zusatz zu Seifen kann beliebig 5—10 oder mehr Prozente betragen; da sich stets freie Säure bildet, die aus der Seife leicht Fettsäure frei machen könnte, muß stets mindestens eine dem Persulfat äquivalente Menge Soda oder Pottasche vorhanden sein. (Seifensieder-Ztg. 34. 1205—6. 11/12. 1225—26. 18/12. 1907.)

BUSCH.

Jean Mennier, *Über die Verbrennung der Gase durch Erglühen in Gegenwart von oxydierbaren und nicht brennbaren Körpern* (vgl. S. 1586). Die glühenden Körper lokalisieren die Verbrennung auf ihrer Oberfläche, wodurch ihr eigenartiges Verhalten inmitten explosiver Gase und der Mechanismus der Verbrennung ohne Flamme leicht erklärlich werden. Die Versuchsergebnisse sind verschieden, je nachdem ob der glühende Körper eine oxydierbare oder eine nicht brennbare Substanz ist. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt die chemische Affinität des O zum H, C oder deren Verb. in ihren Gasgemischen nicht in Erscheinung, weil zwischen den verbrennenden und brennbaren Molekülen eine gegenseitige Anziehung nicht besteht. Bei der Entflammungstemperatur tritt dagegen eine chemische Anziehung von Molekül zu Molekül, mit anderen Worten eine Explosion, plötzlich ein. In der Regel ist die chemische Anziehung von einer Massen- oder physikalischen Anziehung begleitet. Deutlich ist dies in dem Fall, wo ein fester Brennstoff nach der Entw. sämtlicher flüchtiger Bestandteile ohne Flamme zu brennen fortfährt; hier müssen die O-Moleküle sich den Molekülen des festen Körpers nähern, doch tritt eine Anziehung erst dann ein, wenn der feste Körper auf eine genügend hohe Temperatur gebracht worden ist. Ein Beispiel hierfür sind die Vorgänge auf der Oberfläche einer glühenden Kohle.

Bringt man eine 1 m lange Spirale aus Klavierdraht in einem Gemisch von Methan und Luft, welches 9,2%  $\text{CH}_4$  und 18,5% O enthält, auf elektrischem Wege

zum Glühen, so oxydiert sich die Spirale, ohne daß das Methan verbrennt, also ohne daß  $\text{CO}_2$  gebildet wird. — Die Intensität des Glühens hängt nicht nur von der Natur der glühenden Substanz, sondern auch von der Zus. des dieselbe umgebenden brennbaren Gemisches ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 757—58. [6/4.\*])

DÜSTERBEHN.

## Patente.

Kl. 12i. Nr. 198303 vom 1/1. 1907. [13/5. 1908].

George François Jaubert, Paris, *Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Wasserstoff durch Einwirkenlassen von Wasser auf Calciumhydrid oder andere sich ähnlich wie dieses gegen Wasser verhaltende Stoffe.* Bei der Einw. von W. auf Calciumhydrid bilden sich infolge der starken Wärmeentw. (1200—1500 Cal. pro kg) neben Wasserstoff große Mengen von Wasserdampf, welche zur Entw. weiterer Mengen Wasserstoff aus frischem Calciumhydrid dadurch nutzbar gemacht werden sollen, daß die Zers. des *Calciumhydrids* in paarweise miteinander verbundenen Wasserstofferzeugern in der Weise bewirkt wird, daß das *Gemenge* von *Wasserdampf* u. *Wasserstoff* aus dem ersten in den zweiten Entwickler geleitet wird, in welchem der Wasserdampf zur Entw. neuer Mengen Wasserstoff benutzt wird. Hierdurch wird einerseits der Wasserverbrauch bei der Durchführung des Verf. wesentlich verringert, andererseits infolge der Beseitigung des niederschlagbaren Wasserdampfes ein trockenes, leicht abkühlbares Wasserstoffgas gewonnen. In der Patentschrift ist eine Ausführungsform der zur Durchführung des Verf. dienenden Einrichtung dargestellt, welche zwecks *Füllung von Luftballons* auf freiem Felde fahrbar angeordnet ist.

Kl. 12k. Nr. 198295 vom 26/8. 1905. [14/5. 1908].

Nikodem Caro, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Wäschebergen.* Der bei der Aufbereitung der Kohle auf den Zechen entstehende Abfall, die sogen. *Wäsche- und Leseberge*, bilden einen lästigen Ballast der Zechen, da sie bisher erst auf die Halde geworfen u. dort längere Zeit der Einw. der Luft unterworfen werden mußten, ehe sie wieder zum *Bergversatz* verwendet werden konnten. Der verhältnismäßig hohe Stickstoffgehalt dieser Wäscheberge (derselbe ist höher als der der ursprünglichen Kohle, bei deren Aufbereitung der Wäscheberg als Abfall entstand) legten nahe, diese Wäscheberge nach dem MONDSchen Verf., bei welchem die Vergasung der Kohle im Generator durch beschränkte Luftzufuhr u. Zuführung von überschüssigem Dampf erfolgt, auf Ammoniak und Kraftgas zu verarbeiten. Die Anwendung dieses Verf. ermöglicht aber nicht nur die Gewinnung des Gesamtstickstoffs der Berge in Form von Ammoniak, sondern überhaupt erst die Anwendung von Generatoren für diesen Zweck. Denn bei der Vergasung von Wäschebergen in Generatoren mit beschränkter Dampffzufuhr und mit Luftzufuhr im Überschuß tritt infolge des hohen Gehaltes der Berge an Rückständen sofort beim Heißwerden des Generators Verschlackung ein, welche dem Prozeß ein Ende setzt, was bei dem MONDSchen Verf. vermieden wird. Ferner werden bei dieser Behandlung der Wäscheberge die in den Bergen enthaltenen *Pyrite* gleichfalls zerstört, so daß jede Selbstentzündung der verarbeiteten Wäscheberge ausgeschlossen wird, wodurch sie sofort als Versatzmaterial für den Bergbetrieb brauchbar werden.



Kl. 12p. Nr. 198304 vom 16/8. 1906. [14/5. 1908].

**Maier Mandelbaum, Würzburg, Verfahren zur Herstellung einer im Magensaft unlöslichen und im Darmsaft schwerlöslichen Tannin-Silber-Eiweißverbindung.** Das Verf. zur Herst. einer im Magensaft unl. und im Darmsaft swl. *Tannin-Silber-Eiweißverb.* ist dadurch gekennzeichnet, daß zur wss. Eiweißlsg. wss. Tannin- und wss. Silbernitratlsg. hinzugegeben, die Mischung unter mehrmaligem Umschütteln so lange, bis der gebildete Nd. eine gleichmäßige, grauschwarze Färbung angenommen hat, der Einw. des diffusen Tageslichtes ausgesetzt und sodann der Nd. abfiltriert, mit W. gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Hierbei ergibt sich schließlich ein Pulver, welches 10,7% Silber u. ungefähr 15% Tannin enthält.

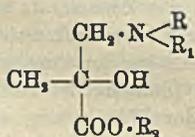
Kl. 12p. Nr. 198305 vom 30/9. 1906. [11/5. 1908].

**Emil Wörner, Posen, Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Gallensäuren mit Fermenten.** Vermischt man frische tierische Galle mit einer *Fermentlsg.* und säuert dann schwach an, so entsteht ein Nd. der Fermentgallensäureverb. Man hat nicht nötig, von reinen Fermentlsgg. auszugehen, sondern kann die Auszüge, die man je nach der Natur des Fermentes, z. B. durch Chloroformwasser, verd. SS. oder Alkalien, aus den Organen erhält, ohne weiteres mit Galle u. S. füllen. Wenn die zur Verwendung gelangende Galle mit SS. keine Fällung gibt, so kann man auch die Galle zuerst schwach ansäuern und damit die Fermentlsg. fällen. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von Verb. aus *Diastase*, sowie dem ammoniakal. Auszug von (Rinder-) *Bauchspeicheldrüsen* und Rindergalle. Die Prodd. stellen grünlichgelbe Pulver dar, die in W. und verd. SS. fast unl. sind, durch verd. Alkalien aber leicht zu einer trüben Fl. gel. werden; in A., Ä., Chlf., Bzl. sind sie unl., die Lsg. in verd. Alkalien zeigt starke Fermentwrkg. Die Verb. sollen technische und therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 198306 vom 7/7. 1906. [12/5. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der franz. Patentanmeldung vom 1/2. 1906 gewährt worden.)

**Les établissements Poulenc frères, chemische Fabrik u. Ernest Fourneau, Paris, Verfahren zur Darstellung von Oxyaminosäureestern.** Das Verf. zur Darst. der neuen Oxyaminosäureester der nebenstehenden Zus. (R = Wasserstoff oder



Alkyl; R<sub>1</sub> desgleichen; R<sub>2</sub> = Alkyl), besteht darin, daß man die *Amino-α-oxyisobuttersäure* oder deren *N-Mono-* u. *Dialkylderivate* mit *aliphatischen Alkoholen* in Ggw. von Mineralsäuren verestert. Die freie *Monochlor-α-oxyisobuttersäure* dient als Ausgangsmaterial für die Darst. dieser Ester.

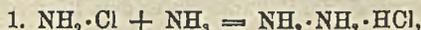
Die Säure selbst wird erhalten, indem man *Blausäure* mit *Monochloraceton* kondensiert und das erhaltene Nitril verseift. Die chlorierte S. liefert mit Ammoniak, primären oder sekundären aliphatischen Aminen, unter Druck erhitzt, die entsprechenden Aminosäuren, deren Struktur vollkommen bestimmt ist, und welche nun, wie oben angegeben, nach den üblichen Methoden die entsprechenden Ester ergeben. — *Aminoxyisobuttersäureäthylester*, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)·C(OH)·CO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), durch Erhitzen der Aminosäure mit Äthylalkohol, der in k. Zustand mit Salzsäure gesättigt wurde, destilliert bei 107–109° unter 15 mm Druck unzersetzt und kristallisiert im Kühler; in A., Ä. und W. l. Behandelt man ihn mit Salzsäure in äth. Lsg., so entsteht ein *Chlorhydrat*, aus 95% ig. A., feine Nadeln, F. 105°, in W. sl., in absolutem A. dagegen wl. u. in Chlf. u. Ä. ganz unl. Das durch Einw. von *Chlorameisensäureester* daraus erhaltene *Urethan*, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>(NH·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·C(OH)·CO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), K<sub>P16</sub>, 164–165°, ist in W. l. — *Dimethylaminoxyisobuttersäuremethylester*, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·C(OH)·CO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>). Die freie Säure erhält

man durch Einw. von *Chloroxyisobuttersäure* auf *Dimethylamin*, die große, hygroskopische Krystalle bildet, F. 174°, mit Lackmuspapier neutral reagiert und einen süßen Geschmack aufweist. Der Methylester wird in analoger Weise wie der vorige erhalten,  $K_{P_{35}}$ , 107°, flüssig, l. in den üblichen organischen Solvenzien und fast unl. in k. W. In Salzsäure gelöst, liefert er unter Einw. von Chlorgold ein Öl, reagiert jedoch nicht mit Platinchlorid. Das *Chlorhydrat des Benzoylderivats* krystallisiert aus einem Alkoholäthergemisch in schönen Nadeln aus, F. 149—150°. — *Dimethylaminooxyisobuttersäureäthylester*,  $CH_3 \cdot CH_2 [N(CH_3)_2] \cdot C(OH) \cdot CO_2(C_2H_5)$ ,  $K_{P_{16}}$ , 88—89°,  $K_{P_{83}}$ , 108—110°, bewegliche Fl. von schwachem Geruch, löslicher in k. W. als in h. W., *Chlorhydrat*, sirupös; *Chlorhydrat des Benzoylderivats*, Nadeln, F. 137°. *Chlorhydrat des Isovalerylderivats*, F. 134—135°. — *Dimethylaminooxyisobuttersäureisoamylester*,  $CH_3 \cdot CH_2 [N(CH_3)_2] \cdot C(OH) \cdot CO_2(C_6H_{11})$ ,  $K_{P_{13}}$ , 121°, fast unl. in W. *Chlorhydrat des Benzoylderivats*, zl. in Bzl., F. 134°. — *Methylaminooxyisobuttersäureäthylester*,  $CH_3 \cdot CH_2 (NHCH_3) \cdot C(OH) \cdot CO_2(C_2H_5)$ . Die *entsprechende S.*, die bisher noch nicht erhalten worden ist, wird, wie ihre Homologen, in der Weise dargestellt, daß man an Stelle des Dimethylamins *Monomethylamin* auf *Halogenoxyisobuttersäuren* einwirken läßt. Sie ist ein krystallisierter Körper, dessen Löslichkeit sowie andere physikalische Eigenschaften zwischen denjenigen der Dimethylaminosäure und der Aminosäure liegen. Der Körper reagiert mit Lackmuspapier neutral, schmeckt süß, ist, wie die Dimethylaminosäure, in W. sl., in absol. A. dagegen wl. und in Aceton ganz unl. Wird der Körper aus einem Gemisch von W. und Aceton umkrystallisiert, so schmilzt er unter Zers. bei 230—231°. — *Diäthylaminooxyisobuttersäureäthylester*,  $CH_3 \cdot CH_2 [N(C_2H_5)_2] \cdot C(OH) \cdot CO_2(C_2H_5)$ , leicht bewegte Fl. von starkem, nicht unangenehmen, apfelartigen Geruch, wl. in W., ll. in organ. Solvenzien,  $K_{P_{760}}$ , 212°. Die als Ausgangsmaterial dienende S. wird durch Erhitzen von Diäthylamin mit Chloroxyisobuttersäure erhalten und krystallisiert aus einem Gemisch von Aceton und absol. A. in durchsichtigen Prismen, die einen ausgeprägten süßen Geschmack besitzen, in W. und A. sl. sind und bei ungefähr 223° schm. — *Dimethylaminooxyisobuttersäurepropylester*,  $CH_3 \cdot CH_2 [N(CH_3)_2] \cdot C(OH) \cdot CO_2(C_3H_7)$ ,  $K_{P_{18}}$ , 94°. *Bromhydrat des Isovalerylderivats*, F. 115°.

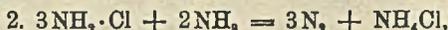
KL. 12 q. Nr. 198307 vom 7/6. 1907. [12/5. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192783 vom 23/11. 1906; vgl. S. 427.)

F. Raschig, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Hydrazin*. Bei Bearbeitung des Verf. des Hauptpatentes hat sich ergeben, daß die Hydrazinbildung schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, wenn man noch größere Ammoniaküberschüsse in Anwendung bringt, als nach dem Hauptpat. Wenn man z. B. zu 5 l konz. Ammoniaklsg. 1 l Natriumhypochloritlsg. (mit etwa 70 g wirksamem Chlor im Liter) gibt, so entsteht zuerst *Monochloramin*,  $NH_2 \cdot Cl$ , bald aber tritt lebhaft Gasentw. ein und nach 5 Min. läßt sich kein Monochloramin mehr nachweisen. In der Lsg. findet man Hydrazin. Die Mengen, welche man so erhält, können allerdings recht schwanken; die Ursache dieser Schwankungen in den Ausbeuten wurde darin gefunden, daß geringe Verunreinigungen der Reaktionsflüssigkeiten, z. B. sehr kleine Mengen von Metallen, einen Einfluß dahin ausüben, daß von den beiden nebeneinander stattfindenden Rkk.:



welche zum Hydrazin führt und daher wertvoll ist, und:



welche Stickstoff entstehen läßt, also schädlich ist, die Rk. 2. begünstigt wird, so daß weniger Monochloramin für Rk. 1. übrigbleibt. Auch der Zusatz die Viscosität

der Reaktionslsgg. erhöhender Körper wie *Rohrzucker*, *Dextrose*, *Lävulose*, *Mannit*, *Milchzucker*, *Glycerin*, *Stärke*, *Gummi arabicum* oder dergl. erhöht die Ausbeute an Hydrazin. Auch Lsgg. von *Formaldehyd* zeigen den gleichen günstigen Einfluß wie Zuckerlsgg., und auch hier beruht die größere Ausbeute an Hydrazin auf der B. von zuckerartigen Körpern im Reaktionsgemisch durch Einw. des nach der Gleichung:  $\text{NH}_3 + \text{NaOCl} = \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NaOH}$  ja stets entstehenden Alkalis auf Formaldehyd. Denn weder das durch Ammoniak aus Formaldehyd entstehende Hexamethylentetramin, noch ein Gemisch von Hypochlorit und Formaldehyd, vermutlich Ameisensäure enthaltend, vermögen die gleiche Wirkung zu erzielen, wohl aber ein Gemisch von Formaldehydlsg. mit ein wenig Natronlauge, in welchem — dem Geruch nach zu schließen — kein Formaldehyd mehr enthalten ist. — Noch höhere Ausbeuten als mit zuckerartigen Körpern erhält man mit Hilfe von 20 ccm 5%ig. Lsgg. von *Eiweiß*, *Casein*, *Gelatine*, *Hausenblase* oder gewöhnlichem *Tischlerleim*. Man kommt damit auf 60—70% der Theorie an Hydrazin, und wendet man auf 9 l konz. Ammoniaklsg. nur 1 l Hypochlorit an, so wird sogar eine Ausbeute von 80% erzielt.

**Kl. 17g. Nr. 198503** vom 2/3. 1907. [16/5. 1908].

**Gotthold Hildebrandt**, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Tiefkühlung und Verflüssigung von Gasen*. Das neue Verf. bedient sich der Hilfe der leichter verflüssigbaren Gase, wie Ammoniak, Kohlensäure etc. zwecks Tiefkühlung u. Verflüssigung schwer zu verflüssigender Gase, wie Sauerstoff, Stickstoff etc., aber nicht in der Weise, daß es eine die Überwachung der maschinellen Anlage erschwerende Vereinigung von Luftverflüssigungs- oder ähnlichen Anlagen mit Ammoniak- oder Kohlensäurekältemaschinen vorsieht, sondern dadurch, daß dem Gemisch von Gasen tieferen Kp. (Luft oder dergl.) geeignete Gase höheren Kp. entweder hinzugemischt, oder wenn darin bereits enthalten, wie Kohlensäure in atmosphärischer Luft, kondensiert, statt ausgeschieden werden, um in einen geeigneten Kompressions- und Entspannungskreislauf eingeschaltet zu werden, wobei die Entspannungsakte der Gase mit verschiedenen Kpp. voneinander getrennt werden, dargestellt, daß das leichter verflüssigbare Gas schon früher und an anderer geeigneter Stelle verflüssigt wird als das schwerer verflüssigbare Gas, worauf das erstere zwecks Vorkühlung des Gemisches und das letztere zwecks Vorkühlung des restierenden Gases verdampft, bezw. entspannt wird.

**Kl. 21r. Nr. 198466** vom 9/6. 1905. [11/5. 1908].

**Wolfram-Lampen Aktien-Gesellschaft**, Augsburg, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrische Glühlampen aus schwer schmelzbaren Metallen, wie Molybdän, Wolfram oder Legierungen beider Metalle*. Das Verf. bezweckt, Glühfäden aus Molybdän, Wolfram, Vanadin, Titan oder Legierungen dieser Metalle unter Verwendung nicht der ganz reinen, sondern, um das Verf. vorteilhafter zu gestalten, der noch Kohlenstoff enthaltenden Metalle herzustellen, und besteht demnach darin, daß man aus den genannten kohlenstoffhaltigen Metallen, ohne sie vorher einer vollständigen Reinigung unterworfen zu haben, Drähte zieht, diese in die gebräuchliche Fadenform bringt und nunmehr aus den erhaltenen Fäden den Kohlenstoff dadurch entfernt, daß man sie im Vakuum unter dem Einflusse eines allmählich verstärkten elektrischen Stromes so lange hoch erhitzt, bis der Kohlenstoff herausdestilliert ist.

**Kl. 22c. Nr. 198181** vom 19/5. 1907. [12/5. 1908].

**Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co.**, Hünningen i. E., *Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der Gallocyaninreihe*. Das Verf. beruht auf der

Beobachtung, daß die in einer Reihe älterer Pat. beschriebenen unl. Derivate der Galloxyanenfarbstoffe, welche durch Einw. von Aminen auf die Kondensationsprodd. von Nitrosokörpern mit Gallussäure und ihren Derivaten erhalten werden und erst durch Sulfonierung wasserlöslich werden, nunmehr durch Behandlung mit SS. und Reduktionsmitteln in sehr leicht und fast farblos wasserlösliche neue Farbstoffe übergeführt werden können, die sich in Schwefelsäure grün lösen, während die Ausgangsprodd. und ihre Leukoderivate sich in konz. Schwefelsäure mit rötlicher Farbe lösen. Auf Zusatz von Oxydationsmitteln, wie  $MnO_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$  etc., schlägt die Farbe der Lsg. nicht in Blau um, sondern bleibt grün und wird nach einiger Zeit blaß, indem der Farbstoff verbrannt wird. Die neuen Farbstoffe geben, im Zeugdruck, mit Metallbeizen, speziell Chrombeizen verwendet, sehr leuchtende, reine, blaue Nuancen von großer Gleichmäßigkeit. Mit Ätzmitteln wird ein reines Weiß erhalten. Ihrem Verhalten nach sind es nicht eigentliche Leukoderivate der Ausgangsprodukte, denn es werden die letzteren nicht nur reduziert, sondern auch gespalten, was sich durch das Vorhandensein des ursprünglichenamins in den Mutterlaugen nachweisen läßt. Bei dieser Spaltung wird die Arylaminogruppe durch eine Hydroxylgruppe ersetzt. Es wird daher nach diesem Verf. eine ganz neue Klasse von *Leukogalloxyaninen* erhalten, die eine OH-Gruppe mehr aufweisen als die gewöhnlichen Leukogalloxyanine. Auch die nach dem Pat. 189940 (vgl. C. 1907. II. 2011) erhaltenen Kondensationsprodd. aus Galloxyaninen u. mononuklearen Diaminen lassen sich nach dem neuen Verf. in neue Derivate überführen, die sich von den Leukoderivaten des Pat. 189941 (vgl. ebenda) dadurch unterscheiden, daß sie in W. viel leichter l. sind und sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Färbung lösen, während letztere sich mit bräunlichroter Färbung in konz. Schwefelsäure lösen. Auch liefern die neuen Galloxyanderivate im Zeugdruck viel lebhaftere Nuancen als die Leukoderivate des Pat. 189941. Bei gleicher Intensität wie die Leukoderivate des Pat. 189941 auf Baumwolle fixiert, haben die neuen Derivate den Vorteil, daß sie sich durch ein viel kürzeres Dämpfen mit einer 50% schwächeren Chloratätze wägätzen lassen. Das Gewebe wird infolgedessen nicht angegriffen, trotzdem aber ein reineres Weiß erzielt.

### Bibliographie.

- Andés, E. L., Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation. Wien 1908. 8. mit 25 Figuren. Mark 5.
- Benedikt, B., Analyse der Fette und Wachsarten. 5., umgearbeitete Auflage, von F. Ulzer, P. Pastrovich und A. Eisenstein. Berlin 1908. gr. 8. XV und 1168 SS. mit 113 Figuren. Mark 26.
- Borias, E., Traité théorique et pratique de la fabrication du Gaz et de ses divers emplois. 2. édition, par E. Borias et M. Fréchon. Paris 1908. 8. av. figures. toile. Mark 21.
- Burchartz, H., Die Prüfung u. die Eigenschaften der Kalksandsteine. Ergebnisse von Versuchen, ausgeführt im Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde. Berlin 1908. gr. 8 mit 13 Figuren. Mark 5.
- Calmette, A., Recherches sur l'épuration biologique et chimique des Eaux d'égout effectuées à l'Institut Pasteur de Lille. Volume III. Paris 1907. gr. in-8. 279 pg. av. 50 figures. Mark 6,50.
- Vol. I. 1905. 199 pg. av. 2 planches et fig. (Mark 5.) Epuisé. — Vol. II. 1906. 318 pg. av. 6 planches et fig. Mark 8,50.

- Cettolini, S.**, Distillazione del Vino e utilizzazione dei residui della vinificazione. Volume I. Milano 1908. 12. 330 pg. Mark 3.
- Graffigny, H. de**, La Métallurgie électrique. Electrochimie et électrothermie; fours électriques; carbure de calcium; etc. Paris 1908. pet. in-8. 210 pg. av. 64 figures.
- Grimm, C.**, Die chemischen Stromquellen der Elektrizität. München 1908. 8. mit 109 Figuren. Mark 6.
- Hager, H.**, Das Mikroskop und seine Anwendung. Handbuch der praktischen Mikroskopie u. Anleitung zu mikroskopischen Untersuchungen. 10., vermehrte Auflage, in Gemeinschaft mit O. APPEL, G. BRANDES u. T. LOCHTE herausgegeben von C. MEZ. Berlin 1908. gr. 8. XII und 444 SS. 463 Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Herz, W.**, Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie. Stuttgart 1907. 8. 114 SS. mit 13 Abbildungen. Mark 3,40.
- Hoffer, R.**, Kautschuk und Guttapercha. 3., neubearbeitete Auflage. Wien 1908. 8. mit 22 Figuren. Mark 3,25.
- Milroy, J. A. and T. H.**, Practical Physiological Chemistry. 2. edition. London 1908. 8. 214 pg. cloth. Mark 3.
- Mol, D.**, Over eenige Esteranhydriden van organische verzadigde tweebasische Zuren. Utrecht 1907. 8. 182 pg. mit 1 Tafel.
- Ohly, J.**, Analysis, Detection and Commercial Value of the Rare Metals. 3. edition. Denver, Col., 1907. 8. 290 pg. cloth. Mark 15.
- Overy, E. M.**, Elements of Natural Philosophy. Revised edition. New-York 1907. 8. 605 pg. with 400 figures. cloth. Mark 6.
- Palagyi**, Naturphilosophische Vorlesungen über die Grundprobleme des Bewußtseins und des Lebens. Charlottenburg 1908. gr. 8. Mark 9.
- Piubellini, G.**, Dizionario di Terminologia Chimico-Farmaceutica comparata del Tedesco, Inglese e Francese alla lingua Italiana o Latina. Milano 1908. 8. 72 pg. Mark 1,80.
- Pouchet, G.**, Précis de Pharmacologie et de Matière Médicale. Paris 1907. 8. 884 pg. Mark 12.
- Rolet, A.**, Les Essences et les Parfums. Paris 1907. 42. Mark 1,20.
- Rzehulka, A.**, Die Gewinnung der Arsenikalien. Kattowitz 1908. 8. mit 10 Figuren. Mark 1,20.
- Schultze, H.**, Die Entwicklung der Chemischen Industrie in Deutschland seit dem Jahre 1875. Halle 1908. gr. 8. VIII u. 309 SS. Mark 10.
- Strengers, T.**, De explosieve Platinametalen. Utrecht 1907. 8. 124 pg. mit 3 Tafeln.
- Watt, A.**, Leather Manufacture. Practical handbook of Tanning, Currying and Chrome Leather Dressing. 5., enlarged edition. New-York 1907. 8. 500 pg. with figures. cloth. Mark 22,50.
- Witthaus, H. A.**, Essentials of Chemistry and Toxicology. 11. edition, revised by R. J. E. Scott. New-York 1907. 8. 318 pg. cloth. Mark 5.
- Woodhull, J. F.**, Manual of home-made Apparatus, with reference to Chemistry, Physics and Physiology. New-York 1907. 8. 142 pg. with figures. cloth. Mark 3.
- Zacharias, P.**, Die Theorie der Färberei. Berlin 1908. gr. 8. Mark 5.
- Ziegler, J. H.**, Konstitution und Komplementät der Elemente. Bern 1908. gr. 8. 98 SS. Mark 2.