

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 2.

10. Juli.

Apparate.

Oskar Mittelbach, *Neuer Rührer für enghalsige Gefäße*. Die Rührachse endet in eine Gabel, auf deren Steg der Doppelflügel pendelnd aufgehängt ist. Die Schenkel des Doppelflügels sind ungleich lang und schwer, so daß er im Ruhezustand vertikal, bei der Rotation horizontal steht. Fabrikant ist GUSTAV MÜLLEB, Ilmenau. (Chem.-Ztg. 31. 584. 8/6. Frankfurt a. M.) BLOCH.

A. v. Bartal, *Einschmelzflasche mit Hahn für leicht verdichtbare Gase*. Die Vorrichtung ist eine Kombination der bisher zum Aufbewahren leicht kondensierbarer Gase benutzten Einschmelzflasche u. HOFFMANN'schen Vorlage. Sie besteht aus einem zylindrischen Gefäße mit massivem Glasfuß, das am unteren Teil seiner Verjüngung eine rechtwinklig angesetzte, durch einen GEISSLER'schen Hahn verschließbare Ableitungsröhre trägt. Zur Füllung der Flasche stellt man sie mit geschlossenem Hahn in eine Kältemischung und leitet mittels einer engen Glasröhre das zu kondensierende Gas durch die Verjüngung bis auf den Boden des Gefäßes. Ist die Flasche gefüllt, so wird der verjüngte Teil abgeschmolzen. Durch Öffnen des Hahnes kann das Gas der Flasche entnommen werden. Der im Original abgebildete App. ist bei den Verein. Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 31. 501. 15/5.) FRANZ.

Friedrich Lux, *Maximal- und Minimalgasdruckmesser*. Dieser besteht aus einem U-Rohr, dessen einer Schenkel (a) event. pipettenartig verweitet ist, und an dessen anderen Schenkel (b) ein Überlaufrohr angeschmolzen ist, welches verschieden weit sein kann und unten einen Ablasshahn trägt. Neben dem Überlaufrohr befindet sich eine Millimeterskala (50 oder 100 mm); das Ganze ist auf einem Holzbrett befestigt. Das U-Rohr wird eben bis zu diesem Überlaufrohr, letzteres bis zum Nullpunkt der Skala mit einer Fl. gefüllt. Je nachdem man nun entweder a oder b mit dem Gasraum, dessen Druck man messen will, verbindet, u. je nachdem, ob man vor oder nach Herstellung dieser Verbindung die Sperrfl. in dem U-Rohr auffüllt, läßt sich durch die Höhe der in das Überlaufrohr hinübergedrückten oder -gesaugten Flüssigkeitssäule der höchste, bezw. niedrigste Druck (z. B. in Gasleitungen) oder der höchste, bezw. niedrigste Zug (z. B. in Feuerungsanlagen), der innerhalb einer gewissen Zeit eingetreten war, bestimmen. Verbindet man a des einen U-Rohres und b eines zweiten U-Rohres mittels eines λ -Rohres mit dem Gasraum, dessen Druck oder Zug man messen will, so läßt sich die Maximal- und die Minimalhöhe gleichzeitig bestimmen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 461—63. 18/5. Ludwigshafen a. Rh.) HAHN.

Reston Stevenson, *Manostaten*. Zusammenstellung und Klassifikation der bisher beschriebenen Druckregulatoren für verschiedene Laboratoriumszwecke (z. B. für Dampfdruckbestst., Destillation unter vermindertem Drucke, Reaktionsgeschwin-

digkeitsmessungen etc.). Vf. gibt die Beschreibungen der Druckregulatoren von L. MEYER (LIEBIGS Ann. 165. 303), STAEDEL u. HAHN (LIEBIGS Ann. 195. 218) u. schlägt eine Modifikation des MEYERSchen App. vor, die den Druckeffekt vergrößert. Ferner werden die Druckregulatoren von BROWN (Philos. Magazine [5] 7. 411) und von SMITS (Ztschr. f. physik. Ch. 33. 39; C. 1900. I. 1121) beschrieben. (Journ. of Physical Chem. 11. 107—18. Febr. Cornell-Univ.) BRILL.

Allgemeine und physikalische Chemie.

B. Gossner, *Über Isomorphie*. Im Anschluß an seine früheren Unterss. berechnet Vf. die Größe des Molekularvolumens isomorpher Körper und die Ausdehnung der Krystalle, ferner die Form der kleinsten Volumenteile, die D. und die Ausdehnung isomorpher Salze und Mischkrystalle und kommt zu folgender Zusammenfassung: Isomorphe Körper besitzen im allgemeinen verschiedenes, aber doch mehr oder minder ähnliches Molekularvolumen. Bei größerer Verschiedenheit im Molekularvolumen zeigt die Mischungsreihe eine Lücke. In Mischkrystallen treten zwei isomorphe Verbb. mit gleichem oder nahezu gleichem Molekularvolumen auf, ermöglicht durch gleichzeitige Kontraktion der kleinsten Raumteile des einen und Dilatation des anderen Bestandteiles. Die Dichte berechnet sich dann additiv aus den DD., welche dem entsprechenden Molekularvolumen der reinen Bestandteile zukommen. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 130—47. 14/5. München.) ETZOLD.

G. Tammann, *Über den Isomorphismus der Elemente*. Die krystallographische Seite der Frage nach dem Isomorphismus der Elemente ist recht unzugänglich. Dagegen ist man durch die Unterss. der letzten Jahre über die Krystallisation binärer Schmelzen der Elemente über die Mischbarkeit im Krystallzustand orientiert. Da die Zus. der Elemente unbekannt, erweitert Vf. das MITSCHERLICHsche Postulat, nach welchem chemisch analog zusammengesetzte Körper Mischkrystalle bilden können, dahin, daß er an Stelle der analogen Zus. die chemische Analogie der Elemente setzt.

1. Das MITSCHERLICHsche Postulat. Die chemische Analogie der Elemente kommt in STAIGMÜLLERS (Z. f. physik. Ch. 39. 245; C. 1902. I. 165) Modifikation des periodischen Systems [jedoch werden die Elemente der Eisengruppe dabei nach BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 562; C. 1902. I. 618) in der Reihenfolge Fe, Co, Ni aufgeführt,] gut zum Ausdruck, insofern als in dieser Anordnung chemisch analoge Elemente einander näherstehen, und die Abstände der Elemente mit der Zunahme der Affinitäten zueinander sich vergrößern. Bezüglich der FF. der Elemente ist innerhalb einer Periode ein regelmäßiges Steigen und Fallen nicht vorhanden, obwohl man erkennt, daß die FF. in jeder Periode ein Maximum, in der ersten großen (weniger deutlich in den folgenden) zwei Maxima (bei Ti und Fe) haben; innerhalb einer natürlichen Gruppe dagegen steigt oder fällt der F. nicht regelmäßig, ausgenommen diejenigen, innerhalb denen ein Übergang von metalloiden zu metallischen Eigenschaften eintritt, sowie die des Cu, Ag, Au. Soweit bekannt, treten bei den binären Mischungen von Metallen mit Metalloiden, sowie den Halbmetallen Bi, Pb, Sn mit Alkali- und Erdalkalimetallen Verbb. ohne B. von Mischkrystallen auf, während bei den Elementen einer natürlichen Gruppe sich nur selten Verbb., dafür aber Mischkrystalle bilden. Aber nicht selten tritt die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, bei Elementen verschiedener natürlicher Gruppen viel ausgeprägter auf als unter den Gliedern derselben Gruppe, und zwar besonders dann (wie z. B. bei den Elementen der Eisengruppe), wenn die betreffenden Elemente chemisch einander nahestehen und hochliegende FF. besitzen.

2. Eine Regel über die Lage der Mischungslücken. Bei der Krystallisation aus binären Schmelzen löst sich in den Krystallen des Elementes mit dem höheren F. mehr von dem Element mit dem tieferen F. als umgekehrt. Es sind bisher nur drei Ausnahmen sicher bekannt: Au Fe, Cd Hg und Tl Sb. Metalle mit hohem F. scheiden sich in der Regel als Mischkrystalle, Metalle mit niedrigerem F. meist praktisch rein aus. Wenn die FF. beider Metalle hoch liegen, tritt häufig lückenlose Mischbarkeit auf. „Bestimmender als die chemische Analogie ist die Temperatur der Krystallisation für die Fähigkeit der Elemente, Mischkrystalle zu bilden.“ (Z. f. anorg. Ch. 53. 446—56. 4/5. [25/3.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

Ernst Jänecke, *Über eine neue Darstellungsform der Van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen. (III. Schluß.)* Im Anschluß an frühere Mitteilungen (C. 1907. I. 82. 1087) gibt Vf. eine Darst. der Mischungsverhältnisse sämtlicher Lsgg., die sich aus Na_2 , K_2 , Mg , Cl_2 u. SO_4 aufbauen lassen, also ganz allgemein eine Darst. von Mischungen (M_1 , M_2 , M_3) — (S_1 , S_2) oder auch (M_1 , M_2) — (S_1 , S_2 , S_3), wo M ein positives, S ein negatives Ion bedeutet. Die Wassermenge ist wieder wie früher als Variable $m \text{H}_2\text{O}$ angegeben, ohne daß aber m in die räumliche Darst. aufgenommen werden kann. Die Darst. selbst führt man auf ein dreiseitiges, gleichseitiges, rechtwinkliges Prisma zurück, indem man die Mischungen durch folgende Formeln ausdrückt: Entweder $a \text{M}_1$, $b \text{M}_2$, $(100 - a - b) \text{M}_3$; $c \text{S}_1$, $(100 - c) \text{S}_2$ oder $c \text{M}_1$, $(100 - c) \text{M}_2$; $a \text{S}_1$, $b \text{S}_2$, $(100 - a - b) \text{S}_3$. Für Mischungen dieser Salze mit W. ist den Formeln noch der Faktor 100 $m \text{H}_2\text{O}$ anzufügen. Die Darst. umfaßt die 6 möglichen Salze einzeln: I. = M_1S_1 , II. = M_2S_1 , III. = M_3S_1 , IV. = M_1S_2 , V. = M_2S_2 , VI. = M_3S_2 in den 6 Ecken des Prismas, die Mischungen von neun Salzpaaren in den Kanten, die Mischungen dreier reziproker Salzpaare in den drei begrenzenden Quadraten und die Mischungen dreier gleichioniger Salze in den beiden begrenzenden regulären Dreiecken. Im Innern des Prismas befinden sich die Mischungen, welche gleichzeitig alle fünf Ionen enthalten.

Vf. zeigt an einem einfachen Fall, wie sich nach diesem Schema die Schmelzverhältnisse der Salze darstellen lassen oder auch ihre gesättigte Lsg. bei einer bestimmten Temp. mit wechselndem Wassergehalt an verschiedenen Stellen des Prismas. Man kann das Prisma dabei noch in drei Tetraeder zerlegen, die für sich wieder die Verhältnisse von je 4 Salzen wiedergeben. Schließlich hat Vf. noch die Sättigungsverhältnisse der VAN'T HOFF'schen Unterss. unter Nichtberücksichtigung der Ca- und borsauren Salze für seine Darst. umgerechnet, teilt die neuen Werte nach der Formel: $100 m \text{H}_2\text{O}$, $a \text{Na}_2$, $b \text{K}_2$, $(100 - a - b) \text{Mg}$; $c \text{Cl}_2$, $(100 - c) \text{SO}_4$ mit und gibt die Prismen wieder: 1. für Lage der Salze in dem Mischungsschema und die Sättigungsverhältnisse einiger Grenzflächen bei 25° , 2. für die Begrenzungsflächen des Kochsalzgebietes der bei 83° gesättigten Lsgg., und 3. der bei 25° gesättigten Lsgg. (Ztschr. f. anorgan. Ch. 53. 319—26. 17/4. [5/2.] Hannover. Kgl. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Emil Bose, *Über die Ermittlung der Partialtensionen binärer Gemische aus Messungen der Totaltensionen und der einen Partialtension aus Messungen der anderen.* Kommen auf x Grammolekeln der Substanz 1 mit dem Partialdruck p_1 , $1 - x$ Grammolekeln der Substanz 2 mit dem Partialdruck p_2 , so ist nach DUHEM-MARGULES: $\frac{d \ln p_1}{d \ln x} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1 - x)}$. Bei chemisch ähnlichen Substanzen lassen sich p_1 und p_2 schlecht bestimmen, wohl aber der Gesamtdruck $p_1 + p_2$. Vf. zeigt, wie sich der Gesamtdruck graphisch in die Einzeldrucke zerlegen läßt. Das wird an Messungen von ZAWIDZKI (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 129; C. 1900. II. 1005)

durchgeführt. Ist nur die eine Partialtension als Funktion der Zus. im ganzen Mischungsgebiet bekannt, die andere nicht, so kann man mittels eines ähnlichen graphisch-rechnerischen Näherungsverfahrens diese berechnen. Das zeigt der Vf. an Wasser-Ammoniakgemischen, für die die Partialtension des W. nicht bekannt ist. (Physikal. Ztschr. 8. 353—58. 15/5. [April.] Danzig-Langfuhr. Phys.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Bose, *Über die physikalischen Eigenschaften von Emulsionen, insbesondere über deren Beziehung zu den krystallinischen Flüssigkeiten.* An krystallinischen Fll. hat man eine sprungweise Änderung der inneren Reibung beim Übergang trübflüssig. —→ isotropflüssig. gefunden, an binären Gemischen in der Nähe des Klärungspunktes aber nicht. Doch ist das kein entscheidendes Argument gegen die TAMMANNsche Emulsionstheorie der krystallinischen Fll. Eine strenge Durchführung der hydrodynamischen Theorie für eine strömende Emulsion ist undurchführbar. Die Reibungskonstante einer Emulsion dürfte zeitlichen Änderungen unterworfen sein. Sehr kleine Teilchen sind ohne Einfluß auf die Ausflußzeit. Es ist daher wichtiger, die Viscosität der einzelnen gesättigten Phasen zu verfolgen, was der Vf. an der Hand schematischer Schaubilder tut. Er zeigt, daß bei geringer gegenseitiger Löslichkeit im Entmischungsgebiet ganz ähnliche Verhältnisse auftreten können, wie sie an krystallinischen Fll. beobachtet sind, so daß die Reibungsanomalien der krystallinischen Fll. sich sehr wohl mit der Emulsionstheorie vertragen können. Auch die beobachteten Dichteänderungen u. die Abkühlungserscheinungen sind kein entscheidendes Argument gegen die Emulsionstheorie. Die Sprunghaftigkeit all dieser beobachteten Erscheinungen kann scheinbar sein. (Physikal. Ztschr. 8. 347—53. 15/5. [21/4.] Danzig-Langfuhr. Phys.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Wolfgang Ostwald, *Zur Systematik der Kolloide.* Vf. zählt die in der Literatur angewandten Einteilungsprinzipien auf und findet, daß die hierfür benutzten Gesichtspunkte keine eindeutige Einordnung der Kolloide unter Berücksichtigung aller Erscheinungen ermöglichen, da sie weder allgemein genug sind, noch das allen Erscheinungen wesentliche genügend treffend. Ein besonders allgemeines Einteilungsprinzip entnimmt Vf. der Erkenntnis, „daß wir es bei kolloiden Lsgg. nicht mit homogenen Körpern, sondern mit heterogenen oder mehrphasigen Systemen zu tun haben“, u. leitet von einer allgemeinen Betrachtung heterogener Systeme ausgehend, durch stufenweise Spezialisierung der Bedingungen einige Gesichtspunkte für die Systematik und Klassifizierung kolloider Lsgg. ab.

1. Von dem gewöhnlichen Fall eines heterogenen Systems werden als Spezialfall die „dispersen“ heterogenen Systeme (mikroheterogene nach BREDIG) abgetrennt, bei welchen „die beiden Phasen sich unter großer Oberflächenentw. oder besser -krümmung berühren“, und welche „in jedem, wenn auch nicht minimalen Volumenteil die gleiche räumliche Verteilung der Phasen aufweisen“. Nicht die Kleinheit des einzelnen in Betracht kommenden Phasenteilchens, sondern die Summe der Eigenschaften derselben (z. B. die im Verhältnis zum eingenommenen Raum große Oberfläche) ist für die kolloiden Lsgg. charakteristisch.

2. Bei zweiphasigen Systemen hat man in der Regel eine zusammenhanglose (mehr oder weniger bewegliche) „disperse Phase“ in einer zusammenhängenden, dem „Dispersionmittel“. Bei festen Stoffen können auch beide Phasen dispers und zusammenhanglos sein.

3. Der Oberflächenwert eines ccm einer kolloiden Lösung, deren Teilchen an der Grenze der Sichtbarkeit mittels des Ultramikroskops von SIEDENTOPF u. ZSIGMONDY sind, liegt nach einer Schätzung des Vf. zwischen etwa 4,8 und 6 qkm. Die Festsetzung eines Minimal-, bzw. Maximalwertes der spezifischen Oberfläche

kann zwar praktisch von Wert sein, ist aber von theoretischen Gesichtspunkten aus nicht zulässig. (Übergänge von gewöhnlichen heterogenen Systemen zu dispersen von „normaldispersen“ zu „molekulardispersen“.) Für solche Einteilungen sind andere Eigenschaften derart zu benutzen, daß man feststellt, bei welchen Werten der der spez. Oberfläche sie Unstetigkeiten zeigen.

4. Vf. klassifiziert wie bei den gewöhnlichen heterogenen Systemen zunächst nach der Zahl der Phasen und dann nach der Formart derselben. Sieht man von dispersen heterogenen Systemen aus zwei und mehr Gasen ab, so hat man bei zweiphasigen Systemen 8 Möglichkeiten, wenn man zugleich berücksichtigt, ob eine Phase Dispersionsmittel oder disperse Phase ist.

5. Die Klasse zweiphasiger disperser Systeme, bei welchen das Dispersionsmittel flüssig ist: Suspensionen (disperse Phase fest), Emulsionen (flüssig), Schäume (gasförmig), wird eingehend erläutert. Zu den Schäumen gehört nach Unters. des Vf. auch Wasserleitungswasser, welches durch künstliche Lüftung bei niedriger Temperatur und nachfolgendes Erwärmen auf Zimmertemperatur milchweiß und undurchsichtig war; die Klärungsgeschwindigkeit (ca. 2 Minuten) konnte durch Zusätze ähnlich wie bei den Saponinschäumen beeinflußt werden. Emulsionen und Suspensionen zeigen weder optisch, noch elektrisch Unterschiede untereinander, ebenso wenig bezüglich der Reversibilität der Fällungsrrk., dagegen verhalten sie sich, wenn ihre Dispersität groß genug ist, bezüglich der inneren Reibung, des Gelatinierungsvermögens (nur bei Emulsionen), des Konzentrationsunterschiedes der zur Koagulation nötigen Elektrolyse (der Elektrolyt sammelt sich bei fester disperser Phase an der Oberfläche derselben [Adsorptionserscheinungen] an, löst sich in flüssiger disperser Phase; wegen der Löslichkeit des Elektrolyten in beiden Phasen kommt eine Konzentrations- und damit Potentialdifferenz im letzteren Falle viel schwerer zustande), des Quellungsvermögens (nur bei Suspensionen). Bei sehr großer oder molekularer Dispersion nehmen die Unterschiede zwischen Suspensionen und Emulsionen möglicherweise wieder ab.

6. Endlich wird noch auf einige wichtigere dreiphasige Systeme hingewiesen. Vf. wendet sich dabei gegen die Annahme, daß alle Koagulationserscheinungen nur auf einem (z. B. elektrischem) Prinzip beruhen.

Die bekanntesten und wichtigsten Kolloidrrk., Koagulation, Peptisation, Quellungbeeinflussung etc., verlaufen in dreiphasigen Systemen, wobei die zu der kolloidalen Lsg. hinzugegebene dritte Phase vielfach molekulardispers ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 291—300. April. 331—41. Mai). GROSCHUFF.

Wilh. Palmaer, *Über das absolute Potential der Kalomelektrode.* (Kurzes Ref. nach Ztschr. f. Elektrochem. 9. 754; C. 1903. II. 818). Die Versuchsanordnung, über die früher nur kurz berichtet wurde, wird ausführlich beschrieben. Besonders wichtig ist, daß Sauerstoff weitgehend auszuschließen ist. Denn Vf. beobachtet, daß bei Luftzutritt *Quecksilber* sich in wss. Lsgg. von KCl, KJ, KCN oder Na_2S langsam löst. — Zu den Lsgg. wurde immer Quecksilbersalz hinzugefügt, um eine in bezug auf Quecksilberionen definierte Lsg. zu erhalten. Bei den Verss. mit KCN-Lsgg. wird eine entsprechende genau berechnete Menge KOH zugefügt, um die EMK zwischen der Versuchsl. und der $\frac{1}{10}$ -n. KCl-Lsg. der Normalelektrode auszulöschen. Bei den Verss. in H_2S -Lsg. wird dagegen nunmehr für die Flüssigkeitskette zwischen Versuchslsg. und der Lsg. der Normalelektrode eine genau bestimmte Korrektur angebracht. Auch für die kleinen Änderungen der Temperatur des App., der nicht in einem Thermostaten stand, werden die Messungen korrigiert. Die Resultate werden jetzt statt durch graphische Interpolation nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

So gelangt Vf. zu folgenden Mittelwerten der zwei Versuchsreihen: aus den

Verss. in KCN-Lsg. — 0,57353 Volt; aus den Verss. in H₂S-Lsgg. — 0,57296 Volt. Der endgültige Wert für das absolute Potential der $\frac{1}{10}$ -Normalelektrode bei 18° ist somit — 0,5732 Volt \pm 0,0003. (Das Minuszeichen gibt an, daß die Lsg. negativ, das Metall positiv geladen ist.) Diesen Wert hält der Vf. für zuverlässig. Falls sich KRÜGERS Theorie der capillarelektischen Erscheinungen (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1904. 33) weiterhin experimentell bestätigt, so muß allerdings an diesem Resultat noch eine Korrektur angebracht werden, die aber wahrscheinlich nur klein sein wird.

Die Verss. BILLITZERS (Ann. der Physik [4] 13. 827; C. 1904. I. 1124; ferner Ztschr. f. physik. Ch. 45. 307 u. 48. 513; C. 1903. II. 1101 u. 1904. II. 492), die zu ganz abweichenden Werten führen (etwa im Mittel + 0,1 Volt), werden eingehend kritisiert. Die einzelnen Fehlerquellen von BILLITZERS Methoden und deren Nachprüfungen werden diskutiert und gezeigt, daß seine Werte unzuverlässig sind.

Im Anhang gibt Vf. eine Bibliographie aller Arbeiten über *capillarelektische Erscheinungen* und Best. absoluter Potentialdifferenzen vom Jahre 1875—1906. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 129—91. 30/4. 1907. [Nov. 1906.] Stockholm. Elektrochem. Lab. d. techn. Hochsch.) BRILL.

C. BARUS, *Zeitliche Veränderung der Nebelkernbildung*. (Forts. von Am. J. Science, SILLIMAN [4] 23. 209; C. 1907. I. 1237.) Vergleicht man die Größe der Nebelkerne für gleiche Druckerniedrigung mit den Temperaturen im Verlaufe einer Versuchsreihe von mehreren Wochen, so zeigt sich eine direkte Abhängigkeit beider Größen. Zur Erklärung kann man die HELMHOLTZ-KELVINSche Formel heranziehen, nach der der Dampfdruck einer konvexen Oberfläche von ihrem Radius abhängt. Andererseits ist es aber auch möglich, die zur Nebelbildung führende Ionisation als eine Dissoziation der Gasmolekeln aufzufassen, die daher in bekannter Weise von der Temperatur beeinflußt wird. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 23. 342—44. Mai. BROWN Univ., Providence.) SACKUR.

Philippe A. Guye, *Anwendung der Methode der Grenzdichten auf die permanenten Gase bei 0°*. — Die Gaskonstante für ideale Gase. Die Best. der genauen Mol.-Geww. M aus den D.D. der Gase beruht auf der Gleichung $M = R L/n$ (worauf L das Gewicht von 1 l Gas unter Normalbedingungen, n der Korrektionsfaktor, R die Gaskonstante ist). Für den Wert von L liegen für eine Reihe von Gasen sehr zuverlässige Bestst. vor. Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Messungen (in der folgenden Tabelle sind nur die vom Vf. abgeleiteten Mittelwerte angegeben) ist sehr gut, und zwar viel besser, als sie nach der Rechnungsweise D. BERTHELOTS (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 76; C. 1907. I. 606) erscheint, die unberechtigter Weise die Einzelwerte auf den von dem betreffenden Forscher gemessenen Wert für die D. von O₂ bezieht.

Gas	L	R beobachtet	R berechnet	Gas	L
O ₂	1,4290	22,415	22,415	CO ₂	1,9768
H ₂	0,08987	22,410	22,410	N ₂ O	1,9777
N ₂	1,2507	22,413	22,414	HCl	1,6398
CO	1,2504	22,413	22,414	NH ₃	0,7708
NO	1,3402	22,418	22,417	SO ₂	2,9266

Dagegen ist der Korrektionsfaktor n auch für die permanenten Gase nicht so genau bekannt. Nach der Grenzdichtenmethode soll $n = 1/(1 - A_0^1)$ sein (worauf A_0^1 die Abweichung vom MARIOTTESchen Gesetz bei 0° zwischen 0 und 1at.) Gilt das streng, so müßte $R = M/L(1 - A_0^1)$ konstant sein. Wie aber aus der obigen

Tabelle hervorgeht, ist das nicht der Fall. Der so berechnete Wert von R ist nicht konstant, sondern wächst regelmäßig mit der kritischen Temperatur τ des Gases und läßt sich durch die Formel $R' = 22,410 (1 + 10^{-8}\tau^2)$ wiedergeben (cf. die 4. Kolumne der Tabelle). Will man nicht zugeben, daß die Gaskonstante für ideale Gase schwankt, so muß man mit dem Vf. annehmen, daß die einfache lineare Extrapolation von A_0^1 unzulässig ist und die D. BERTHELOTSche Korrektonsformel nicht genügt. Vielmehr wäre streng A_0^1 korr. = $A_0^1 - 10^{-8}\tau^2$ zu setzen und für R der von GUYE und FRIDERICH vorgeschlagene Wert 22,410 (statt 22,412) anzunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 976—78. [6/5.*]) BRILL.

John Mead Adams, *Der Durchgang von Röntgen-Strahlen durch Metallbleche*. Mit dem Radiomikrometer wurde festgestellt, daß das Absorptionsvermögen jeder einzelnen Metallschicht geringer ist als das der vorhergehenden. Dies stimmt mit den Ergebnissen überein, die andere Forscher mit anderen Methoden erhalten hatten. Dagegen ist das Absorptionsvermögen unabhängig von der Intensität der Strahlen, wenigstens für die untersuchten Metalle Ag, Pt, Cu, Sn und Al; ein Einfluß der Oberfläche des Metalls konnte nicht festgestellt werden. Im allgemeinen wächst das Durchdringungsvermögen der Strahlen bei ihrem Durchgang durch Metalle, und dies kann mit der RÖNTGENSchen Annahme erklärt werden, daß die Strahlen nicht homogen sind, und ferner damit, daß die Metalle ein selektives Absorptionsvermögen besitzen (vgl. ADAMS, Am. J. Science, SILLIMAN [4] 23. 91; C. 1907. I. 863). Die Absorption jedes einzelnen Strahlenbündels durch ein Metall ist wahrscheinlich unabhängig von der Gegenwart der andern Strahlen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 23. 375—78. Mai. JEFFERSON. Phys. Lab. HARVARD Univ. Cambridge, Mass.) SACKUR.

Harold B. Dixon und Lawrence Bradshaw, *Über die Explosion von reinem Knallgas*. Die Versuche von BAKER haben bewiesen, daß Rk.-Geschwindigkeiten in hohem Maße von geringen Feuchtigkeitsspuren abhängig sind (J. Chem. Soc. London 81. 401; C. 1902. I. 741). Daraus ist zu schließen, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in völlig trockenem Knallgas eine andere ist, wie in feuchtem. Zu diesem Zwecke wurden Explosionsversuche vorgenommen, bei denen die Entzündung durch einen Funken eingeleitet wurde u. sich in einem horizontalen Jensaer Glasrohr ausbreitete, während ein photographischer Film sehr rasch in vertikaler Richtung bewegt wurde. Das Knallgas wurde durch Elektrolyse von sehr reinem $Ba(OH)_2$ hergestellt u. über destilliertem P_2O_5 getrocknet. Die erhaltenen Photogramme sind der Abhandlung beigegeben; es wurde jedoch kein Einfluß der anfänglichen Trockenheit beobachtet. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 234—35. 14/5. [31/1.*]) SACKUR.

Lawrence Bradshaw, *Die Entzündung von Gasgemengen durch Druck*. Bei den im vorst. Ref. beschriebenen Verss. war eine neue Erscheinung beobachtet worden, nämlich das Auftreten einer leuchtenden Welle, die sich vom Ende der Röhre aus nach der Mitte zu, also der eigentlichen Explosionswelle entgegen, bewegte. Die Flamme trat nur auf, wenn das Ende der Röhre konisch ausgezogen und aus starrem Material war, dagegen nicht, wenn die Röhre z. B. durch einen Gummischlauch oder eine ebene Messingplatte verschlossen war. Dadurch wird bewiesen, daß der Druck die Ursache der Entflammung am Ende der Röhre ist. Geschwindigkeitsmessungen, die nach der photographischen Methode ausgeführt wurden, ergaben im Knallgas eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit von 527,9 m, während sich die Schallgeschwindigkeit zu 522,1 m berechnet. Auch diese Übereinstimmung zeigt, daß diese neu beobachtete Welle eine Kompressionswelle ist.

Besonders gut zu beobachten ist die Erscheinung in Mischungen von O_2 und CS_2 -Dampf, doch ist in dieser Gasgemenge das Verhältnis der spez. Wärmen nicht bekannt und daher die Schallgeschwindigkeit nicht berechenbar. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 236—41. 14/5. [31/1.*] Manchester. FRANKLAND Lab. SACKUR.

Anorganische Chemie.

Maurice Huybrechts, *Über die Ionengeschwindigkeiten in Elektrolyten; Magnesiumsulfat und Schwefelsäure in verdünnten wässrigen Lösungen.* Die Verss. von TOWER, über die Überführungszahl von verdünnter Schwefelsäure (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1039; C. 1904. II. 1277) stimmen nicht gut mit den Resultaten überein, die Vf. früher im Laboratorium von JAHN erhalten hat. (Dissertation, Berlin 1902.) Da der Vf. seine Zahlen für genauer hält als die von TOWER, so gibt er nunmehr eine Übersetzung seiner damaligen Publikation. Die Best. der H_2SO_4 konnte titrimetrisch nach der Gleichung:



sehr genau ausgeführt werden, so daß sich die Versuche des Verfassers bis zu Verdünnungen von 120 erstrecken konnten. Zwischen 8 und 90 Liter ergab sich für die Überführungszahl der Schwefelsäure bei 118° konstant der Wert 0,834, für verdünntere Lsgg. dagegen 0,845. Worauf diese Differenz beruht, läßt sich noch nicht mit Sicherheit angeben. Die Überführungszahl des *Magnesiumsulfats* (Kation) steigt mit wachsender Verdünnung; sie ist z. B. für $v = 30$ 0,376, für $v = 150$ aber 0,387. Der Temperaturkoeffizient der Überführungszahl ist sehr gering. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 68—101. Mai.) SACKUR.

B. Threlfall, *Über die Reinigung und Prüfung von Selen.* Der Vf. hat eine Methode ausgearbeitet, Selen so rein wie irgend möglich darzustellen. Hierzu dienten die folgenden Operationen: 1. Auflösung von rohem (99,5%igem Selen) in Salpetersäure, 2. Verdampfung der überschüssigen S., 3. Sublimation des Selendioxyds, 4. Auflösung des Sublimats in W. und Filtration, 5. Fällung des Selens durch Reduktion mit Salzsäure und Schwefeldioxyd, 6. andauerndes Waschen, 7. Rückverwandlung in das Dioxyd und nochmalige Sublimation im Luftstrom, bei der alle noch vorhandenen Spuren von Tellur entfernt werden sollten. In dem so gereinigten Se konnte auch mit den schärfsten Methoden kein Hg, nur 0,00038% As und weniger als 0,01% SeO₂ nachgewiesen werden. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 167—74. 14/5. [14/2.*]) SACKUR.

O. U. Vonwiller und W. H. Mason, *Über die spezifische Induktionskapazität von sehr reinem Selen.* Von dem nach der vorstehend beschriebenen Methode gereinigten Selen wurde eine kreisrunde Platte von 15 cm Durchmesser und 1 cm Dicke gegossen. Das Selen erstarrte glasig, zeigte muscheligen Bruch und besaß eine Dichte von 4,29 bei $13,8^\circ$. Die Induktionskapazität wurde mit 2 Methoden bestimmt, nämlich mit Wechselströmen (50 Wechsel in der Sekunde) u. dem Elektrometer, und 2. mittels elektrischer Schwingungen (24000000 in der Sek.). Nach der ersten Methode ergab sich $K = 6,13$, nach der 2. = 6,14. Der elektrische Widerstand der benutzten Platte betrug im Dunkeln bei 20° $2,2 \cdot 10^{10}$ Ohm und bei 25° $6,5 \cdot 10^{10}$ Ohm. PIRANI hatte für käufliches Selen die Dielektrizitätskonstante 7,4 bis 7,58 gefunden. (Dissertation Berlin 1903.) (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 175—81. 14/5. [14/2.*]) SACKUR.

G. D. Hinrichs, *Über das absolute Atomgewicht des Broms*. Vf. hat die experimentellen Daten von BAXTER (Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 389; C. 1906. II. 1382) einer Nachprüfung durch seine Methode zur Berechnung der At.-Geww. (C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 695; C. 93. I. 807) unterworfen. Er folgt aus seinen Berechnungen, daß der von BAXTER als At.-Gew. des Broms gefundene Wert 79,953 auf die von demselben benutzten unrichtigen At.-Geww. für Ag = 107,930 und Cl = 35,473 zurückzuführen ist, daß also die Bestst. von BAXTER den Wert 80 als absol. At.-Gew. des Broms direkt bestätigten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 973—75. [6/5.*]) DÜSTERBEHN.

Theodore William Richards u. Edward Mueller, *Revision des Atomgewichtes von Kalium*. (cf. RICHARDS u. STAEHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3611; C. 1907. I. 9.) II. Die Analyse von Kaliumbromid. KBr kann ebensowenig wie NaBr (cf. RICHARDS u. WELLS, Ztschr. f. physik. Ch. 56. 348; C. 1906. II. 945) wirksam durch Umkrystallisieren gereinigt werden. KNO_3 forderte zur Überführung in KBr ein zu großes Opfer an HBr. *Kaliumoxalat* läßt sich sehr leicht durch Umkrystallisieren reinigen, wie an absichtlich (mit Na, Li, Rb, Cs, Ca, Fe) verunreinigten Proben festgestellt wurde. Brom wurde aus in Porzellan umkrystallisiertem KBrO_3 (nachdem sich gezeigt hatte, daß es dadurch wirksam von Chlorid und Chlorat befreit wird) dargestellt, indem das KBrO_3 durch Erhitzen in einer Pt-Schale mit Alkohollampe in KBr (braungefärbt von Pt) verwandelt und letzteres in einem durch Eiswasser gekühlten App. aus Jenaer Glas mit etwas weniger als der berechneten Menge KBrO_3 und einem Überschuß reiner H_2SO_4 behandelt wurde. Eine Probe KBr wurde durch Zusatz von zweimal mit Dampf destilliertem Br_2 zu fünfmal umkrystallisiertem Kaliumoxalat dargestellt, auf dem Dampfbade von Br_2 (und event. Jod) befreit und dreimal in Platingefäßen umkrystallisiert. — Eine zweite Probe wurde durch Zusatz von Br_2 zu viermal umkrystallisiertem, aus reinem KOH u. gereinigter Oxalsäure dargestelltem Kaliumoxalat unter Zusatz von etwas umkrystallisiertem KBrO_3 hergestellt (infolge Ggw. von saurem Oxalat war die Zers. des Kaliumoxalats ohne diesen Zusatz nicht vollständig) und zweimal in Quarzgefäßen umkrystallisiert. — Eine dritte Probe wurde aus *Ammoniumbromid* und *Kaliumhydroxyd* hergestellt. Zur Darst. von NH_4Br wurde NH_3 (frei von Verbb. des C) in eine Pt-Schale mit W. hineindestilliert, reinstes Br_2 so tropfenweise zugefügt, daß das Br_2 durch die Fl. in einen kleinen, auf dem Boden der Schale stehenden Porzellantiegel fiel. Zur Darst. von KOH wurde eine gesättigte Lsg. von reinem Kaliumoxalat zwischen einer reinen Hg-Kathode und einer Pt-Anode in einer mit Eis gekühlten Porzellanschale elektrolysiert (mit vier Akkumulatorzellen), das Amalgam nach Waschen mit W. (unter Zerreiben mit Achatpistill bis zum Schwinden der Oxalatr.) in einer Pt-Schale mit W. bedeckt und zur Anode eines dichten Stromes gemacht, bis nur wenig Kaliumamalgam zurückblieb. Diese KOH-Lsg. wurde in NH_4Br -Lsg. gegossen, das Gemisch eingedampft u. krystallisiert. Das in diesem KBr noch enthaltene NH_4Br konnte durch Schmelzen des KBr vollständig entfernt werden. — Silber, Salpetersäure, W. wurden wie früher gereinigt.

Die Vorbereitung des KBr zur Wägung geschah wie früher bei Cs (RICHARDS und ARCHIBALD, Ztschr. f. anorg. Ch. 34. 353; C. 1903. I. 912) jedoch unter Benutzung eines Porzellan- statt des Glasrohres. Durch Schmelzen des KBr in Luft wird das Pt-Schiffchen beträchtlich angegriffen, erheblich weniger durch Schmelzen in N_2 ; doch beeinflussen selbst beträchtliche Mengen von gelöstem oder fein vertheiltem Pt das Ergebnis der Analysen nur unwesentlich; es wurde hierfür noch eine besondere Korrektion angebracht. Die Lsgg. in W. waren neutral gegen

Phenolphthalein. D²⁶. von geschmolzenem KBr 2,73 (zur Vakuumkorrektur benutzt 2,74).

Das At.-Gew. des Kaliums wurde in ähnlicher Weise wie bei früheren Unterss. bestimmt. Die Zahlen schwankten nur zwischen 39,113 u. 39,115 (16 Bestat.). Aus dem Verhältnis AgBr : KBr ergab sich 39,1135 (Ag = 107,930), aus dem Verhältnis Ag : KBr 39,1143; mittleres At.-Gew. des K aus dieser Untersuchung und der von RICHARDS und STAEBLER 39,1139. Der etwas niedrigere Wert aus den Verhältnissen AgBr : KBr und AgCl : KCl wird wahrscheinlich durch die nicht absolut zu vermeidende Okklusion einer Spur KNO₃ durch die Ndd. bedingt. Die höheren Werte aus den anderen Bestat. (Mittel 39,1144) sind demnach am wahrscheinlichsten.

Umgekehrt berechnet sich das At.-Gew. von Cl aus der Unters. des KCl zu 35,475, von Br aus der Unters. des KBr zu 79,954 in Übereinstimmung mit den Arbeiten von RICHARDS u. WELLS (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 459; Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 56; C. 1905. II. 16 u. 1486) u. von BAXTER (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1322; Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 389; C. 1906. II. 1384). (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 423—45. 4/5. [2/3.] Chem. Lab. d. HARVARD-UNIV.) GROSCHUFF.

C. Cuthbertson und E. Parr Metcalfe, *Über die Brechungsexponenten von Kalium-, Zink-, Cadmium-, Quecksilber-, Arsen-, Selen- und Tellurdampf*. Wie in der früheren Untersuchung von CUTHBERTSON (Phil. Trans. 204. 323. 1905) wurde ein JAMINSches Refraktometer angewendet; die Dämpfe wurden in Röhren aus geschmolzenem Quarzglas geprüft. Folgende Tabelle gibt die Brechungsvermögen ($\mu - 1$) · 10⁶, für die Wellenlänge $\lambda = 546,0 \mu\mu$.

	($\mu - 1$) · 10 ⁶		($\mu - 1$) · 10 ⁶
K	negativ	As	1579
Zn	2150	Se	1570
Cd	2725	Te	2620
Hg	1882		

Die Dispersion ist im allgemeinen normal; die Zahlen für Zn, Cd und Te sind die höchsten bis jetzt bekannten. As-Dampf ist 12 mal so stark brechend wie Wasserstoff, und ebenso ist nach GLADSTONE das Refraktionsäquivalent des As in Lsgg. 12 mal so groß wie das des H, für Zn u. Cd ist dagegen keine so gute Übereinstimmung vorhanden. Jedenfalls ergibt sich, daß auch die Brechungsvermögen der gasförmigen Elemente periodische Funktionen der Atomgewichte sind und in Beziehung zur Wertigkeit stehen. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 202—3. 14/5. 1907. [15/11.* 1906.]) SACKUR.

G. A. Barbieri, *Über das Cerihydrat*. Nach BRAUNER (Ztschr. f. anorg. Ch. 39. 261; C. 1904. II. 83) zeigt das aus dem entsprechenden Peroxyd hergestellte *Cerihydrat* ein chemisch ganz anormales Verhalten, indem es bei Behandlung mit verd. H₂SO₄ in einer Platinschale unter starker Entw. von ozonhaltigem O eine farblose Fl. liefert, d. h. statt Ceri-Cerosulfat bildet. Vf. hat diese Verss. wiederholt und aus einer verdünnten Cerosulfatlsg. [4,97 g Ce₂(SO₄)₃ in 100 ccm] in der Kälte durch NH₃ und 3%ig. H₂O₂ das *Ceriperoxydhydrat* gefällt, das dekantiert, in sd. W. in einer Porzellanschale 2 Stunden gekocht, abfiltriert, von neuem gewaschen und dann in kleinen Mengen in 2-n. H₂SO₄, die in einer Platinschale im Wasserbade erhitzt wurde, eingetragen wird. Die Lsg. geht nur langsam ohne starke Gasentw. vor sich, offenbar unter B. von Cerisulfat. Die Lsg. enthielt stets, auch wenn die Zers. unter anderen Bedingungen mit verdünnter H₂SO₄ oder in einer Porzellanschale vorgenommen wurde, 93,44—95,22% des Cers im Cerizustande. Auch bei der Darst. des Cerihydrats aus Cerohydrat durch Chlor und Zers. des-

selben in verd. H_2SO_4 in einer Platinschale erhielt Vf. eine Cerislg. mit 93,22% Ce^{IV} . Nach diesen Verss. unterscheidet sich das aus dem Peroxyd bereitete Cerihydrat in seinem Verhalten gegen verd. H_2SO_4 kaum von dem aus Cerohydrat gewonnenen, da beide Präparate sich unter B. von Cerisulfat und gleichzeitiger teilweiser Reduktion lösen, welch letztere von der Temperatur, der Konzentration der S. und der Dauer der Rk. beeinflusst wird. Das von BRAUNER (l. c.) aus dem Peroxyd bereitete und dann in der Platinschale gel. Cerihydrat enthielt wahrscheinlich noch größere Mengen von unverändertem Peroxyd, während das in der Porzellanschale gelöste davon ziemlich frei war, und so ist wohl das verschiedene Verhalten zu erklären. Denn Ceriperoxyd gibt mit Säuren bekanntlich H_2O_2 , das Cerisalze zu Ceroverbb. unter starker O-Entw. reduziert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 525—28. 7/4. Ferrara. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

T. H. Laby, *Die totale Ionisation verschiedener Gase durch die α -Strahlen des Uraniums*. Als Strahlenquelle diente *Uraniumoxyd*, welches auf die eine, untere Platte eines Plattenkondensators gelegt wurde. Aus dem Sättigungsstrom, der sich bei Füllung des Kondensators mit verschiedenen Gasen bei verschiedenen Drucken einstellte, konnte die totale Ionisation, verglichen mit Luft berechnet werden. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Luft	1,00	Acetaldehyd	1,05
Stickoxydul	0,99	Äthyläther	1,29
Ammoniak	0,90	Methylbromid	1,02
Kohlendioxyd	1,03	Äthylchlorid	1,18
Acetylen	1,27	Schwefeldioxyd	0,94
Pentan	1,345		

Die durch β - und γ -Strahlen verursachte Ionisation ist praktisch zu vernachlässigen. Der Wirkungsbereich der α -Strahlen ergab sich in Luft zu etwa 4 cm. Vergleicht man die Zahlen der Tabelle mit den entsprechenden, die RUTHERFORD u. BRAGG für die durch Radium C erzeugte Ionisation gefunden haben, so findet man, daß die relative Ionisation in den verschiedenen Gasen von der Geschwindigkeit der α -Strahlen unabhängig ist. Ist I die totale Ionisation u. R der Wirkungsbereich der α -Strahlen in dem betreffenden Gase, so kann I/R als die spez. molekulare Ionisation bezeichnet werden. Diese ist dem Molekularvolumen ungefähr proportional. Dieses Resultat hatte schon BRAGG angegeben. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 206—19. 1/5. [14/3.*] Lab. von J. J. THOMSON.) SACKUR.

R. D. Kleeman, *Über die Ionisation verschiedener Gase durch α -, β - und γ -Strahlen*. In Fortsetzung einer Unters. von STRUTT (Phil. Trans. 196. 507. 1902) wird die Ionisation einer größeren Reihe von Gasen für die verschiedenen Strahlensorten untersucht und das Resultat erhalten, daß die spezifische molekulare Ionisation (vgl. das vorstehende Referat) eine additive Eigenschaft des Atoms ist; dies gilt für alle 3 Strahlensorten. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung, mit deren Hilfe stets nur die Ionisation je einer Strahlenart bestimmt wurde, kann im Referat nicht eingegangen werden. Die folgende Tabelle enthält die Atomionisationen für 1 ccm des betreffenden Gases:

Atom	für γ -Strahlen	β -Strahlen	α -Strahlen
H	0,18	0,18	0,175
C	0,46	0,46	0,51
N	0,45	0,475	0,47
O	0,58	0,58	0,55

Atom	für γ -Strahlen	β -Strahlen	α -Strahlen
S	1,60	1,60	1,24
Cl	1,44	1,44	1,16
Br	1,82	—	—
Ni	2,81	2,67	1,72
J	4,50	4,10	2,26

Diese Zahlen zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Atomgewicht. Die Verss. wurden an der folgenden Zahl Gasen ausgeführt: *Luft, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Methylalkohol, Acetylen, Äthylen, Alkohol, Amylalkohol, Benzol, Pentan, Acetaldehyd, Stickoxydul, Cyan, Methyljodid, Äthyljodid, Chloroform, Äthylechlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Methylbromid, Schwefeldioxyd, Ammoniak, Wasserstoff und Nickelkohlenoxyd.* Die Übereinstimmung der gefundenen mit den aus obiger Tabelle berechneten Werte für die spez. molekulare Ionisation ist im allgemeinen sehr gut. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 220—33. 4/5. [14/3.*]) SACKUR.

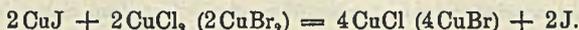
Walter Makower u. Sidney Russ, *Über die Wirkung hoher Temperaturen auf Radiumemanation und ihre Zerfallprodukte.* (Forts. von Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 241; C. 1906. I. 1136.) Es war beobachtet worden, daß die Aktivität von Radium C bei hohen Temperaturen abnimmt. Zur weiteren Untersuchung dieser Frage wurde die Zerfallzeit der Emanation gemessen, während diese auf einer konstanten Temperatur von 1100° gehalten wurde. Das Ergebnis war eine Halperiode von 3,88 Tagen, also völlige Übereinstimmung mit der bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten Zerfallgeschwindigkeit. Die Emanation wurde in ein Quarzrohr eingeschlossen und tagelang in einem Widerstandofen erhitzt. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde das Rohr aus dem Ofen herausgenommen und nach rascher Abkühlung die Aktivität der β - u. γ -Strahlen, die aus der Rohrwand austraten, nach der üblichen Methode gemessen. Dagegen wurde ein deutlicher Abfall der Aktivität konstatiert, wenn Radium B u. C auf einem Pt-Draht niedergeschlagen und dann in einem geschlossenen Quarzrohr erhitzt wurden. Es scheint also, daß mit einem dieser beiden Stoffe, wahrscheinlich mit Ra C, beim Erhitzen eine Veränderung vor sich geht. Dieses Resultat steht in einem gewissen Gegensatz zu den Ergebnissen von BRONSON (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 494—500; C. 1907. I. 700), die aber möglicherweise dadurch erklärt werden können, daß dieser die Aktivität des erhitzten, die Vf. jedoch die des abgekühlten Präparates gemessen haben. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 158—66. 14/5. 1907. [15/11.* 1906].) SACKUR.

G. A. Barbieri, *Über das Cuprojodid.* Bei der Dest. verd. Lsgg. von KJ bei Ggw. von viel NaCl und CuSO₄ wird mehr Jod frei, als der Gleichung:



entspricht. Während ferner eine reine CuSO₄-Lsg. selbst in der Wärme kein J aus CuJ freimacht, geschieht dieses bereits in der Kälte bei Ggw. von Alkalichloriden oder -bromiden, sowie auch beim Eintragen von CuJ in konz. w. Lsgg. von CuCl₂ oder CuBr₂. Diesbezügliche Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß zu einer bestimmten Menge CuJ etwa 70 ccm einer Lsg. gefügt, die im l entweder 200 g CuSO₄, 5H₂O + 300 g KCl oder 200 g CuSO₄, 5H₂O + 300 g KBr oder 200 g CuCl₂, bezw. CuBr₂, enthielten, und dann mit 30 ccm Xylol versetzt wurden. Vf. fand nämlich, daß — bekanntlich gelingt es nur schwierig, Jod aus einer wss. Lsg. durch einfaches Kochen vollständig auszutreiben — die Ggw. eines organischen, indifferenten, mit W. nicht mischbaren Lösungsmittels von

geringerer D. und höherem Kp. als W., wie z. B. Xylol, das Austreiben des Jods und auch seine Kondensation mittels eines einfachen LIEBIGSchen Kühlers erleichtert. Die Verss. bestätigten, daß CuJ in der Wärme unter Einw. von CuCl₂ (CuBr₂) sein ganzes Jod abspaltet nach dem Schema:



Diese Gleichung gilt auch umgekehrt, wie Verss. mit Lsgg. von CuCl (CuBr) in konz. Halogenalkalilsgg. in einer CO₂-Atmosphäre beim Schütteln mit einer Lsg. von Jod in Xylol zeigten. Je nach den angewandten Konzentrationen und Temperaturen verläuft die Rk. in dem einen oder anderen Sinne. Dieser Gleichgewichtszustand stellt nur den besonderen Fall eines mehr allgemeinen Gleichgewichts: Cu'' + J' ⇌ Cu' + J dar. Man kann annehmen, daß auch bei Einw. von CuCl₂ (oder CuBr₂) auf CuJ die Rk. zwischen den Ionen Cu'' und J' stattfindet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 528—31. 7/4. Ferrara. Allgem. chem. Univ.-Lab.)
ROTH-Cöthen.

B. Nacken, Über die gegenseitige Mischbarkeit der Cadmiumhalogene. Aus den Haltepunkten der Abkühlungskurven bestimmen sich die Schmelztemperaturen für CdCl₂ zu 563°, für CdBr₂ zu 567° u. für CdJ₂ zu 385°, Umwandlungserscheinungen treten durch Erwärmen und Abkühlen nicht ein. Indem auf rechtwinkligen Coordinaten die Temperaturen u. die in Molekülprozenten ausgedrückten Mischungsverhältnisse aufgetragen wurden, erhielt Vf. Temperaturkonzentrationsdiagramme. Bei Mischkrystallen von Cadmiumchlorid-Cadmiumbromid liegen die Erstarrungstemperaturen auf einer fast horizontal verlaufenden Kurve, die Mischung mit der niedrigsten Erstarrungstemperatur (550°) enthielt 40 Mol.-% CdCl₂ u. 60 CdBr₂. — Cadmiumbromid und -jodid sind krystallisiert völlig miteinander mischbar. Auf dem Diagramm tritt ein Feld hervor, in welchem die flüssige und feste Phase der Mischungen im Gleichgewichte sind. — Cadmiumjodid und -chlorid liefern nur eine beschränkte Anzahl von Mischkrystallen, in Mischungen mit mehr als 92 CdJ₂ oder weniger als 4 CdJ₂, tritt keine eutektische Krystallisation ein. Die Erstarrungskurven treffen sich bei 359° in einem Punkte, der einer Mischung aus 69 CdJ₂ und 31 CdCl₂ entspricht, welche als eutektisches Konglomerat aus den bei 359° gesättigten Grenzmischkrystallen fest wird. Auf dem Diagramm treten folgende Felder hervor: das, in dem flüssige Schmelzen stabil sind, zwei, in dem flüssige Schmelzen neben Mischkrystallen existenzfähig sind, die Existenzgebiete der Mischkrystalle, endlich ein Gebiet, in dem eutektische Konglomerate aus 2 Arten von Mischkrystallen bestandfähig sind. (Zentrablatt f. Min. u. Geol. 1907. 301—5. 15/5. Göttingen.)
HAZARD.

Organische Chemie.

L. Wagner, Krystallographisch-chemische Untersuchung der Halogenide aliphatischer Ammoniumbasen. Für das Messen zerfließlicher Krystalle wird der Winter (nachts bei offenem Fenster oder vormittags, nachdem die trockene kalte Morgenluft erwärmt ist) empfohlen. D. wurde nach der Schwebmethode mittels Acetylen-tetrabromid und Toluol bestimmt. Alle untersuchten Stoffe sind unl. in Ä., meist auch in Äthylacetat, ll. dagegen in W. (schwieriger nur das Tetraäthylammoniumjodid). — I. Primäre Amine. a. Methylamin. *Methylammoniumchlorid*. F. 227 bis 228° unter Sublimation. Tetragonale Tafeln, Spaltbarkeit deutlich nach {001}, unvollständig nach {100}, optisch einachsigt negativ, mittelstarke Doppelbrechung. — *Methylammoniumbromid*. F. 250—251° unter geringer Sublimation, nach dem Erstarren jedesmal 2° tiefer schm. (wohl Zers.). I. Modifikation. Dünne, tetragonale

Tafeln, aus Äthyl- und Methylalkohol nach langem Verdunsten dickere Tafeln, vollkommen nach {001}, deutlich nach {100} spaltbar, optisch einachsigt negativ, D. 1,825. — II. u. III. Modifikation. Beim Erhitzen dünner Spaltblättchen nach {001} eine zweite, doppeltbrechende Modifikation in unregelmäßig begrenzten breiten Lamellen, die beim Abkühlen wieder in die erste übergeht. Aus dem Schmelzflusse zunächst rechtwinklige Skelette einer optisch isotropen, also kubischen Modifikation, die beim Abkühlen in die II. u. erst bei ziemlich niedriger Temperatur in die I. Modifikation übergeht. — *Methylammoniumjodid*. Kein scharfer F., schm. bei 260—270° zu dunkelbrauner, fast schwarzer Fl. I. Modifikation, tetragonal-trapezoeidisch, 1:1,467. Aus W. Blättchen, aus A. würfelartige Formen, aus A. + W. Tafeln mit Pyramiden- u. anderen Flächen. Spaltbarkeit vollkommen nach {001}, deutlich nach {100}. Optisch einachsigt, starke, negative Doppelbrechung. D. 2,235. II. Modifikation. Beim Erhitzen werden die Spaltungsblättchen kubisch, beim Abkühlen wieder tetragonal, aber nicht in der ursprünglichen Orientierung, sondern als doppeltbrechendes Aggregat. Auch aus dem Schmelzfluß erstarrt die Substanz zunächst kubisch. — b. Äthylamin: *Äthylammoniumchlorid*. F. 113° ohne Sublimation. I. Modifikation. Monoklin (wahrscheinlich sphenoidisch), 1,3724:1:0,7634, $\beta = 93^\circ 38'$. Gestreckte Tafeln. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {100}, deutlich nach {001}. D. 1,216. II. Modifikation. Beim Erhitzen oder aus dem Schmelzflusse zierliche, optisch einachsige, negative Skelette. — *Äthylammoniumbromid*. I. Modifikation. Monoklin, 1,3329:1:0,7413, $\beta = 93^\circ 1'$, flache Nadeln und Tafeln. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {100}, ziemlich vollkommen nach {10 $\bar{1}$ }. D. 1,741. II. Modifikation, unregelmäßig begrenztes, doppeltbrechendes, optisch einachsigt negatives Aggregat, das bei 91° sowohl beim Erwärmen, wie aus dem Schmelzflusse entsteht. — *Äthylammoniumjodid*. F. ziemlich scharf bei 188,5°. I. Modifikation, monoklin (sphenoidisch) 1,3096:1:0,7255, $\beta = 92^\circ 6'$, im allgemeinen spitz, keilförmig. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {100}, ziemlich vollkommen nach {10 $\bar{1}$ }. D. 2,1. II. Modifikation optisch einachsigt negative Tafeln bei 55—56° entstehend und sehr leicht in die I. Modifikation übergehend.

II. Sekundäre Amine. a. Dimethylamin. *Dimethylammoniumchlorid*. Nadeln und Tafeln, F. 170,5° ohne Sublimation. I. Modifikation, rhombisch 0,987:1:?. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {001}, weniger vollkommen nach {100}, deutlich nach {010}. Negativ. D. 1,033. II. u. III. Modifikation. Ein Spaltblättchen nach {001} wird beim Erhitzen optisch einachsigt negativ doppeltbrechend. Beim Abkühlen entstehen erst um 30° gegen die Begrenzungslinien des Blättchens geneigte Lamellen, welche rasch durch ein zweites System um 45° gegen jene Linien geneigter Lamellen aufgezehrt werden. Aus dem Schmelzflusse entsteht die optisch einachsige Modifikation und zerfällt beim Abkühlen in ein rechtwinkliges Gittersystem der ersten. — *Dimethylammoniumbromid*. Nadelig bis tafelig, monoklin-prismatisch, 2,5254:1:2,4357, $\beta = 93^\circ 1'$. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {001} u. {100}. D. 1,608. — *Dimethylammoniumjodid*. Monoklin (sphenoidisch) 1,2668:1:1,1048, $\beta = 124^\circ 56'$. Spaltbarkeit vollkommen nach {110}, fast ebenso gut nach {001}. Starke Doppelbrechung. D. 2,025. Das Bromid ist sowohl mit dem Chlorid, wie mit dem Jodid mischbar. — b. Methyläthylamin. *Methyläthylammoniumchlorid*, dünne Blätter von rektangulärem Umriß. Aus dem Schmelzfluß isotrope Skelette, die rasch in optisch einachsige, negativ doppeltbrechende Tafeln übergehen und bei weiterem Abkühlen zu einem feinkristallinen, doppeltbrechenden Aggregat werden. — *Methyläthylammoniumbromid*, F. 85—88° unter starker Sinterung. Aus A. rektanguläre Tafeln, die zwischen gekreuzten Nicols parallel auslöschten u. erwärmt blitzartig in eine doppeltbrechende Modifikation übergehen. Aus dem Schmelzfluß zunächst optisch einachsige, negative Skelette, die sich langsam in optisch zweisechsige Mosaikplatten umwandeln. — *Methyläthylammoniumjodid*. F. 67°, vorher sinternd. Monokline Nadeln, 1,3293:

1:0,4110, $\beta = 91^\circ 50'$. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $\{100\}$, deutlich nach $\{101\}$; D. 1,92. — c. Diäthylamin. *Diäthylammoniumchlorid*. F. 223,5°. Blätter. Aus dem Schmelzfluß optisch einachsige, negativ doppelbrechende Skelette, aus denen rektanguläre doppelbrechende Blättchen hervorgehen. — *Diäthylammoniumbromid*. Parallel auslöschende Blättchen. Beim Erwärmen, bezw. aus dem Schmelzflusse fünf verschiedene Modifikationen (siehe das Original). — *Diäthylammoniumjodid*. F. 172°. I. Modifikation rhombische, kurze (pseudohexagonale) Prismen, 0,5154:1:0,4163. Spaltbarkeit vollkommen nach $\{010\}$, ziemlich vollkommen nach $\{001\}$, unvollkommen nach $\{100\}$. Positiv, starke Doppelbrechung. D. 1,758. II. u. III. Modifikation. Aus I bei 31° eine II. Modifikation. Aus dem Schmelzflusse zunächst rhombische Skelette, die ohne wahrnehmbare Änderung zu optisch einachsigen, negativen Platten werden (III). Daraus wird rasch ein doppelbrechendes, optisch zweiachsiges, wahrscheinlich rhombisches Aggregat (II.), welches sehr langsam in ein feinkrystallines Haufwerk von I. übergeht.

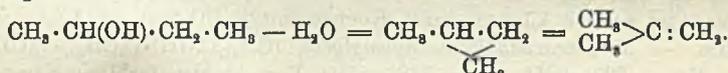
III. Tertiäre Amine. a. Trimethylamin. *Trimethylammoniumchlorid*. F. 277 bis 278° , von 200° an Sublimation und Sinterung. Nadeln. I. Modifikation. Monoklin, 0,8647:1:?, $\beta = 95^\circ 54'$. Vollkommene basische Spaltbarkeit, positiv, D. 1,056. II. Modifikation durch Erwärmen optisch einachsig, positiv doppelbrechend. — *Trimethylammoniumbromid*. F. 244° von 200° an Sublimation. I. Modifikation monoklin, 0,6651:1:0,9139, $\beta = 117^\circ 9'$. Säulen und Tafeln. Spaltbarkeit vollkommen nach $\{010\}$ u. $\{100\}$, ziemlich vollkommen nach $\{001\}$ u. $\{110\}$. Starke, positive Doppelbrechung. D. 1,594. II. Modifikation, optisch einachsig, positiv. Aus I oder aus dem Schmelzfluß bei 175° . — *Trimethylammoniumjodid*. F. 263°, von 200° ab Sublimation, dann bei 255° Sinterung. Monoklin, 0,6632:1:0,9426, $\beta = 118^\circ 26'$. Spaltbarkeit vollkommen nach $\{010\}$, ziemlich vollkommen nach $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{001\}$. Starke positive Doppelbrechung, D. 1,924. — b. Dimethyläthylamin. *Dimethyläthylammoniumchlorid*. I. Modifikation optisch zweiachsige u. positive, rhombische, dünne Prismen aus alkoh. Lsg. II. und III. Modifikation: Aus dem Schmelzflusse entstehen optisch einachsige, positiv doppelbrechende Mosaikplatten, die in Lamellen von rhomboedrischem Ansehen, u. zwar optisch einachsig, positiv übergehen. Eine weitere Umwandlung in die I. Modifikation war nicht nachzuweisen. — *Dimethyläthylammoniumbromid*. I. Modifikation rhombisch, 0,8376:1:?, dünne, lange Prismen. Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{100\}$ und $\{010\}$, weniger gute nach $\{001\}$. Optisch positiv. D. 1,386. II. und III. Modifikation. Verhalten aus der Schmelze genau wie beim Chlorid. Beim Erwärmen wird ein Spaltblättchen zunächst stärker doppelbrechend, dann optisch einachsig, positiv doppelbrechend. — *Dimethyläthylammoniumjodid*. F. 108— 109° , vorher Sinterung. I. Modifikation hexagonal, 1:0,3465. Prismatische Spaltbarkeit, optisch einachsig, positiv mittelstark doppelbrechend. D. 1,697. II. Modifikation beim Erwärmen von Spaltungsblättchen und aus dem Schmelzfluß, optisch einachsig, Doppelbrechung positiv, nicht gut charakterisiert. — c. Diäthylmethylamin. *Diäthylmethylammoniumchlorid*. F. 178,5°. Wahrscheinlich rhombische Nadeln. — *Diäthylmethylammoniumbromid*. I. Modifikation. Lange, breite, rhombische, optisch positive u. zweiachsige Nadeln mit basischer Spaltbarkeit. II. Modifikation. Aus dem Schmelzfluß entstehen rhombische Skelette, welche rasch in optisch einachsige, positiv doppelbrechende Platten verschmelzen, deren Übergang in I nicht wahrgenommen werden konnte. — *Diäthylmethylammoniumjodid*, hexagonal (?), optisch einachsig positiv, D. 1,520. — d. Triäthylamin. *Triäthylammoniumchlorid*. Von 245° an Sublimation, F. 253— 254° ; hexagonal, 1:0,8451. Spaltbarkeit vollkommen nach $\{10\bar{1}0\}$, ziemlich vollkommen nach $\{0001\}$, mittlere positive Doppelbrechung, D. 1,073. — *Triäthylammoniumbromid*, von 225° an Sublimation, von 242° an Sinterung, F. 248°, hexagonale Täfelchen oder Nadeln, 1:0,8746. Spaltbarkeit vollkommen nach $\{0001\}$, ziemlich vollkommen nach $\{10\bar{1}0\}$, positive

Doppelbrechung, D. 1,322. — *Triäthylammoniumjodid*, F. 181°, hexagonale Prismen. Spaltbarkeit vollkommen nach {0001}, weniger vollkommen nach {1010}. Optisch einachsigt, Doppelbrechung +, D. wahrscheinlich 1,456. Mit dem Bromid mischbar.

Quaternäre Ammoniumbasen. a. Tetramethylammoniumhalogenide. *Tetramethylammoniumchlorid*, Beginn der Zers. bei 230°, Verflüchtigung bei 280°. I. Modifikation, ditragonale Würfel. Spaltbarkeit deutlich nach {100} u. {001}, negative Doppelbrechung, D. 1,169. II. Modifikation. Die zwischen gekreuzten Nicols dunklen, basischen Spaltblättchen werden beim Erwärmen zu einem doppeltbrechenden Aggregat. — *Tetramethylammoniumbromid*. Beginn der Zersetzung bei 230°. Tetragonale Doppelpyramiden, 1:0,7131. Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach {100} und {001}, deutlich nach {101}, negative, schwache Doppelbrechung, D. 1,560. — *Tetramethylammoniumjodid*, Beginn der Zersetzung bei 230°, tetragonale Prismen und Rhombendodekaeder 1:0,7223. Spaltbarkeit vollkommen nach {100} und {001}, deutlich nach {101}. D. 1,835. — b. Trimethyläthylammoniumhalogenide. *Trimethyläthylammoniumchlorid*. I. Modifikation wahrscheinlich rhombisch, optisch zweiachsigt. II. Modifikation kubisch, durch Erwärmen aus I. — *Trimethyläthylammoniumbromid*. I. Modifikation rhombische Säulen, 1,0627:1:0,6484. Spaltbarkeit unvollkommen nach {010} und {100}, negative Doppelbrechung, D. 1,443. II. und III. Modifikation. In einem in Auslöschungsstellung befindlichen Prisma erfolgt beim Erwärmen Aufhellung unter teilweiser Trübung und Zerreißung, bei weiterem Erwärmen entsteht die isotrope, also kubische III. Modifikation. — *Trimethyläthylammoniumjodid*. I. Modifikation, rhombische Säulen, 1,0538:1:0,6656. Spaltbarkeit deutlich nach {010} und {100}, weniger deutlich nach {001}, negative Doppelbrechung, D. 1,654. II. und III. Modifikation analog wie beim Bromid bei 67° eine zweite doppeltbrechende, bei 146° eine kubische Modifikation. — c. Dimethyldiäthylammoniumhalogenide. *Dimethyldiäthylammoniumchlorid*. I. Modifikation rhombisch (?), optisch zweiachsigt, schwache negative Doppelbrechung. II. Modifikation, kubisch, durch Erwärmen aus I. — *Dimethyldiäthylammoniumbromid*. I. Modifikation, rhombische Tafeln, optisch zweiachsigt, schwache, negative Doppelbrechung. II. Modifikation, kubisch, durch Erwärmen aus I. — *Dimethyldiäthylammoniumjodid*. I. Modifikation, rhombische (pseudohexagonale) Tafeln, 0,5269:1:0,2978, sehr schwache negative Doppelbrechung, D. 1,544. II. Modifikation, kubisch, durch Erwärmen aus I. — d. Triäthylmethylammoniumhalogenide. *Triäthylmethylammoniumchlorid*. I. Modifikation, monoklin prismatisch. II. Modifikation. Beim Erwärmen von I. Trübung, die hellen Partien sind noch doppeltbrechend und werden beim Abkühlen wieder zu I. unter Änderung der Stärke der Doppelbrechung. — *Triäthylmethylammoniumbromid*. I. Modifikation. Monokline Säulen, 0,5776:1:1,0082, $\beta = 122^\circ 22'$. Spaltbarkeit deutlich nach {010}, weniger deutlich nach {001}, schwache positive Doppelbrechung, D. 1,364. II. Modifikation, kubisch, durch Erwärmen aus I. — *Triäthylmethylammoniumjodid*. I. Modifikation, tetragonal, 1:0,5536. Spaltbarkeit undeutlich nach {111}, optisch einachsigt, negative Doppelbrechung, D. 1,533. II. Modifikation, kubisch, bei 85° aus I. — e. Tetraäthylammoniumhalogenide. *Tetraäthylammoniumchlorid* bildet gern Verbb. mit dem jeweiligen Lösungsmittel, untersucht wurde $[N(C_2H_5)_4Cl]_3 \cdot C_2H_5OH$ mit D. 1,098 u. $N(C_2H_5)_4Cl \cdot 4H_2O$ mit F. 37,5° und D. 1,084, beide sind monoklin prismatisch. — *Tetraäthylammoniumbromid*. I. Modifikation, hexagonal skalenoedrisch, 1:1,4656, Doppelpyramiden, D. 1,397. II. Modifikation entsteht bei höherer Temperatur aus I., doppeltbrechend. — *Tetraäthylammoniumjodid*. I. Modifikation, tetragonal skalenoedrisch, 1:0,5525 (vgl. SLAVIK, Ztschr. f. Krystallogr. 36. 274; C. 1902. II. 780). II. Modifikation, optisch isotrop, bei 203° aus I. — Wegen der Erörterung der kystallographischen Beziehungen sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 148—201. 14/5. München.)

Wl. Ipatjew u. W. Sdzitowecky, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken*. — *Katalytische Isomerisation der Butylene*. XII. Erhitzt man Isobutylalkohol bei Ggw. von Tonerde, so erhält man reines *Isobutylene* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1990; C. 1903. II. 335). Leitet man hingegen denselben Alkohol durch ein kupfernes Rohr, mit Zinkchlorid als Katalysator, so entsteht ein Gemisch aller drei Butylene. Bei der Zers. von Trimethylcarbinol in Ggw. von Tonerde entsteht nur das *Isobutylene*. — Um die Ursachen der B. der verschiedenen isomeren Butylene im zweiten Fall aufzuklären, wurden die reinen Butylene über Zinkchlorid bei verschiedenen Temperaturen geleitet; hierbei trat jedoch keine isomere Umwandlung derselben ein, zum Unterschied von den Amylenen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2003; C. 1903. II. 336). Eine Aufklärung dieses Umstandes war von der Zers. des sekundären Butylalkohols in Ggw. von Tonerde zu erwarten.

Das als Ausgangsmaterial dienende *Methyläthylcarbinol* wurde nach WAGNER aus Acetaldehyd und Zinkäthyl dargestellt. Die Verb. war jedoch nicht ganz rein, sondern enthielt geringe Mengen Trimethylcarbinol. Es wurde daher zur Kontrolle eine andere Darstellungsmethode des Methyläthylcarbinols (aus Methyläthylketon und Nickeloxyd mittels Wasserstoff im Hochdruckapparat) gewählt. Diese Verb. war sehr rein; sie gab ein bei 117—120° sd. Jodid, welches im Gegensatz zu den Angaben von SCHESCHUKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 18. 211) durch W. verseifbar ist. Leitet man den dort gewonnenen sek. Butylalkohol durch ein mit Tonerde gefülltes Rohr bei 450°, so entsteht β -*Butylene*, daneben *Isobutylene* in Spuren. Die B. des letzteren kann am einfachsten dadurch erklärt werden, daß zunächst ein cyclischer KW-stoff entsteht, der nach früheren Verss. (l. c.) sehr leicht unter dem katalytischen Einfluß der Tonerde in einen Äthylenkohlenwasserstoff übergeht:



Wenn man aber Methyläthylcarbinol bei 450° durch ein mit ZnCl₂ gefülltes kupfernes Rohr leitet, so entsteht neben *Butylene* viel *Isobutylene*, außerdem aber *Methyläthylketon* u. ein fl. ungesättigter Kohlenwasserstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1827—30. 4/6. [25/2.] St. Petersburg. Lab. d. Michailowschen Artillerie-Akad.)

LUTZ.

W. Plotnikow, *Über die Verbindung des Aluminiumbromids mit Äther*. Der Vf. hat die *Verbindung* AlBr₃·C₄H₁₀O (vgl. NICKLÈS, C. r. d. l'Acad. des sciences 52. 869) dargestellt, indem er völlig farbloses, durch wiederholte Dest. gereinigtes AlBr₃ in dünner Schicht an den Wänden eines Probierröhrchens verteilte u. vorsichtig gekühlten, frisch destillierten Ä. hinzugab. Allmählich bildete sich die krystallinische M. der komplexen Verb. vom F. 47° (zugeschm. Capillare); ll. in Ä., Brom, Bzl., Chlf., CS₂. Die Verb. wird durch W. sehr leicht zers., im übrigen ist sie recht beständig. Während Lagg. von AlBr₃ in Brom, CS₂, Chlf. zu den Nichtleitern zu zählen sind, leiten solche der komplexen Verb. in denselben Lösungsmitteln den elektrischen Strom. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 163—67. 2/6. 1907. [Sept. 1906.] Kiew. Univ.-Lab.)

LUTZ.

W. Luginin u. I. Kablukow, *Studium der Wärmetönung bei der Auflösung von ungesättigten Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff und Reaktionswärme bei der Addition von Brom*. Schluß. (Forts. von Journ. de Chim. physique 4. 209. 489; C. 1906. II. 658; 1907. I. 410.) Die früher angegebenen Zahlen bedürfen einer Korrektur, da die Lösungswärme der ungesättigten Verb. und die des gebildeten Bromids in Rechnung gesetzt werden muß. Die entsprechenden Lösungswärmen

werden nach dem früher benutzten Verf. bestimmt und nunmehr die folgenden Werte für die Additionswärmen des Broms als endgültige angegeben:

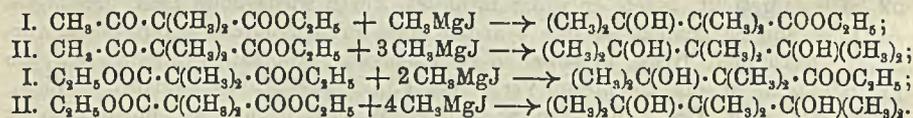
<i>Trimethyläthylen</i>	27226 cal.	<i>Carven</i>	27812 cal.
<i>Allylkalkohol</i>	28456 „	<i>Limonen</i>	28751 „
<i>Allylacetat</i>	27598 „	<i>Zimtalkohol</i>	24040 „
<i>Allylbromid</i>	27296 „	<i>Oleinsäure</i>	28719 „
<i>Allylchlorid</i>	27264 „	<i>Elaidinsäure</i>	21968 „
<i>Links-Pinen</i>	35779 „	<i>Erucasäure</i>	39577 „
<i>Rechts-Pinen</i>	35759 „		

Die spezifische Wärme des *Tetrachlorkohlenstoffs* wurde zu 0,2049 bestimmt. (Journ. de Chim. physique 5. 186—202. 30/4. Moskau. Thermochem. Lab. d. Univ.)

SACKUR.

A. Slawjanow, *Über die Synthese des Hexamethyltrimethylenglykols und seine Umwandlungen*. Zu 24,4 g Mg gibt man eine äth. Lsg. von 142 g trockenem CH_3I und, nach Beendigung der Rk., 50 g *Dimethylacetessigester* in Ä. Man erhitzt das Gemisch 3—5 Stdn. auf dem Wasserbad, kühlt es alsdann ab, gießt es auf Eis und extrahiert mit Ä., während man gleichzeitig allmählich mit Eg. ansäuert. Nach dem Trocknen der Fl. entfernt man den Ä. und fraktioniert bei 11 mm. Bei der methodischen Bearbeitung der verschiedenen Fraktionen konnten isoliert werden: 1. *Isobuttersäure*, die sich wahrscheinlich infolge der Säurespaltung des Dimethylacetessigesters bei den Operationen des Isolierens der verschiedenen Verb. gebildet hat. — 2. *Tetramethyläthylenmilchsäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOH}$, vom F. 152 bis 153°; die Verb. ist leicht durch Sublimation zu reinigen (REFORMATSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2839; C. 1896. I. 25). Sie zerfällt nicht, wie nach Analogien vermutet werden könnte, durch Kochen mit K_2CO_3 -Lsg. in Aceton und Isobuttersäure. — 3. *Hexamethyltrimethylenglykol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$; F. 76,5°, Kp_{763} . 223—225°, Kp_{11} . 118°. Die Verb. bildet farblose Krystalle von Camphergeruch und zusammenziehendem Geschmack; sie ist in W. wl., l. in A., Ä. und PAe. Durch Einw. von Säuren spaltet sie sehr leicht W. ab und geht in einen ungesättigten KW-stoff über.

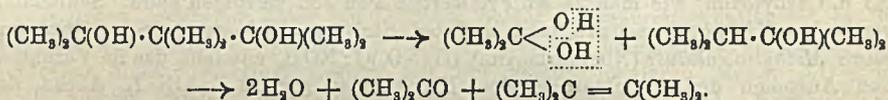
Die gleichen Prodd. wie mit Dimethylacetessigester erhält man auch mit Dimethylmalonester, nur ist die Ausbeute an Hexamethyltrimethylenglykol geringer. Neue interessante Nebenprodd. werden bei dieser Umsetzung nicht erhalten. — Die geschilderten Rkk. mit Dimethylacetessigester und Dimethylmalonester gehen etwa nach den folgenden Reaktionsbildern vor sich:



Das Hexamethyltrimethylenglykol geht unter dem Einfluß von Säuren, zuweilen auch schon von Magnesiumsalzen, in Aceton und Tetramethyläthylen, $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$, vom Kp. 72—73°; der KW-stoff addiert leicht Brom unter B. des *2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutans*, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$, vom F. 169—170°. — Durch diese letzten Verss. ist die Struktur der Zersetzungsprodd. des Hexamethyltrimethylenglykols festgestellt. Um zu ermitteln, welches die Struktur des Bromids, das aus dem Glykol und HBr dargestellt werden kann (s. unten), ist, vereinigt der Vf. zunächst Tetramethyläthylen mit HBr; es entsteht ein *Monobromid*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Br}$, neben geringen MM. des oben erwähnten Dibromids, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$, vom F. 169 bis 170°. Das Monobromid kann eine symm. Zus., $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$, oder infolge von Isomerisation eine unsymm., $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$, haben. Durch die

beiden folgenden Verss. konnte diese Frage entschieden werden. Zunächst konnte festgestellt werden, daß bei Einw. von Br auf das Monobromid das bekannte symm. Dibromid vom F. 169—170° entsteht. Zweitens bildet sich bei der Verseifung des Monobromids mit W. *Dimethylisopropylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, vom Kp₇₄₈ 117° (vgl. PAWLOW, LIEBIGS Ann. 196. 123); der bei dieser Rk. frei werdende HBr bewirkt zum Teil eine Wasserabspaltung beim Carbinol, so daß als zweites Prod. *Tetramethyläthylen* gewonnen wird. Dem Monobromid, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$, ist also die symm. Struktur zuzusprechen.

Hexamethyltrimethylenglykol wird durch Brom und P unter Spaltung des Moleküls in das krystallinische *Dibromtetramethyläthylen* (F. 169—170°) übergeführt, durch HBr in *Monobromtetramethyläthylen*; das Bromid $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ war also nicht zu erhalten. — Den Zerfall des Hexamethyltrimethylenglykols unter der Einw. von Säuren erklärt der Vf. in folgender Weise:



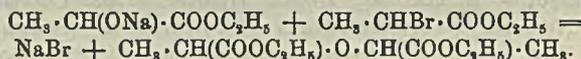
Indem der Vf. seine Resultate mit denen GRIGNARDS zusammenstellt, kommt er zu dem allgemeinen Schluß, daß man, unter Verwendung von verschiedenen Magnesiumhalogenalkylen und disubstituierten Acetessig- oder Malonestern, die Möglichkeit hat, in leichter Weise β -Oxysäuren und ditertiäre β -Propylenglykole mit verschiedenen Radikalen darzustellen. Diese letzteren zerfallen leicht unter dem Einfluß von Säuren und bieten daher einen neuen Weg zur erfolgreichen Darst. von verschiedenartigen vierfach substituierten Äthylen-KW-stoffen und von verschiedenen Ketonen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 140—60. 2/6. 1907. [12/4. 1906.] St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

Paul Sabatier u. A. Mailhe, *Direkte Hydrierung der Carbylamine der Fettreihe*. Unterwirft man die verschiedenen Carbylamine der Fettreihe der direkten Hydrierung in Ggw. von Ni bei Temperaturen unterhalb 180°, so polymerisiert sich ein Teil des Carbylamins unter B. teeriger Prodd., welche in der Röhre zurückbleiben und allmählich die Aktivität des Ni herabsetzen. Ein anderer Teil des Carbylamins isomerisiert sich zum Nitril $\text{R}\cdot\text{CN}$, welches die Amine $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ u. $(\text{R}\cdot\text{CH}_2)_2\text{NH}$ unter gleichzeitiger Abspaltung von NH_3 liefert. Der größte Teil des Carbylamins wird aber in n. Rk. zum Amin $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ reduziert, in Übereinstimmung mit der GAUTIERschen Carbylaminformel $\text{R}\cdot\text{N}:\text{C}$. — *Methylcarbylamin* liefert dementsprechend als Hauptprod. *Dimethylamin*, als Nebenprodd. Äthylamin u. Diäthylamin, *Äthylcarbylamin* in analoger Weise *Methyläthylamin*, bzw. Propylamin u. Di-propylamin. Das *Bismethoäthylcarbylamin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{N}:\text{C}$, Öl, Kp. 91°, wird in der Hauptsache zu Methylbismethoäthylamin, in geringerem Maße zu Bismethopropylamin, Kp. 83°, u. dem korrespondierenden, sekundären Amin reduziert. — *Methylbismethoäthylamin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, farblose, bewegliche Fl. von durchdringendem, nicht unangenehem Laubgeruch, Kp. 58—60°, bildet in Berührung mit feuchter CO_2 ein festes, sich allmählich gelb färbendes Carbonat. Das Chlorhydrat ist zerfließlich, das wl. Oxalat schm. unter Zers. bei 160°. — *Methyl- α -bismethoäthyl- α -phenyl- β -harnstoff*, aus dem Methylbismethoäthylamin und Phenylisocyanat, rhombische Nadeln u. Blättchen aus A., F. 118°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 955 bis 957. [6/5.*]) DÜSTERBEHN.

F. Carlo Palazzo, *Über eine bemerkenswerte Additionsreaktion von Fulminsäure*. Vorläufige Mitteilung. (Vgl. Vf. und TAMBURELLO, Giorn. di scienze naturali

ed econom. di Palermo 26. 71; C. 1907. I. 26.) Vf. hat seine Unters. zunächst auf das *Chlorformoxim*, $(\text{H})(\text{Cl})\text{C}:\text{NOH}$, ausgedehnt und wendet sich gegen JOWITSCHITSCH (LIEBIGS Ann. 347. 233; C. 1906. II. 417), der die von NEF gegebene Konstitution in Zweifel zieht. Für diese spricht aber das Verhalten des Chlorformoxims in äth. Lsg. gegen Diazomethan, da dabei kein Methyläther, $(\text{H})(\text{Cl})\text{C}:\text{NOCH}_3$, entsteht, sondern ein polymerer Fulminäther, d. h. eine Dissoziation des Chlorids ist anzunehmen, analog wie bei dem SCHOLVIENSchen Metafulminursäurehydrat, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, eine Abspaltung von W. durch Diazomethan eintritt. Besser als das Chlorformoxim und das vom Vf. aus Natriumfulminat durch konz. HBr bereitete *Bromhydrat* des *Carbyloxims* eignet sich das weit beständigere, analog erhaltliche *Jodhydrat* des *Carbyloxims*, weiße, glänzende M., F. unter schwachem Explodieren 65° , bei 15° einige Tage, besonders im Vakuum, lichtgeschützt haltbar. Verhält sich gegen Anilin, AgNO_3 etc. wie das Chlorhydrat, dissoziiert ebenfalls in HJ u. Carbyloxim, wie man es am Freiwerden von Jod verfolgen kann. Schließlich vermochte Vf. noch nachzuweisen, daß bei Einw. von salpetriger S. auf Fulminsäure *Methylnitrosäure* (Nitroformoxim), $(\text{H})(\text{NO}_2)\text{C}:\text{NOH}$, entsteht, das im Verhalten und Aussehen den 3 entsprechenden Halogeniden gleicht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 545—52. 7/4. Palermo. Chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

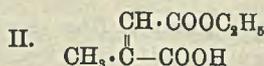
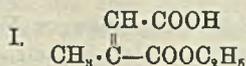
E. Jungfleisch und M. Godchot, *Über die inaktive Dilactylsäure*. Zur Darst. von Dilactylsäure erwies sich das Verf. von TANATAR und TSCHELEBIEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 22. 107; C. 91. I. 17) als wenig geeignet. Bei einer Wiederholung der Verss. von v. BRÜGGEN (LIEBIGS Ann. 148. 224) zur Darst. von Dilactylsäurediäthylester haben Vf. die von dem letzteren Autor beobachtete B. von Äthylactylmilchsäurediäthylester nicht bestätigen können, vielmehr erhielten sie stets Dilactylsäurediäthylester. Die beste Ausbeute (ca. 70%) wurde erzielt, wenn die Na-Verb. des Milchsäurediäthylesters zuvor in fester Form abgeschieden u. diese mit α -Chlor- oder α -Brompropionsäurediäthylester in Rk. gebracht wurde:



Dilactylsäurediäthylester, farblose Fl. von äth. Geruch, Kp_{15} $110-112^\circ$, D^{20} 1,1051, unl. in W., sd. bei n. Druck unter geringer Zers., wird durch sd. alkoh. Natronlauge glatt verseift. Das Na-Salz der Dilactylsäure krystallisiert aus A. in wasserfreien Nadeln. Die durch Zers. des Na-Salzes mit der berechneten Menge H_2SO_4 gewonnene freie *Dilactylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, krystallisiert aus Bzl. in dünnen Blättchen, aus W. in wasserfreien, ziemlich voluminösen Prismen, F. 106° , ll. in W. u. A., wl. in Bzl. geht bei der Dest., selbst im Vakuum, unter Austritt von 1 Mol. W. in das mit dem

Dilactid isomere *Dilactylsäureanhydrid*, $\overline{\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O}}$, farblose Fl., Kp_{20} 110° , über. In Berührung mit W. regeneriert das Anhydrid allmählich die Dilactylsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 979—81. [6/5.*]) DÜSTERB.

Richard Anschütz, *Über die Ester-, Amid-, Anilid- und p-Toluididsäuren der Mesaconsäure*. Vf. hat früher mit DRUGMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2649. 2652; C. 98. I. 28) die halbseitige Esterifizierung unsymmetrischer, aliphatischer Dicarbonsäuren und die halbseitige Verseifung ihrer neutralen Ester studiert. Er war damals zu der Ansicht gelangt, daß durch halbseitige Verseifung des neutralen *Mesaconsäurediäthylesters* β -*Mesaconäthylestersäure* (I.) vom F. $67-68^\circ$ (identisch mit



der aus Methylacetessigester nach CLOEZ dargestellten S.), durch halbseitige Veresterung der Mesaconsäure dagegen die isomere α -Mesaconäthylestersäure (II.) vom F. 42° entstände. Diese Auffassung hat sich als unrichtig erwiesen. Es hat sich gezeigt, daß die durch halbseitige Veresterung entstehende S. kein Individuum, sondern ein Gemisch der beiden isomeren Estersäuren ist. Die beiden SS. haben den gleichen F., aber der F. des Gemisches beider liegt etwa 20° tiefer. Die aus Methylacetessigsäuremethylester dargestellte Mesacon- β -methylestersäure schm. beträchtlich höher als die durch halbseitige Verseifung des neutralen Mesaconsäuremethylesters erhaltene, nahezu einheitliche Estersäure, die demnach Mesacon- α -methylestersäure ist.

Über die Mesaconmethyl- u. -äthylestersäuren und ihre Abkömmlinge (mitbearbeitet von Ferdinand Haas und Otto Sieplein). Durch halbseitige Veresterung von 150 g Mesaconsäure mit 600 g 4%iger methylalkoh. Salzsäure wurde neben neutralem Ester ein Gemisch beider Estersäuren erhalten (F. ca. 36 bis 46°), das nicht zerlegt werden konnte. Bei der halbseitigen Verseifung des neutralen Mesaconsäuremethylesters mit der monomolekularen Menge KOH in Methylalkohol entstand nur Mesaconsäure- α -monomethylester, $C_8H_8O_4$. Krystalle aus PAe. F. 52°. 100 Tle. W. lösen bei 20° 12,07 Tle. $K = 0,0353$. Durch halbseitige Veresterung von 20 g Mesaconsäure mit 0,4 g HCl in 80 g Äthylalkohol entsteht wiederum ein Gemisch von α - und β -Estersäure (F. 42—45°) aus dem geringe Mengen reiner α -Estersäure gewonnen werden konnten. Bei halbseitiger Verseifung des neutralen Mesaconsäureäthylesters (28 g) mit 8,5 g KOH in A. entsteht Mesaconsäure- α -monomethylester, $C_7H_{10}O_4$ (II.). Nadeln aus Bzl. F. 67°. $K_{P_{14}}$. 141,6 bis 142,2°; ll. in Ä., A. u. Chlf.; wl. in k. PAe. 100 Tle. W. lösen bei 20° 1,91 Tle. $K = 0,0342$.

Mesaconsäure- β -monomethylester, $C_8H_8O_4$, entsteht, wenn man 45 g Brom zu 20 g Methylacetessigester und 8 g W. tropfen läßt und das entstehende Bromprod. mit 50 g $BaCO_3$ und 100 ccm W. auf dem Wasserbad erhitzt. Nadeln aus PAe. F. 84°. $K_{P_{18}}$. 135—137°; zll. in Bzl.; ll. in Chlf. und Ä. 100 Tle. W. lösen bei 20° 2,55 Tle. $K = 0,051$. — Mesaconsäure- β -monoäthylester, $C_7H_{10}O_4$ (I.), entsteht analog nach der Vorschrift von CLOEZ. Weiße Nadeln aus PAe. F. 68°. Prismatische Krystalle aus Bzl.; ll. in A., Ä., Chlf. 100 Tle. W. lösen bei 20° 1,49 Tle. $K = 0,0553$. Die vier Estersäuren bilden Ag-Salze (käsiges Ndd.) von der normalen Zus. $C_8H_7O_4Ag$, bezw. $C_7H_9O_4Ag$. — Ammoniumsalz der α -Methylestersäure, $C_8H_{11}NO_4$. Pulver. F. 153—154°; sll. in W.; zll. in A.; unl. in Ä. — Ammoniumsalz der β -Methylestersäure, $C_8H_{11}NO_4$. F. 144—146°. Verhält sich wie das α -Salz. — Ammoniumsalz der α -Äthylestersäure, $C_7H_{13}NO_4$. Weißes Pulver. F. 127—128°; sll. in W.; ll. in A.; unl. in Ä. — Ammoniumsalz der β -Äthylestersäure, $C_7H_{13}NO_4$. Weißes Pulver. F. 102—103°. Verhält sich wie das α -Salz.

Mesacon- α -methylestersäure- β -chlorid, $C_8H_7O_3Cl$, entsteht in Chlf.-Lsg. mit PCl_5 . $K_{P_{13}}$. 80°. D_{30}^{16} . 1,224. — Mesacon- β -methylestersäure- α -chlorid, $C_8H_7O_3Cl$. $K_{P_{13}}$. 79 bis 80°. D_{30}^{20} . 1,232. — Mesacon- α -äthylestersäure- β -chlorid, $C_7H_9O_3Cl$. $K_{P_{18}}$. 86 bis 87°. D_{30}^{20} . 1,173. — Mesacon- β -äthylestersäure- α -chlorid, $C_7H_9O_3Cl$. $K_{P_{18}}$. 88 bis 90°. $K_{P_{16}}$. 92—93°. D_{30}^{20} . 1,184. Die entsprechenden Säureanhydride entstehen als Nebenprod. bei der Darst. der vorstehenden Chloride. — Mesacon- α -methylestersäureanhydrid, $C_{13}H_{14}O_7 = [CH_3OOC \cdot CH = C(CH_3) \cdot CO]_2O$. Öl. $K_{P_{18}}$. 190 bis 195°. D_{30}^{20} . 1,232. — Mesacon- β -methylestersäureanhydrid, $C_{13}H_{14}O_7 = [CH_3OOC \cdot C(CH_3) = CH \cdot CO]_2O$. Gelbes Öl. $K_{P_{13}}$. 190—195°. D_{30}^{20} . 1,263. — Mesacon- α -äthylestersäureanhydrid, $C_{14}H_{18}O_7$. $K_{P_{18}}$. 202—203°. D_{30}^{20} . 1,159. — Mesacon- β -äthylestersäureanhydrid, $C_{14}H_{18}O_7$. $K_{P_{14}}$. 200—205°. D_{30}^{20} . 1,187. Die folgenden gemischten Methyläthylester wurden aus den Silbersalzen der Estersäuren erhalten.

Mesacon- α -äthyl- β -methylester, $C_8H_{11}O_4$. Kp_{13} . 95,2—95,6°. D^{20}_{20} . 1,079. — *Mesacon- α -methyl- β -äthylester*, $C_8H_{11}O_4$. Kp_{13} . 97—98°. D^{20}_{20} . 1,076.

Die Amid-, Anilid- und p-Toluididsäuren der Mesaconsäure (mitbearbeitet von Julien Drugmann, Ferdinand Haas und Otto Sieplein). Die früher von DRUGMANN (Inaug.-Diss. Bonn 1898) aus den vermeintlichen beiden Äthylestersäuren erhaltenen beiden Amidsäuren erwiesen sich beide als identisch, und zwar als *Mesacon- α -amidsäure*. Läßt man auf die Chloride der durch halbseitige Veresterung der Mesaconsäure entstehenden Methylestersäuren Ammoniak einwirken, so erhält man ebenfalls ein Gemisch der Methylester von α - u. β -Mesaconamidsäure. Bei der halbseitigen Veresterung entstehen also stets beide Estersäuren nebeneinander. Leitet man NH_3 -Gas in eine trockne, ätherische Lsg. von Mesaconsäure- β -methylesterchlorid (nach CLOEZ dargestellt), so entsteht *Mesacon- α -amidsäure- β -methylester* (s. weiter unten). Analog entsteht aus dem Chlorid der durch halbseitige Verseifung des Dimethylesters erhaltenen Estersäure oder aus dem Ag-Salz der β -Amidsäure mit Jodmethyl *Mesacon- β -amidsäure- α -methylester*, $C_8H_9NO_3 = CH_3OOC \cdot CH=C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln aus Ä. F. 103°. — *Mesacon- β -amidsäure- α -äthylester*, $C_7H_{11}NO_3 = C_2H_5OOC \cdot CH=C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem α -Äthylestersäure- β -chlorid und NH_3 in Ä. oder aus dem Ag-Salz der β -Amidsäure beim Stehen mit Jodäthyl. F. 78°; zwl. in Ä., A., Bzl. und Chlf.; swl. in PAe. — *Mesacon- β -amidsäure*, $C_8H_9NO_3 = NH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)=CH \cdot CO_2H$. Aus dem Methylester beim Stehen mit methylalkoh. KOH. Krystalle aus W. F. 174°. — NH_4 -Salz, $C_8H_{10}N_2O_3$. F. 144—146°. Sehr hygroskopisch; unl. in Bzl., Ä., Chlf. und PAe. — Ag-Salz, $C_8H_8NO_3Ag$. Weiße Nadelchen. — *Mesacon- α -amidsäure- β -methylester*, $C_8H_9NO_3 = NH_2 \cdot CO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOCH_3$. Aus dem Silbersalz der α -Amidsäure mit Jodmethyl oder aus dem β -Methylesterchlorid mit NH_3 . Krystalle aus Ä. F. 117°; zwl. in Chlf. und Bzl.; wl. in Ä. — *Mesacon- α -amidsäure- β -äthylester*, $C_7H_{11}NO_3 = NH_2 \cdot CO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Aus dem β -Äthylesterchlorid mit NH_3 oder aus dem α -amidsäurem Silber mit C_2H_5J . Harte Kryställchen aus Ä. F. 96°; ll. in A., zwl. in Bzl., Chlf.; wl. in Ä. — *Mesacon- α -amidsäure*, $C_8H_7NO_3 = NH_2 \cdot CO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOH$. Aus den beiden vorstehenden Estern (1 g) beim Stehenlassen mit alkoh. KOH (0,36 g KOH) Krystalle aus W. F. 222°; ll. in A. und h. W.; swl. in Ä.; unl. in Bzl. und Chlf. — NH_4 -Salz, $C_8H_{10}N_2O_3$. Nadeln aus A. F. 183—184°; wl. in k. A.; unl. in Bzl., Ä. und Chlf. — Ag-Salz, $C_8H_8NO_3Ag$. Käsiges Nd.

Läßt man auf die Chloride der durch halbseitige Veresterung entstehenden Mesaconestersäuren in Ä. Anilin einwirken, so erhält man Gemische von α -Ester- β -anilid und β -Ester- α -anilid, die sich durch Krystallisation und Verseifung trennen lassen, und die gemischte Natur der genannten Estersäuren beweisen. — *Mesacon- β -anilidsäure*, $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_5NHCO \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOH$. Aus ihren Estern durch Stehenlassen mit alkoh. KOH. Blättchen aus h. W. F. 163°. — Ag-Salz, $C_{11}H_{10}ON_3Ag$. Käsiges Nd. — *Mesacon- β -anilidsäure- α -methylester*, $C_{12}H_{13}NO_3 = C_6H_5NHCO \cdot C(CH_3)=CHCOOCH_3$. Aus dem α -Methylesterchlorid mit Anilin oder aus dem Silbersalz der Anilidsäure mit Jodmethyl. F. 91—92°. — *Mesacon- β -anilidsäure- α -äthylester*, $C_{13}H_{15}NO_3 = C_6H_5NHCO \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOC_2H_5$. Aus dem α -Äthylesterchlorid u. Anilin in Chlf. Nadeln aus 70%ig. Essigsäure. F. 72°; all. in A., Ä., Chlf.; swl. in Bzl., Eg. und h. PAe. — *Mesacon- α -anilidsäure*, $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_5NHCO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOH$. Aus den Estern mit KOH. Mkr. Nadelchen aus A. F. 202°; zwl. in sd. W.; ll. in A.; swl. in Ä., Chlf. u. Bzl. — Ag-Salz, $C_{11}H_{10}NO_3Ag$. Käsiges Nd. — *Mesacon- α -anilidsäure- β -methylester*, $C_{12}H_{13}NO_3 = C_6H_5NHCO \cdot CH=C(CH_3) \cdot CO_2CH_3$. Aus dem β -Methylesterchlorid mit Anilin oder aus dem Ag-Salz der α -Anilidsäure mit CH_3J . Nadeln aus Methylalkohol. F. 92°; ll. in A., Eg., Bzl. und Ä. — *Mesacon- α -anilidsäure- β -äthylester*,

$C_{13}H_{16}NO_3 = C_6H_5NHC \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Aus dem β -Äthylesterchlorid. Nadeln aus Chlf. + PAe. F. 92°; sl. in A. und Ä.; zwl. in Bzl., Eg. u. h. PAe.

Mesacon- β -p-toluididsäure, $C_{13}H_{18}NO_3 = CH_3 \cdot C_6H_4NHC \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOH$. Aus dem Ester mit KOH. Nadelchen aus W. F. 184°, wl. in W. — Ag-Salz, $C_{13}H_{12}NO_3Ag$. Weißes Pulver. — *Mesacon- β -p-toluididsäure- α -methylester*, $C_{15}H_{18}NO_3 = CH_3 \cdot C_6H_4NHC \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOCH_3$. Aus dem Ag-Salz mit CH_3J oder aus dem α -Methylesterchlorid und p-Toluidin. F. 105°. — *Mesacon- β -p-toluididsäure- α -äthylester*, $C_{14}H_{17}NO_3 = CH_3 \cdot C_6H_4NHC \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOC_2H_5$. Aus dem α -Äthylesterchlorid und p-Toluidin. Nadeln aus 50%iger Essigsäure. F. 99°, ll. in A., Ä., Chlf., zll. in Bzl. — *Mesacon- α -p-toluididsäure*, $C_{13}H_{15}NO_3 = CH_3 \cdot C_6H_4NHC \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOH$. Aus den Estern durch Verseifung. Nadeln aus W. F. 196°. Blättchen aus verdünntem A., ll. in A., wl. in W., Ä., Chlf. u. Bzl. — Ag-Salz, $C_{13}H_{12}NO_3Ag$. Weißes Pulver. — *Mesacon- α -p-toluididsäure- β -methylester*, $C_{15}H_{18}NO_3 = CH_3 \cdot C_6H_4NHC \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOCH_3$. Aus dem β -Methylesterchlorid mit p-Toluidin oder aus dem Ag-Salz mit CH_3J . Nadeln aus Methylalkohol oder Blättchen aus 70%iger Essigsäure. F. 135°, sl. in A., Ä., Eg. — *Mesacon- α -p-toluididsäure- β -äthylester*, $C_{14}H_{17}NO_3 = CH_3 \cdot C_6H_4NHC \cdot CH=C(CH_3)COOC_2H_5$. Aus dem β -Äthylesterchlorid und p-Toluidin. Nadeln aus 70%iger Essigsäure. F. 103°.

Über die halbseitige Umsetzung von Anilin und p-Toluidin mit Mesaconylchlorid (mitbearbeitet von Oswald Scharfenberg u. Otto Sieplein). Es zeigt sich, daß im Mesaconylchlorid das α -Chlorcarbonyl leichter mit Basen reagiert als das β -Chlorcarbonyl. — *Mesaconylchlorid* wurde aus Mesaconsäure mit PCl_5 gewonnen. Kp_{14} . 64—65°. — *Mesacon- α -anilidsäurechlorid*, $C_{11}H_{10}NO_2Cl = C_6H_5NHC \cdot CH=C(CH_3) \cdot COCl$. Aus 6 g Mesaconylchlorid in absol. Ä. mit 2 Mol. Anilin in 200 ccm Ä. Krystalle aus Bzl. F. 107°, ll. in Bzl., Ä., Chlf., unl. in PAe. Liefert mit verd. NaOH *Mesacon- α -anilidsäure*, mit Methylalkohol *Mesacon- α -anilidsäure- β -methylester*. — *Mesacon- α -p-toluididsäurechlorid*, $C_{13}H_{12}NO_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4NHC \cdot CH=C(CH_3) \cdot COCl$. Aus 11,4 g p-Toluidin in 200 ccm trockenem Ä. und 8,7 g Mesaconylchlorid in 100 g Ä. Schwefelgelbe Nadeln aus Bzl. F. 115°, ll. in Ä., Chlf. u. h. Bzl., unl. in PAe. Liefert analog die α -p-Toluididsäure und deren β -Methylester.

Mesacon- α -anilid- β -amid, $C_{11}H_{13}N_2O_2 = C_6H_5NHC \cdot CH=C(CH_3) \cdot CONH_2$. Aus dem α -Anilidsäurechlorid in Ä. mit NH_3 -Gas Nadeln aus W. F. 165°, ll. in A. u. h. W., wl. in k. W. u. Ä. — *Mesacon- α -p-toluidid- β -amid*, $C_{13}H_{14}N_2O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4NHC \cdot CH=C(CH_3) \cdot CONH_2$. Aus dem α -p-Toluididsäurechlorid analog. Nadeln aus h. W. F. 177—178°, ll. in A. u. h. W., wl. in Chlf., Ä., Bzl. und k. W. — *Mesacon- α -anilid- β -p-toluidid*, $C_{16}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5NHC \cdot CH=C(CH_3) \cdot CO \cdot NHC_6H_4 \cdot CH_3$. Aus dem α -Anilidchlorid und p-Toluidin. Nadeln aus 75%ig. A. F. 189°, swl. in W., wl. in Ä. u. Bzl., ll. in A. — *Mesacon- α -p-toluidid- β -anilid*, $C_{18}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5 \cdot NHC \cdot C(CH_3)=CH \cdot CONHC_6H_4 \cdot CH_3$. Aus dem α -p-Toluididchlorid u. Anilin. Nadeln aus 85%ig. A. F. 183°, zll. in A., swl. in W. u. Ä. — *Mesacon-p-toluidid*, $C_{19}H_{20}N_2O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4NHC \cdot CH=C(CH_3) \cdot CONHC_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln aus A. F. 212°, swl. in h. W. u. Ä.

Die Konstitution von PEBALS saurem mesaconsauren Silber (mitbearbeitet von Otto Sieplein). Das von v. PEBAL (LIEBIGS Ann. 78. 139) beschriebene Salz entsteht, wenn man das neutrale Salz aus 2,5 g Mesaconsäure in eine sd. Lsg. von 21 g Mesaconsäure in 700 ccm W. einträgt. Es erwies sich bei der Umsetzung mit CH_3J u. C_2H_5J im wesentlichen als β -Monosilbersalz, $HOOC \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOAg$, das sich wahrscheinlich seiner Schwerlöslichkeit wegen bildet, obwohl das β -Carboxyl schwächer sauer ist, als das α -Carboxyl. (LIEBIGS Ann. 353. 139—208. 4/5. [10/1.] Bonn. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

Katsuji Inouye, *Über die Einwirkung von Zinkoxydammoniak auf d-Galaktose und l-Arabinose*. Bei der Einw. von Zinkoxydammoniak auf Traubenzucker bildet sich Methylimidazol (KNOOP, WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1166; C. 1905. I. 1142). Wird der Rk.-Masse Acetaldehyd zugesetzt, so entsteht Dimethylimidazol (WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3886; C. 1907. I. 100). — Vf. hat nun (vgl. WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 799; C. 1907. I. 1107) zwei Zuckerarten anderer Konfiguration, *d-Galaktose* und *l-Arabinose*, in dieser Hinsicht untersucht und festgestellt, daß beide mit einer Lsg. von ZnO in NH₃ bei 6-wöchiger Einw. gleichfalls *Methylimidazol* liefern. — Pikrolonat, C₄H₆N₂·C₁₀H₈O₈N₄. Nadeln aus A.; F. 287—288,5° unter Zers. — Pikrat, C₄H₆N₂·C₆H₃O₇N₃; Prismen aus Ä.; F. 161—162°. — Chloroplatinat, (C₄H₆N₂)₂·H₂PtCl₆, gelbrote Nadeln; F. 206°; wl. in k. W.; l. in h. W. — Chloraurat, C₄H₆N₂·HAuCl₄, gelbe Nadeln; F. 200°. — *Di-benzoyldiaminoäthylen*, C₁₇H₁₆O₂N₂, aus Methylimidazol beim Behandeln mit Benzoylchlorid und NaOH; Nadeln; F. 142°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1890—92. 11/5. [15/4.] Kyoto. Med.-chem. Ind. d. Univ.)

STELZNER.

Arthur Rosenheim und Richard Levy, *Über wasserfreie Rhodanwasserstoff-säure*. (Vorläufige Mitteilung.) Den Vf. ist es gelungen, wirklich reinen wasserfreien Rhodanwasserstoff — die kondensierte Fl. von KLASON (Journ. f. prakt. Ch. [2] 35. 403; C. 87. 653) besteht aus einem Gemisch von H₂S, SO₂, CS₂ und HCN mit bis zu 40—50% HSCN — zu erhalten, indem sie nach Möglichkeit Wärme — auch Reaktionswärme — sowie Feuchtigkeit vermieden. Zur Darst. mischt man in einem Fraktionierkolben von ca. 200 cem Inhalt ungefähr 20 g durch Schmelzen entwässertes u. gepulvertes Kaliumrhodanid mit etwa gleich viel P₂O₅, setzt an das Destillationsrohr des Kolbens kurz ohne Kühler eine kleine, in einem DEWARSchen Gefäß mit Kältemischung gekühlte Vorlage (Gaswaschflasche) an, verschließt den Hals des Kolbens mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, durch dessen eine Bohrung ein mit konz. H₂SO₄ beschickter Hahntrichter, durch dessen zweite eine Glascapillare führt, verbindet letztere mit einem H-Apparat, kühlt den Fraktionierkolben mit Eis, füllt die ganze Vorrichtung mit H u. evakuiert unter stetigem Nachströmen des H an der Saugpumpe bis auf ca. 40—60 mm. Läßt man dann unter fortgesetztem Schütteln des Kolbens tropfenweise H₂SO₄ einfließen, so entweichen farblose Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einer weißen Krystallmasse kondensieren und als solche reine 100%ige HSCN vorstellen. Die im Destillationsrohr sich verdichtenden Dämpfe färben sich allmählich gelb u. dann rot, u. die Reaktionsmasse im Kolben nimmt durch Zersetzungsprodd. der HSCN tiefgelbe Farbe an.

Der krystallisierte Rhodanwasserstoff ist bei 0° im geschlossenen Gefäß mehrere Stunden haltbar, schmilzt darüber (schätzungsweise bei ca. 5°) schnell unter allmählicher Gelbfärbung, die gelbliche Schmelze wird bei gewöhnlicher, rascher bei höherer Temperatur, im geschlossenen Gefäß innerhalb 10—15 Minuten tiefrot und erstarrt dann plötzlich unter starker Wärmeentwicklung zu feinen gelben Krystallnadeln. Die wasserfreie S. ist in W. von 0° fast ohne Zers. in jedem Verhältnis löslich, mit W. von gewöhnlicher Temp. scheiden sich schnell die Polymerisationsprodd. ab; die S. ist auch sl. in A. u. Ä., hat im frischen Zustand scharf ätzenden Geruch, beim Stehen an der Luft tritt Blausäuregeruch auf; sie wirkt auf die Haut stark ätzend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2166—69. 11/5. [30/4.] Berlin N. Wissensch.-Chem. Lab.)

BLOCH.

Richard Burian, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Diazoaminverbindungen der Purinbasen*. Diazobenzolsulfosäureadenin. Die Rk. zwischen Adenin und *Diazokörpern* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 696; C. 1904. I. 1560) verläuft bei

Ggw. von überschüssigem Alkali mehr oder minder unvollständig; arbeitet man ohne Alkaliüberschuß, so erhält man sowohl aus natürlichem wie von synthetischem Adenin das Kuppelungsprod. in ganz befriedigender Ausbeute. Auch die fertige Verb. ist alkaliempfindlich. Ein quantitatives Verf. zur Darst. des *Diazobenzolsulfosäurediamins* besteht im folgenden. 5 g Adenin (1 Mol.) werden in 74 ccm n. NaOH (2 Mol.) gel. u. 6,8 g Diazobenzolsulfosäure (1 Mol.) in 50 ccm W. aufgeschwemmt. Beide Fl. werden bis zur beginnenden Eisbildung abgekühlt, dann die alkal. Adeninlg. portionenweise unter fortdauernder Kühlung und kräftigem Umschütteln in die Diazokörperaufschwemmung eingetragen. Die Fl. färbt sich hierbei anfangs bräunlich gelb, dann intensiv rot. Schließlich fügt man 36,5 ccm n. H_2SO_4 hinzu. Zur Abscheidung der entstandenen Verb. gießt man die halbgefrorene Fl. in ca. 75 ccm gekühlter 20%iger H_2SO_4 ; das Prod. fällt in dichten, braungelben Flocken aus, die abzentrifugiert und abgesaugt werden. Zur Reinigung des Rohprod. wird es noch feucht in ein sehr stark abgekühltes Gemenge von 50 ccm konz. H_2SO_4 u. 18 ccm W. gel. und die tiefrote, grünlich fluoreszierende Lsg. in ca. 200 ccm k. W. gegossen. Die Verb. fällt mikrokrystallinisch mit hellgelber Farbe aus; das abgesaugte Prod. wird mit 80%igem A., absol. A. und Ä. gewaschen. Ausbeute ca. 50% der Theorie. — Hellgelbe, mkr. Nadeln, bei 200° Zers. (ohne zu schmelzen) unter Aufschäumen und hellbrauner Verfärbung. In A. Ä. unl.; in k. W. wl.; in sd. W. löst es sich unter teilweiser Zers. Sl. (unter Zers.) in Alkalien, auch in gesättigtem Barytwasser; die Farbe der alkal. Lsg. ist rötlich gelb mit grünlich-gelber Fluorescenz. Das Ag-Salz der Verb. ist unl. in NH_3 . Zus. $C_{11}H_9N_2SO_3$. — Viel weniger als NaOH eignet sich Sodalsg. zur Ausführung der Diazok. mit Adenin. — In Übereinstimmung mit früheren Angaben fand Vf., daß *Caffein*, *Theobromin*, auch wenn man nach dem oben angegebenen quantitativen Verf. arbeitet, nicht, das *Theophyllin* hingegen wohl, mit der Diazobenzolsulfosäure reagiert. 8 g Theophyllinnatrium werden in 40 ccm W. + 40 ccm n. NaOH gel. und 7,2 g Diazobenzolsulfosäure in 40 ccm W. aufgeschwemmt. Man verfährt, wie beim Adenin beschrieben, u. fügt zum Schluß zu dem tiefroten Gemisch 40 ccm n. H_2SO_4 hinzu. Beim Eingießen der Farbstofflg. in 50 ccm ca. 30% H_2SO_4 fällt das Kuppelungsprod. krystallinisch aus; wird zur Reinigung in einem Gemenge von 33 ccm konz. H_2SO_4 und 12 ccm W. gel. u. durch Eintropfen der Lsg. in 130 ccm W. wieder ausgefällt. Ausbeute 6,4 g. — Durch diese Resultate wird aufs neue bewiesen, daß die Fähigkeit der Diazok. zwar dem 1,3-, nicht aber dem 3,7-Dimethylxanthin und auch nicht dem 1,3,7-Trimethylxanthin zukommt: es muß das N-Atom 7 des Purindoppelringes sein, an das sich der Diazokörperrest anlagert. — Die *Nucleinsäure* lieferte, entsprechend früheren Angaben, auch bei Vermeidung jedes Alkaliüberschusses, keine Verb. mit der Diazobenzolsulfosäure; das Guanin u. das Adenin stehen demnach wohl durch Vermittlung des N-Atomes 7 mit dem Reste der Nucleinsäure in Verb. Die von STEUDEL vorgebrachten Einwände gegen die diesbezüglichen Befunde des Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 429; C. 1906. II. 1068) sind hinfällig. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 425—37. 29/5. [28/3.]) RONA.

Richard Burian, *Pyrimidinderivate aus Purinbasen*. Bei der Verfolgung der Frage, ob die Pyrimidinderivate, die aus den Nucleinsäuren durch meist sehr eingreifende Prozeduren gewonnen werden, nicht vielleicht von der Zers. der Purinbasen herstemmen, konnte Vf. zeigen, daß bei mehrstündigem Kochen von Adenin-, resp. Guanin-Kohlehydratgemengen mit 30—40%ig. H_2SO_4 unter weitgehender Zers. der angewandten Purinbasen tatsächlich Pyrimidinderivate entstehen, die mit dem Cytosin die allergrößte Ähnlichkeit besitzen, mit ihm aber nicht identisch sind. Vielmehr dürfte, nach der Zus. und dem Verhalten der betreffenden Substanzen zu urteilen (cf. Original), die aus dem Adenin sich bildende Verb. als *6-Aminopyrimidin*

(Isocytosin), das aus dem Guanin sich bildende als *2-Amino-6-oxypyrimidin* anzusprechen sein. Ob man Pentosen, Hexosen, Di- oder Polysaccharide als reduzierenden Zusatz verwendet, ist für das Endergebnis irrelevant. — Neben den cytosinähnlichen Pyrimidinderivaten bilden sich bei dieser Aufspaltung kleine Quantitäten uracilartiger Verb. Bei der Zers. von Guanidin handelt es sich wohl um *Uracil* selbst, bei der von Adenin vielleicht um das *6-Oxypyrimidin*. — Zur Abscheidung der Pyrimidinderivate aus den Purinbasenzersetzungsfl. wurde die tiefdunkel gefärbte Lsg. durch einen großen Überschuß stark ammoniakalischer Silbernitratlg. von den Resten der Purinbasen befreit, das silberhaltige Filtrat unter Kühlung mit HNO_3 neutralisiert. Im Momente der erreichten Neutralisation bildet sich plötzlich ein neuer Ag-Nd. Dieser wird bei Ggw. von etwas H_2SO_4 mit H_2S zerlegt, das Filtrat mit Phosphorwolframsäure zersetzt. Die hierbei entstehende reichliche Fällung enthält den cytosinähnlichen, das Filtrat den uracilartigen Körper; das erstere wurde mit Baryt zerlegt; zu dem Filtrat hingegen nach Entfernung der Phosphorwolframsäure wieder mit ein wenig NH_3 „neutralisierte“ Ag-Lsg. hinzugefügt und der geringe Nd. mit H_2S zers. — Das aus Adenin (6 g synthetisches Adenin) durch 12-stdg. Kochen mit 6 g Traubenzucker und 300 ccm H_2SO_4 von 40 Gew.-% auf der oben skizzierten Weise gewonnene *Pikrat* (0,7 g) bildet hellgelbe Nadeln. F. (bei mittlerer Geschwindigkeit des Erhitzens) 235–240° unter Zers.; bei 215° beginnendes Erweichen. Zus. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$. Es handelt sich wohl um das Pikrat des *6-Aminopyrimidins*. — Zus. des *Chlorplatinats*: $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3)_2 \text{H}_2\text{PtCl}_6$. — Aus dem Guanin durch die Einw. des Zuckerschwefelsäuregemisches (z. B. 3 g Guanin, 4,5 g Traubenzucker, 60 ccm W., 30 ccm konz. H_2SO_4) gewonnenes *Pikrat*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$, bestehend aus hellgelben Nadeln, schmilzt (rasch erhitzt) bei ca. 265° unter Zers. — Die Doppelverb. des *Chlorhydrats* und des *Chlorplatinats* hat die Zus. $2(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}) + (\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Die freie Base (wohl *Isocytosin*) krystallisiert in Nadeln und ohne Krystallwasser. Es wurde etwa der 7. Teil des zerstörten Guanins als Isocytosin wiedergefunden. Der N des zerstörten, aber nicht als Isocytosin wiedergefundenen Guanins war in der Zersetzungsfl. vollständig in Form von NH_3 - und Humin-N zugegen. — Die wichtige Frage, ob das bei der Zers. der Nucleinsäuren auftretende Cytosin ein primäres oder ein von den Purinbasen abstammendes sekundäres Spaltungsprod. darstellt, beantwortet Vf. dahin (über nähere Einzelheiten cf. Original), daß diese nach den vorliegenden Befunden zurzeit unentschieden ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 438–56. 29/5. [28/3.])

RONA.

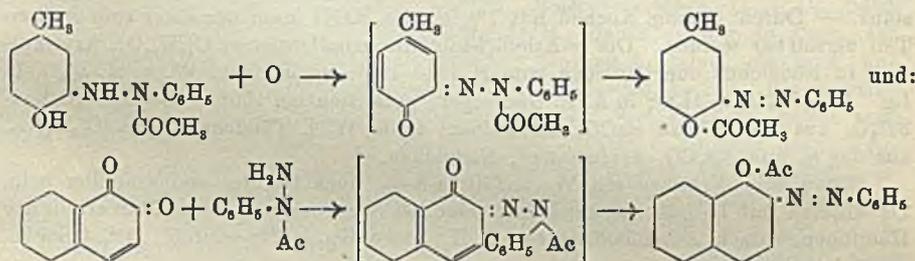
A. Haller u. A. Guyot, Über eine Erweiterung der Friedel-Craftsschen Reaktion.

Die tertiären aromatischen Amine und selbst einige sekundäre, wie Diphenylamin, sind befähigt, sich im Sinne der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. mit einer großen Anzahl organischer Moleküle in Ggw. von AlCl_3 zu kondensieren. Man löst das fein pulverisierte AlCl_3 in der 3–4-fachen Gewichtsmenge des event. zuvor mit CS_2 , Ä. etc. verd. Amins, trägt die organische Verb., mit der das Amin kondensiert werden soll, ein, beendet die Rk. durch Erhitzen auf dem Wasserbade, zers. das Reaktionsprod. durch Eis, macht die M. stark alkal., hebt das aufschwimmende Öl ab und entfernt den Aminüberschuß durch Wasserdampfdest. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man Prodd. von mehr oder weniger weit vorgeschrittener Kondensation deren Konstitution noch nicht sichergestellt ist. Die Ausbeuten sind im allgemeinen sehr hoch. Über die Kondensation der Oxalester mit den tertiären Aminen siehe folgendes Ref.)

Aus *Indigotin* u. Dimethylanilin erhielten Vff. orangegelbe Blättchen von der Zus. $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{ON}_4$, F. 272°, denen vermutlich die Konstitution I. zukommt. — *Benzil* u. Dimethylanilin kondensieren sich zu einem *Körper*, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{ON}_2$, blaßgelbe Nadeln,

die Vermutung von GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1095; C. 1905. I. 1235), die von MC PHERSON aus β -Naphthochinon u. *asymm.* Benzoylphenylhydrazin dargestellte Substanz sei trotz dieser Bildungsweise kein N-Benzozat, sondern der isomere O-Ester des β -Benzolazo- α -naphthols (entsteht auch aus β -Benzolazo- α -naphthol durch Benzoylierung in k. Pyridin; dünne, gelblichbräunliche Blättchen oder dunkelrubinrote Prismen vom F. 189–191°), der durch die Reduzierbarkeit zur entsprechenden Hydrazoverb. und durch sein Verhalten bei der reduktiven Spaltung als O-Ester charakterisiert werden konnte. — Bei der Acetylierung des β -Benzolazo- α -naphthols entsteht immer das Acetat vom F. 121°; andererseits entsteht dieses glatt auch aus *asymm.* Acetylphenylhydrazin und β -Naphthochinon. Auch diese Verb. erwies sich als O-Ester.

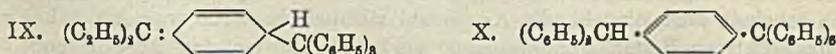
Man hat also die beiden charakteristischen Rkk.:



Die primären, chinoiden (eingeklammerten) Reaktionsprodd. werden, falls sie überhaupt existenzfähig sind, sehr labile Körper darstellen; die sich vermutlich freiwillig in die isomeren Benzolderivate umlagern werden; vielleicht machen die analogen Verb. der p-Reihe von WILLSTÄTTER und VERAGUTH dieselbe Umwandlung durch. — Der Vf. diskutiert die Ursache dieser Umlagerung acylierter o- und p-Chinonphenylhydrazone u. kommt zum Schluß: wenn System VII. sofort in VIII.



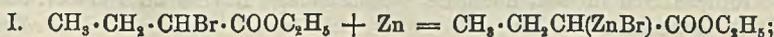
übergeht, so würde es allen Erfahrungen auf dem Gebiet der Tautomerie u. Deamotropie widersprechen, annehmen zu wollen, daß die Stammsubstanzen, die H-Verb., in der chinoiden Form beständig seien, und Vf. ist auch zur Überzeugung gekommen, daß alle Oxyazokörper der drei Reihen samt ihren Äthern und Estern echte Benzol- u. Azoderivate sind. — Auf Grund dieser Darlegungen hält Vf. die Formel des *Triphenylmethyls* von JACOBSON (IX.) für wenig wahrscheinlich, da sich ein Dihydro-

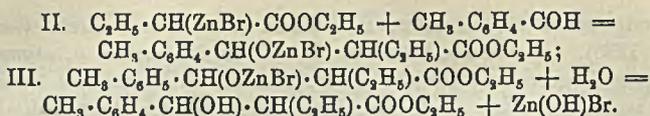


benzol mit einem derartig gebundenen H-Atom (IX.) sofort in das stabile System X. umlagern sollte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2154–59. 11/5. [16/4.] Greifswald. Chem. Inst.)

BLOCH.

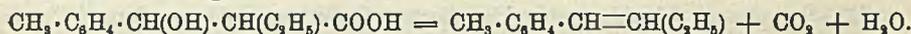
I. Mazurewitsch, Über die Einwirkung eines Gemisches von α -Brombuttersäureester und p-Toluyaldehyd auf Zink. Die Arbeit ist ein weiteres Glied der nach REFORMATSKIS Methode (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 22. 44) unternommenen Synthesen. Die Rk. verläuft nach folgenden Gleichungen:



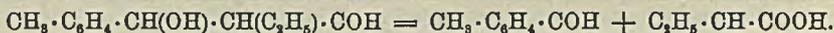


Die Rk. verläuft energischer, wenn das Zn durch S. gereinigt und der Aldehyd nicht frisch destilliert ist. Sorgfältiges Kühlen während der Rk. erhöht die Ausbeute auf 92—93%. Die durch Verseifung aus dem Ester darstellbare α -Äthyl- β -tolyläthylenmilchsäure ist der α -Dimethyl- β -tolyläthylenmilchsäure isomer, welche vor kurzem von REFORMATSKI und ZELTNER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 103; C. 1906. II. 316) erhalten worden ist. Eine Vergleichung beider SS. schien dem Vf. von Interesse. Der α -Äthyl- β -tolyläthylenmilchsäureester, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_3$, hat den $K_{p_{28}}$. 190,5—191°; D_4^{18} . vac. 1,04243; $n_D^{18} = 1,50159$; farblose, dickflüssige Substanz. — Durch 10-stdg. Kochen mit 7% ig. wss. KOH kann der Ester zum größten Teil verseifbar werden. Die α -Äthyl- β -tolyläthylenmilchsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$, krystallisiert in Nadelchen oder Prismen vom F. 134—135°; sie ist in h. W. u. A. ll., l. in Lg. $\text{KC}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$; in A. ll. Nadelchen; zers. sich bei 150°. — $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus der S. und BaCO_3 darstellbar; in h. W. l. Täfelchen. — $\text{AgC}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$, aus der S. und Ag_2CO_3 darzustellen, Nadelchen.

Schon beim Erhitzen mit W. zerfällt die S., noch leichter und schneller beim Destillieren mit 10% ig. Schwefelsäure oder bei der trockenen Dest. Man erhält der Hauptmenge nach Äthyltolyläthylen, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$, vom $K_{p_{74}}$. 218—218,5°, D^{25} . 0,88926, nach der Gleichung:



Der KW-stoff ist eine leichtbewegliche Fl., welche in der Kältemischung etwas dickflüssiger wird; er addiert leicht Brom unter B. des Dibromids, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Br}_2$. — Außer der Hauptrk. bei der Zers. der S. findet noch eine Nebenrk. nach der Gleichung statt:



Die nach diesem Schema sich umsetzenden MM. sind sehr gering. Der Aldehyd geht leicht in die *p*-Toluylsäure über, welche leicht unter den Reaktionsprodd. konstatiert werden kann. Die Buttersäure macht sich durch ihren charakteristischen Geruch bemerkbar. (Journ. Russ.-Chem. Ges. 39. 183—95. 2/6. 1907. [17/11. 1906.] Kiew. Univ.-Lab.)

LUTZ.

E. Kremers, *Phytochemische Mitteilungen*. 65. Eine Beobachtung an amerikanischem Wurmseedöl. Bei der Unters. verschiedener Muster amerikan. Wurmseedöls stellte sich heraus, daß dieses Öl eine niedrige VZ. (3,6—14,5) besitzt; wurden die Muster acetyliert, so zeigten sie eine ziemlich hohe Acetylzahl (246—259), doch scheinen sich, obwohl die Acetylzahl ziemlich konstant war und daher wohl zu quantitativen Bestat. herangezogen werden kann, bei der Acetylierung doch andere Vorgänge als bloße Veresterung abzuspielen. Bemerkenswert ist, daß, als sowohl unverseiftes als auch verseiftes, sowie über wasserfreiem CuSO_4 getrocknetes Öl der Fraktionierung unterworfen wurde, jedesmal bei Erreichung der Siedetemperatur heftige Zers. eintrat; das Öl scheint also nach dem Ergebnis der Acetylierung beträchtliche Mengen eines sehr unbeständigen Alkohols oder anderer O-haltiger Verb. zu enthalten, die leicht W. abspalten.

Wurmseedöl nimmt in essigsaurer Lsg. in der Kälte Brom auf; gibt man Äthylnitrit zu einer Eisessiglsg. des Öles, so tritt Grünfärbung auf, die auf Zusatz eines Tropfens HCl in blau übergeht. (Pharmaceut. Review 25. 155—57. Mai. Lab. von EDW. KREMERS.)

HELLE.

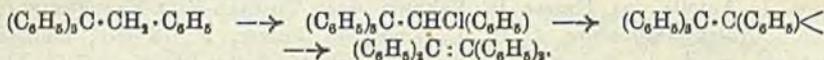
A. Tschirch und H. Schulz, *Über den zur Herstellung des Resinatweins benutzten Harzbalsam von Pinus halepensis*. Das zur vorliegenden Unters. benutzte Harz besaß die Konsistenz eines dicken Honigs, enthielt hellgelbe Klumpen von mikrokristallinischer Struktur und war l. in A., Ä., Aceton, Holzgeist, Bzl., Chlf., Toluol, CS₂, Eg., CCl₄, Pyridin, zu 90% l. in PAe.; SZ. direkt 125,9, indirekt 131,75, VZ. k. 145,31, h. 154,14. Der äth. Lsg. des Harzes wurde durch 1%ig. Ammoniumcarbonatlg. amorphe *Halepopininsäure*, C₂₁H₃₂O₃, weißes, unter dem Einfluß von Luft und Licht gelb und klebrig werdendes Pulver, F. 72°, in einer Menge von ca. 5% entzogen. Die S. ist einbasisch und bildet ein in A. l. Bleisalz; SZ. direkt 171,25, indirekt 178,91, VZ. k. 203,00, h. 216,72. Die durch Ammoniumcarbonat erschöpfte äth. Harzlg. gab an 1%ig. Sodalslg. ein Gemisch von Halepopinol- und Halepopinetolsäure in einer Menge von 59% ab, welches durch alkoh. Bleiacetatslg. getrennt werden konnte. *Halepopinolsäure*, C₁₇H₂₆O₃, unter dem Einfluß von Licht und Luft verschmierende M., daher schwer in Form von weißen Blättchen kristallisierend, F. 148—149°, einbasisch, bildet ein in A. unl. Bleisalz; SZ. direkt 187,32, indirekt 193,11, VZ. k. 232—246, h. 246. Eine kristallisierende Halepopinolsäure vom F. 151—152° und der Zus. C₁₇H₂₆O₃ wurde auch durch Digerieren des Rohharzes mit 70- u. 80%ig. A. und durch Dest. des in PAe. unl. u. l. Anteils des Harzes im Vakuum nach THOMAS-HILL-EASTERFIELD erhalten. *Halepopinitolsäure*, C₁₈H₂₈O₃, amorphes Pulver, F. 78—80°, einbasisch, bildet ein in A. l. Bleisalz; SZ. direkt 188,06, indirekt 188,16—207,48, VZ. k. 207,48—221,39, h. 246,64. — Außer den 3 Harzsäuren enthielt das Harz 21% eines an der Luft verharzenden *äth. Öles*, Kp. 150—152°, D. 0,8971, etwa 0,6% eines in A., Holzgeist, Ä., Essigester, Chlf., PAe. und Aceton l. *Resens* und eine geringe Menge eines amorphen *Bitterstoffs*. (Arch. der Pharm. 245. 156—63. 30/3. u. 7/5. Bern. Pharm. Inst. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

A. Tschitschibabin, *Pentaphenyläthan und Hexaphenyläthan*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 160—63. — C. 1907. I. 724.) LUTZ.

L. H. Cone u. C. S. Robinson, *Über Chlorierungen mit Hilfe von Phosphor-pentachlorid*. Nachdem festgestellt worden war, daß beim Erhitzen von p-Brombenzophenon mit PCl₅ auf 150° das Br teilweise durch Cl ersetzt wird (CONE, LONG, Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 518; C. 1906. I. 1827), haben Vff. ein ähnliches Verhalten bei p,p'-Dibrombenzophenon u. p-Brombenzoesäure ermittelt. Dagegen liefert Di-p-bromphenylmethan die Verb. C₆H₄Br·CHCl·C₆H₄Br. — In gleicher Weise wirkt PCl₅ direkt chlorierend auf Diphenylmethan, Triphenylmethan und andere phenylierte KW-stoffe. — *p,p'-Dibrombenzophenon*, C₁₅H₈OBr₂, mit 2 Mol. PCl₅ 5 Stunden auf 150° erhitzt, liefert ein Gemisch von Br- u. Cl-Keton. — Weit weniger Br wurde in der *p-Brombenzoesäure* gegen Cl ausgetauscht. — Wenn man die Rk. bei tieferer Temperatur in Bzl. vor sich gehen ließ, lieferte Benzophenon in 3 Stunden *Benzophenondichlorid* mit hoher Ausbeute, während unter diesen Bedingungen in p-Brombenzophenon kaum Cl eintrat. Unter Benutzung der bereits vorliegenden Erfahrung, daß man durch PCl₅ in der Seitenkette chlorieren u. andererseits durch Erhitzen der Phenoläther mit PCl₅, bezw. PBr₅ auch in den Benzolring Halogene einführen kann, haben Vff. vielmehr auch die direkte Chlorierbarkeit höher phenylierter KW-stoffe durch PCl₅ nachgewiesen. — *Diphenylmethylchlorid*, (C₆H₅)₂·CH·Cl, entsteht neben PCl₅, HCl u. etwas *Benzophenondichlorid* aus Diphenylmethan beim 5-stünd. Erhitzen mit PCl₅ auf 170°. Das Diphenylmethylchlorid wurde mittels K-Acetat in *Diphenylmethylacetat* und dieses mit alkoh. KOH in *Benzhydrol* übergeführt, und zwar mit sehr guter Ausbeute. Ferner lieferte das Diphenylmethylchlorid mit Na in Bzl. *Tetraphenyläthan*. — Beim Erwärmen von

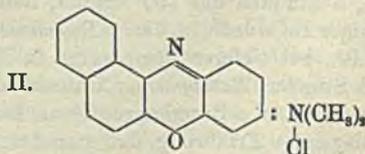
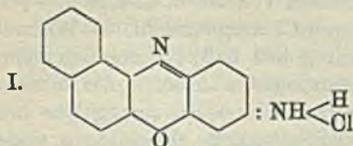
Diphenylmethan mit PCl_5 in Bzl. wird die anfangs äußerst lebhaft Rk. schnell sehr träge u. läßt sich nicht zu Ende führen. — *p,p'*-Dibromdiphenylmethylchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2\text{CH}\cdot\text{Cl}$, entstand durch 3-stünd. Erhitzen von *p,p'*-Dibromdiphenylmethan mit PCl_5 auf 150° . Krystalle aus PAe.; F. 92° . — Triphenylmethylchlorid bildet sich durch 2-stünd. Erhitzen von Triphenylmethan und PCl_5 auf 160° oder durch 5-stünd. Erwärmen in einer Lösung von PCl_5 . — Monochlor-1,1,1-triphenyläthan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})_3$. Durch 2-stünd. Erhitzen von 1,1,1-Triphenyläthan und PCl_5 auf 190 bis 200° erhalten; Krystalle vom F. 118° . — Monochlor-1,1,1-triphenylpropan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$. Durch kurzes Erhitzen von 1,1,1-Triphenylpropan mit PCl_5 auf 190 bis 200° dargestellt. Öl; Kp_{47} . 240° . — *asymm.* Tetraphenyläthan u. PCl_5 reagieren erst bei 170 – 180° , und zwar unter B. von Tetraphenyläthylen, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$. Krystalle; F. 221° . Diese hohe Rk.-Temperatur deutet auf eine erhebliche Stabilität der *asymm.* Gruppierung der Phenylgruppen hin. Noch beständiger ist das *symm.* Tetraphenyläthan: selbst bei 3-stünd. Erhitzen mit PCl_5 auf 190° blieb es größtenteils unverändert. — Aus diesem Verhalten ziehen Vf. den Schluß, daß sich bei der B. von Tetraphenyläthylen aus *asymm.* Tetraphenyläthan zunächst ein Chlorderivat bildet, das dann unter HCl -Abspaltung Tetraphenyläthylen liefert; letzteres lagert sich jedoch alsbald zu *symm.* Tetraphenyläthylen um:



Triphenylmethylchlorid entstand durch 2-stünd. Erhitzen von Pentaphenyläthan u. PCl_5 auf 170° oder durch 2-stünd. Erwärmen in Bzl. — Diese auch sonst schon beobachtete leicht Zersetzbarkeit des Pentaphenyläthans deutet darauf hin, daß sich das Hexaphenyläthan als ein instabiler KW-stoff erweisen dürfte, was für die Frage, ob (festes) Triphenylmethyl die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ hat oder nicht (vgl. hierzu GOMBERG, S. 57) von Wichtigkeit wäre. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2160–66. 11/5. [15/4.] An Arbor. Mich. U. S. A.)

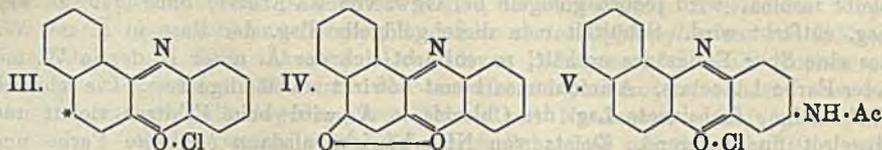
STELZNER.

F. Kehrman, Über Azoxoniumverbindungen. V. Mitteilung: Über die Azoxoniumverbindungen, welche sich von β -Naphthochinon ableiten (gemeinsam mit H. de Gottrau u. G. Leemann). Zur Gruppe dieser Azoxoniumverb. gehören u. a. die nach MELDOLA benannten blauen basischen Farbstoffe, die in der Industrie als „Echtblau für Baumwolle“, „Baumwollblau“ etc. bekannt sind. — Einfachstes Glied dieser Klasse ist ein aus Chinondichlorimid und β -Naphthol gewonnener roter Farbstoff (NIETZKI, OTTO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1744; C. 88. 971), dem sein Entdecker die parachinoide Formel I. (Meldolablau wäre dann das entsprechende Dimethylderivat II.) gegeben hat. Vf. glauben jedoch, daß der Farbstoff I. eine

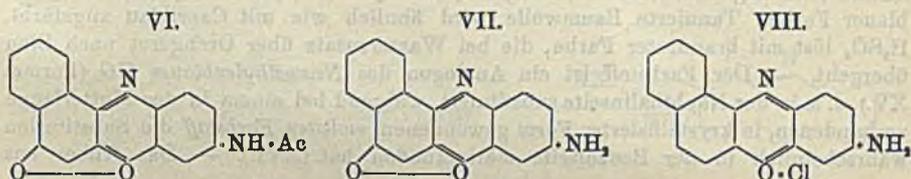


Aminogruppe enthält, weil er sich entazotieren läßt und dabei Salze des Naphtho-phenazoniums (III.) liefert, die jedoch sehr leicht bei * im Naphthalinkern oxydiert werden und sich daher kaum isolieren lassen. Das Oxydationsprod. ist das Phenonaphthazon (IV.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 354; C. 95. I. 784). — Ebenso verhalten sich die fuchsinroten Salze des Acetylderivats von I., die durch Reduktion, Acetylierung und Oxydation des Leukoacetylderivats (V.) darstellbar sind. Diese sehr unbeständigen Salze werden durch den O der Luft oder durch FeCl_3 leicht

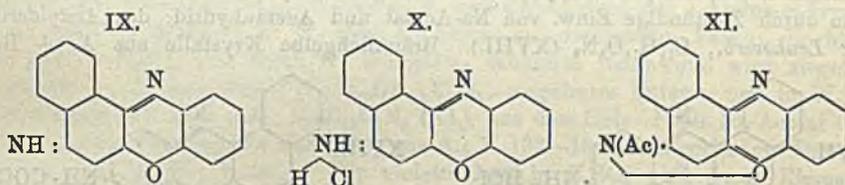
weiter oxydiert unter B. von *Acetaminophenonaphthazon* (VI.). Durch Abspaltung des Acetyls entsteht hieraus das bekannte *Aminophenonaphthazon* (VII.), welches



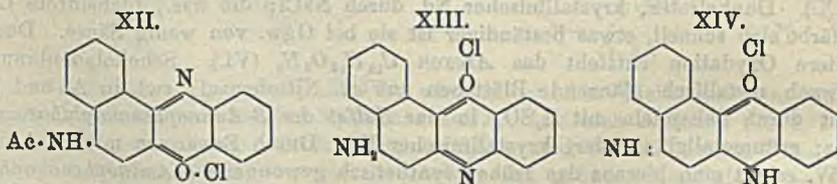
auch direkt aus I. sich bildet durch Kochen der verd., mit HCl angesäuerten Lsg. in W. unter Luftzutritt. Wegen dieses Verhaltens dürfte dem Farbstoff I. die orthochinoide Formel VIII. zukommen. — Ein durch *Kondensation von 4-Amino-*



β -naphthochinon mit *o*-Aminophenolchlorhydrat gewonnenes Isomeres von I., eine citronengelbe, ausgesprochene Base, die in W. ll., orangerote Salze bildet, läßt sich auf keine Weise diazotieren. Ferner ist auffallend, daß das Acetylderivat orange gelb, nicht hellgelb, gefärbt ist und fuchsinrote Salze bildet, so daß, gegen die Regel, die *Acetylierung* eine Vertiefung der Farbe bewirken müßte. Vf. ist deshalb der Ansicht, daß Stammkörper und Acetylderivat verschiedene Konstitution haben: die hellgelbe Base und ihre Salze sind Parachinonimidderivate (IX. und X.), während in dem freien Acetylderivat das innere Anhydrid der Oxoniumform (XI.) und in seinen Salzen Azoxoniumsalze (XII.) vorliegen. —



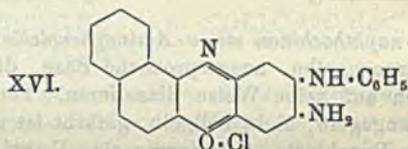
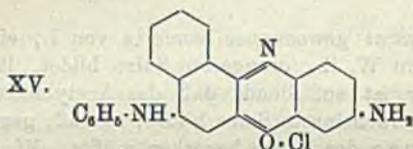
Für die Frage, ob wirkliche Azoxoniumkörper von kaliähnlichem, stark basischem Charakter existieren, ist es wichtig, daß dem Vf. die *Darst. amidierter Azoxoniumsalze* gelungen ist, welche die Aminogruppen in *p*-Stellung zum O, nicht zum Ring-N enthalten. In diesen Körpern (XIII. und XIV.) erscheint stets, ob parachinoid



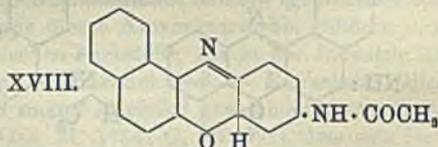
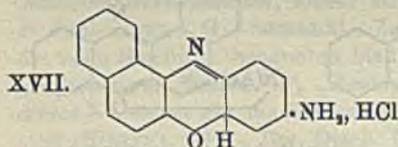
oder orthochinoid geschrieben, der vierwertige basische Oxoniumsauerstoff. Diese Chloride werden durch W. garnicht, die Acetate nur wenig hydrolysiert.

Experimenteller Teil. A. Das Chlorid des *Nietzki-Ottoschen Farbstoffs* (I) wurde aus β -Naphthol und Chinondichlorimid in A. als hellchokoladenfarbenes,

krystallinisches Pulver im reinen Zustande erhalten, das sich in W. vollkommen klar löst (0,1 g in ca. 50 ccm k. W.). Ä, mit dieser fuchsinroten Lsg. geschüttelt, bleibt farblos, wird jedoch goldgelb bei Ggw. von Na-Acetat, ohne daß die wss. Lsg. entfärbt wird. Schüttelt man diese goldgelbe Lsg. der Base in Ä. mit W., das eine Spur Essigsäure enthält, so entfärbt sich der Ä. unter B. des in W. mit roter Farbe l. Acetats. Ammoniumcarbonat bewirkt vollständige Zers. Die schwach HCl-haltige, fuchsinrote Lsg. des Chlorids in A. wird beim Erhitzen violett und ziegelrot fluoreszierend. Zusatz von NH_3 bewirkt alsdann eosinrote Farbe und gelbrote Fluorescenz. Auf Zusatz von W. fällt das bereits synthetisch erhaltene *3-Aminophenonaphthazoxon* (VII.) aus. — *3-Amino-6-anilinonaphthophenazoxoniumchlorid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{Cl}$. Aus dem Chlorid von I. und Anilin bei 24-stündigem Luftzutritt. Metallgrüne Blättchen aus A. + Methylalkohol; l. in sd. W. mit grünblauer Farbe. Tannierte Baumwolle wird ähnlich wie mit Capriblau angefärbt. H_2SO_4 löst mit braunroter Farbe, die bei Wasserzusatz über Orangerot nach Blau übergeht. — Der Farbstoff ist ein Analogon des *Neumethylenblaues GG* (Formel XV.), d. h. in der Naphthalinseite substituiert, während bei einem in der Mutterlange vorhandenen, in krystallisierter Form gewonnenen, *violetten Farbstoff* die Substitution wahrscheinlich in der Benzolseite stattgefunden hat (XVI.). — Das früher aus



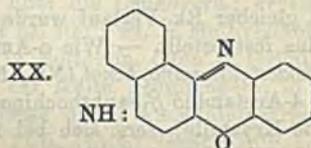
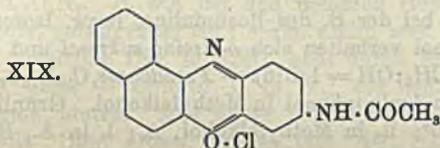
Oxynaphthochinon und o-Aminophenol dargestellte *Phenonaphthazoxon* erhält man auch über die schnell sich verändernde Oxoniumverb. durch Diazotieren des NETZKI-OTROSCHEN Farbstoffs I. F. 190—191°. — *Chlorhydrat der Leukoverb.* (XVII.). Aus I. durch Behandeln mit SnCl_4 + HCl. Hellgelbe Krystalle. — Aus diesem erhält man durch 24-stündige Einw. von Na-Acetat und Acetanhydrid: das *Acetylderivat der Leukoverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (XVIII.). Bräunlichgelbe Krystalle aus A. + Bzl.;



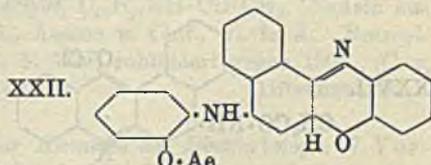
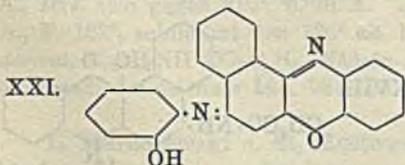
F. ca. 210° unter Zers. Die gelbe Lsg. fluoresciert stark grünlich. — Durch Oxydation mit FeCl_3 in A. gelangt man von dieser acetylierten Leukoverb. über ein violettes *Chinhydratsalz* zu dem unbeständigen *Salz des 3-Acetaminophenazoxoniums* (XIX.). Dunkelroter, krystallinischer Nd. durch NaCl; die wss., fuchsinrote Lsg. entfärbt sich schnell, etwas beständiger ist sie bei Ggw. von wenig Säure. Durch weitere Oxydation entsteht das *Azoxon* $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (VI.). Schokoladenbraune, schwach metallisch glänzende Blättchen aus sd. Nitrobenzol; swl. in A. und W. Geht durch Behandeln mit H_2SO_4 in das *Sulfat der 3-Aminophenonaphthazoxons* über; grünmetallglänzender, krystallinischer Nd. Durch Erwärmen mit Na-Acetat in W. erhält man hieraus das früher synthetisch gewonnene *3-Aminophenonaphthazoxon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$; mkr., braune Blättchen, die beim Reiben grünen Metallglanz annehmen.

Die *Kondensation von 4-Amino-1,2-naphthochinon mit o-Aminophenol* in 80%ig. Essigsäure ist schon früher studiert worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 355; C. 95. I. 784) Dem in dunkelbraunen Blättchen krystallisierenden Prod. gab man die

Konstitutionsformel XX. Da jedoch Vf. aus 4-Amino-1,2-naphthochinon und dem Chlorhydrat des o-Aminophenols einen Körper erhielt, dem Formel XX zukommt, das aber ganz andere Eigenschaften besitzt, so wurde der s. Z. erhaltene Körper von neuem untersucht und festgestellt, daß er ein *o*-Oxyphenylderivat von XX. ist, dem die Formel XXI. zukommt. Der Körper liefert nach 2-stünd. Kochen mit 80%ig. Essigsäure mit W. einen Nd. von Phenonaphthazonon, während der wss. Auszug des mit HCl eingedampften Filtrats mit Na-Acetat: o-Aminophenol abscheidet. — *Reduktionsprod. von XXI.* durch Behandeln mit SnCl₂ in HCl; gelbe Krystalle. — *Acetylderivat* C₂₄H₁₈O₈N₂ (XXII.). Durch Behandeln von XXI. mit Na-Acetat und Acetanhydrid; citronengelbe Krystallkrusten aus sd. Bzl.; unl. in W., wl. in Bzl. und A.; die Lsg. ist goldgelb und fluoresciert grün. — *Base* C₁₆H₁₀ON₂ (XX.) aus dem Chlorhydrat; strohgelbe Nadelchen aus sd. Bzl.; F. 215°,

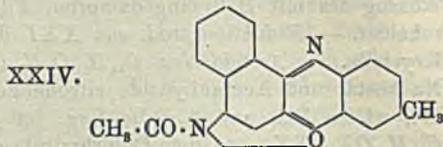
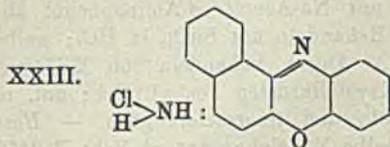


bei 210° tritt Dunkelfärbung ein; die Lsg. in Bzl. ist goldgelb mit grüner Fluorescenz. — Chlorhydrat aus 4-Amino-1,2-naphthochinon u. o-Aminophenolchlorhydrat in A. Braunrotes Krystallpulver; l. in W. ohne Hydrolyse. Die wss. Lsg. gibt an A. nichts ab; erst auf Zusatz von Na-Acetat löst sich ein Teil der entstandenen Base im Ä. mit gelber Farbe. — Nitrat, C₁₆H₁₁O₄N₃, gezackte, dunkelbraune, metallgrünlänzende Nadeln; wl. in W. — Chloroplatinat, (C₁₆H₁₁ON₂)₂PtCl₆, braunrotes Krystallpulver; unl. in W. — Bichromat, (C₁₆H₁₁ON₂)₂Cr₂O₇, hellrotes, krystallinisches Pulver; unl. in W. — Es gelingt nicht, die Base in schwachsaurer Lsg. zu diazotieren. Die dunkelrote Lsg. in H₂SO₄ wird durch Zusatz von Wasser orangegelb. Tannierte Baumwolle wird rostbraun angefärbt. — *Chlorhydrat*, C₁₇H₁₃ON₂Cl·H₂O (XXIII.), aus 4-Amino-1,2-naphthochinon u. dem Chlorhydrat des o-Amino-m-kresols in A. Rote Krystalle; l. in W. ohne Hydrolyse mit orangeroter Farbe; die blaurote Lsg. in H₂SO₄ wird durch W. orangerot; tannierte Baumwolle wird ziegelrot angefärbt. — Chloroplatinat, (C₁₇H₁₃ON₂)₂PtCl₆, ziegelrotes Pulver; unl. in W. — *Acetylderivat von Base XX.*, C₁₈H₁₅O₂N₂ (XI.), aus dem Chlorid mit Na-Acetat und Acetanhydrid. Orangegelbe Nadelchen aus A.; F. 193—194° nach vorheriger Dunkelfärbung; unl. in W.; l. in A. Die violette Lsg. in H₂SO₄ wird durch Eiszusatz ponceaurot. — Nitrat, C₁₈H₁₃O₅N₃, braunrote Nadeln mit grünem Metallglanz. —

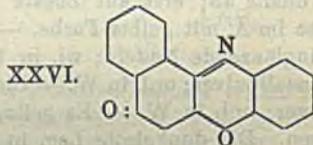
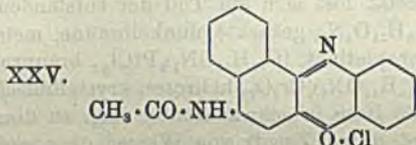


Das *Acetylderivat*, C₁₉H₁₄O₂N₂ (XXIV.) wird in gleicher Weise aus dem Chlorhydrat dargestellt; orangegelbe Nadelchen aus A.; zers. sich zwischen 170 u. 180°; unl. in W.; l. in A.; die grünblaue Lsg. in H₂SO₄ wird durch Eiszusatz fuchsinrot. — Nitrat, C₁₉H₁₅O₅N₃·H₂O, braunrote Nadeln mit grünem Metallglanz. — Den Salzen kommt Formel XXV. zu. — *Phenonaphthazonon* (XXVI.). Durch 2-stünd. Erhitzen auf 165° des Chlorhydrats vom Phenonaphthazonim XX. mit Eg. und rauchender HCl im Robr. Goldgelbe Nadeln aus Bzl. + Methylalkohol; F. 191°. Der Körper ist identisch mit dem früher aus o-Aminophenol u. 4-Oxy-1,2-naphthochinon dargestellten.

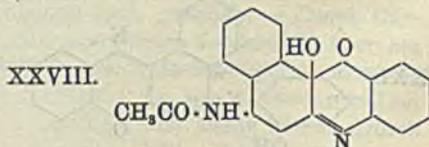
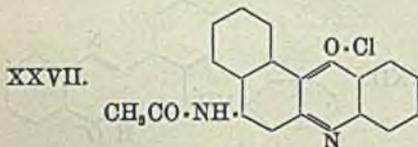
Während durch Kondensation von 4-Amino-1,2-naphthochinon mit o-Aminophenolchlorhydrat der Körper X. entsteht, verläuft die *Kondensation des Acetylderivats des 4-Amino-β-naphthochinons mit o-Aminophenolchlorhydrat* unter B. eines neuen Azoxoniumsalzes XXVII, bezw., bei Abwesenheit von S., der zugehörigen Pseudobase XXVIII. Durch Abspaltung der Acetylgruppen erhält man ein neues Isomeres, Formel XIII, das vierte bekannte des NIETZKI-ORTOSCHEN Farbstoffs. —



Ein gleicher Rk.-Verlauf wurde früher bei der B. des Rosindulins, bezw. Isorosindulins festgestellt. — Wie o-Aminophenol verhalten sich o-Amino-m-kresol und das Monoacetyldiaminophenol, ($\text{NH}_2:\text{NH}\cdot\text{COCH}_3:\text{OH} = 1:3:6$). — Pseudobase, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$, aus 4-Acetamino-β-naphthochinon und o-Aminophenol in Methylalkohol. Grünlichgelbe Krystalle; zers. sich bei 160–170°; ll. in Methylalkohol, A.; l. in Ä., Bzl.; unl. in W.; die violette Farbe der Lsg. in H_2SO_4 geht durch Eiszusatz über Braun in Grünlichgelb über. Verd. Mineralsäuren führen in ziegelrote Oxoniumsalze über, die durch W. zum Teil hydrolysiert werden. — $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ aus der Pseudobase und HCl oder aus 4-Acetamino-β-naphthochinon und o-Aminophenolchlorhydrat in

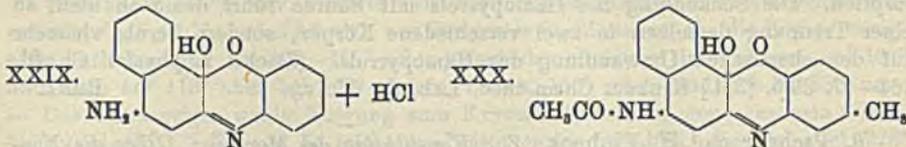


Methylalkohol. Ziegelrote Kryställchen; l. in W. orangegelb, etwas grünstichig; beim Sieden der Lsg. scheidet sich die Pseudobase ab. — Beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren tritt Spaltung ein in Acetaminochinon und o-Aminophenol. Die Verseifung muß deshalb über die Leukoverb. vorgenommen werden. — Methylat der Pseudobase XIII, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$. Durch Behandeln der Pseudobase, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$, mit $\text{SnCl}_4 + \text{HCl}$ u. nachherige Oxydation durch den O der Luft. Schwefelgelbe Nadelchen aus sd. Methylalkohol; F. 170° unter Zers.; das Methylat, sowie die nicht aus Methylalkohol umkrystallisierte Base l. sich in H_2SO_4 mit trübfuchsinroter Farbe, die bei Eiszusatz durch Blutrot in Orangegelb übergeht. — Chlorid;



schwarzviolette Kryställchen; l. in w. W. ohne merkliche Hydrolyse. Die Lsg. ist in der Wärme blutrot, kalt braungelb; Ammoniumcarbonat bewirkt völlige Ausscheidung der Base, während Ä. aus der mit Na-Acetat versetzten Lsg. nur wenig mit gelber Farbe aufnimmt. — Chloroplatinat, $(\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ON}_2)_2\text{PtCl}_6$, violette, konzentrisch gruppierte Nadelbüschel. — Aus der blutroten Lsg. des Chlorids in w. W. erhält man beim Verdunsten neben violetten auch gelbe Krystalle. Letztere hält Vf., unter Vorbehalt weiterer Verss., für das Chlorhydrat der Pseudobase von der Formel XXIX., während die violetten Krystalle der Oxoniumform entsprechen. — Pseudobase, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ (Formel wahrscheinlich XXX.), aus 4-Acetamino-β-naphtho-

chinon und o-Amino-m-kresol in Methylalkohol; kanariengelbe Nadelchen; zersetzt sich, ohne zu schm., zwischen 170—180°. Die blauviolette Lsg. in H_2SO_4 geht auf Eiszusatz durch Rot in Gelb über. Ll. in verd. Mineralsäuren mit orangeroter Farbe unter B. der Oxoniumsalze, die beim Behandeln mit reinem Wasser partiell



hydrolysiert werden. — *Pseudobase des 2-Methyl-9-aminoisonaphthophenazoniums*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. B. wie bei den niederen Homologen über die Leukoverb.; krystallinischer, zeisiggrüner Nd.; schm. nicht, zers. sich bei ca. 100°; wl. in Methylalkohol; die violettrote Lsg. in H_2SO_4 geht durch Eiszusatz in Rotbraun, dann in Grünlichgelb über. — Chlorid, ll. in W.; die Lsg. ist in der Kälte grünlichgelb, in der Wärme blutrot. Aus dieser Lsg. wird die Pseudobase durch Ammoniumcarbonat gefällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2071—89. 11/5. [15/4.] Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

Henri Leroux, *Über das α -Dekahydronaphthylketon und das α -Dekahydronaphthylamin*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 46; C. 1905. II. 486.) α -Dekahydronaphthylketon, $C_{10}H_{16}O$, durch Oxydation des α -Dekahydronaphthols mittels CrO_3 und Reinigung des Rohprod. über die Disulfitverb. oder das Oxim, farblose, prismatische Tafeln aus PAc., F. 32°, wl. in W., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, Geruch stark ausgeprägt mentholartig. Die Disulfitverb. ist nur in Ggw. von überschüssiger, konz. Natriumdisulfitlg. beständig. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}ON_2$, weiße Nadeln, F. gegen 230°, swl. in Ä., Bzl. u. Chlf. *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{23}N_2$, wegen seiner Unbeständigkeit nicht in krystallinischer Form zu erhalten. *Oxim*, $C_{10}H_{17}ON$, Krystalle aus A., F. 165°, sublimiert von 100° ab in langen, farblosen Nadeln, ll. in Ä. u. Bzl., weniger in A., spaltet beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 augenblicklich reines Keton ab.

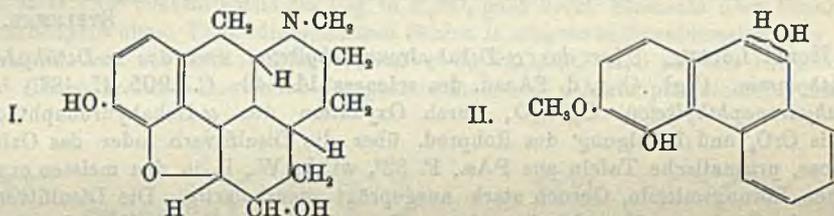
α -Dekahydronaphthylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$, durch Reduktion des Oxims mittels Na und A., farblose, unangenehm riechende Fl., Kp_{14} . 96—97°, zieht begierig CO_2 an. $C_{10}H_{19}N \cdot HCl$, weiße Nadeln aus Aceton, verwandeln sich mit der Zeit in prismatische Krystalle, F. gegen 190° unter Zers., ll. in W., wl. in A., fast unl. in Ä. Pt-Salz, Nadeln aus sd. A. Pikrat, $C_{10}H_{19}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, prismatische Krystalle aus A., zers. sich gegen 210°, ll. in A. *Acetylderivat*, $C_{10}H_{17}NH \cdot CO \cdot CH_3$, Nadeln aus A., F. 182°, sublimiert von 125° ab, ll. in A., Aceton u. Chlf., wl. in Ä. *Benzoylderivat*, $C_{10}H_{17}NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 195°, sublimiert gegen 150°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 981—83. [6/5.*])

DÜSTERBEHN.

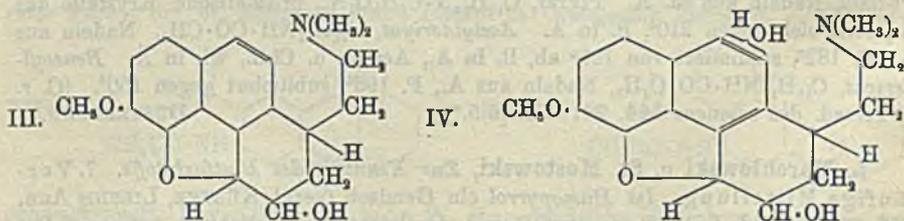
L. Marchlewski u. St. Mostowski, *Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs*. 7. Vorläufige Mitteilung. Ist *Hämopyrrol* ein Gemisch (vergl. KÜSTER, LIEBIGS Ann. 346. 9; C. 1906. I. 1830), das auf Grund der leichteren Löslichkeit des einen Bestandteils in Säuren getrennt werden kann, so müßte derjenige Anteil, der mit Benzoldiazoniumchlorid das bei 233° schmelzende Chlorhydrat liefert, jedenfalls in einer der Fraktionen in unveränderter Menge vorhanden und durch die Diazork. nachzuweisen sein. Die Verss. zeigten nun, daß die Menge des entstehenden Farbstoffes eine Funktion der Säurewkg. ist: die Menge des Körpers, der das genannte Chlorhydrat liefert, ist umso geringer, je energischer die Behandlung des Rohdestillats mit Säuren war. Bei entsprechender durchgehender Wrkg. der Säure kann die Menge desselben nahezu auf Null heruntergedrückt werden. — Die sauren

Fractionen gaben in allen Fällen mit Benzoldiazoniumchlorid dieselbe Substanz, deren Reinsolierung jedoch bis jetzt noch nicht gelang. Sie kristallisiert (wahrscheinlich in Form eines Chlorhydrates) in gefärbten Nadeln, wl. in k. A., ll. in A. F. ca. bei 30°. Die Lsgg. sind orange gefärbt; verursachen nur eine Endabsorption. Die Behandlung des Hämopyrrols mit Säuren führt demnach nicht zu einer Trennung desselben in zwei verschiedene Körper, sondern beruht vielmehr auf der chemischen Umwandlung des Hämopyrrols. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 464—67. 29/5. [3/4.] Krakau. Chem.-med. Lab. der Univ.)
RONA.

B. Pschorr und H. Einbeck, *Zur Konstitution des Morphins. Über die Konstitution des Oxymethylmorphimethins*. Gegen die von PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4382; C. 1903. I. 337) aufgestellte „Pyridinformel des Morphins“ (I.) haben KNORR u. HÖRLEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3252; C. 1906. II. 1335; vergl. auch S. 161) einige Einwände geltend gemacht, die sich auf folgendes experimentelles Material stützen: Wird das *Kodein* mit CrO_3 oxydiert, so findet die neu eintretende OH-Gruppe an der Brücke des Phenanthrens ihren Platz, denn beim Abbau des *Oxykodeins* erhält man ein 9- (oder 10-) *Oxymethylmorphol* (II.); ferner besitzt das bei



der *Einw. von Alkali auf Oxykodeinjodmethylat* unter Aufspaltung des hydrierten N-haltigen Ringes sich bildende *Oxymethylmorphimethin* nach KNORR u. SCHNEIDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1414; C. 1906. I. 1663) den Charakter eines zweiwertigen Alkohols und ist unl. in Alkalien. Hiernach sollte die Brücke des Phenanthrenkerns nicht nur im *Kodein*, sondern auch im *Methylmorphimethin* (III.) dihydriert sein und an dieser Brücke in den *Morphiumalkaloiden* nicht das N-Atom, sondern die C-Kette des Seitenringes angefügt sein. — Demgegenüber haben die Verss. der Vff. ergeben, daß das *Oxymethylmorphimethin* sich gegen die Carbonylreagenzien wie ein Keton verhält, also hierbei als Tautomeres des Enols (IV.)



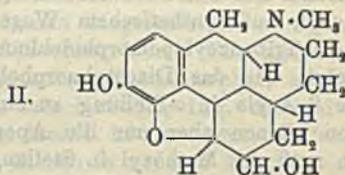
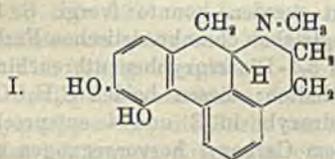
reagiert (vgl. auch KNORR u. HÖRLEIN, S. 161). Die im *Oxykodein* dihydrierte Brücke des Phenanthrens ist mithin im *Oxymethylmorphimethin* ungesättigt, u. der Stickstoff, nicht aber die Kohlenstoffkette des Seitenringes, haftet sowohl im *Oxykodein*, wie auch in den *Morphiumalkaloiden* an dieser Brücke, denn die ungesättigte Gruppe $\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:CH}\cdot$ bezw. der Komplex $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot$ tritt erst mit der Ablösung des Stickstoffs vom Phenanthrenkern auf, und das *Oxymethylmorphimethin* gleicht in seinen übrigen Rkk. so sehr dem α -*Methylmorphimethin*, daß eine gleiche Struktur dieser beiden Verbb. sicher anzunehmen ist. — Die Unlöslichkeit des ersteren Körpers

in Alkalien erklärt sich daraus, daß unter dem Einfluß des hydrierten Benzolkerns der aromatische Charakter des mittleren Kerns so weit verringert wird, daß das an der Brücke haftende Hydroxyl sich bezüglich der Fähigkeit zur Salzbildung wie in den tertiären Alkoholen und nicht wie in den Phenolen verhält.

Das zu 70–80% der Theorie erhaltene *Semicarbazon des Oxymethylmorphimethins*, $C_{16}H_{26}O_4N_4$, scheidet sich aus Essigester in Blättchen ab, die Krystallessigester enthalten und bei 106–107° schm., nach dem Erhitzen im Vakuum auf 100° und dann auf 118° aber bei 140° sintern, bei ca. 155° schm. und sich bei 230° zers. — Das *Oxim* zeigte wenig Neigung zum Krystallisieren, dagegen war sein *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{25}O_4N_2Cl$, aus A. leicht in Blättchen zu erhalten, die sich bei 279° (Korr.) zers. — Analoge Derivate aus Oxykocodein, α - oder β -Methylmorphimethin darzustellen, gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1908–83. 11/5. [29/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

Robert Paschorr, *Konstitution des Apomorphins. Ein Beitrag zur Konstitutionsfrage des Morphins*. Das *Kodein*, $C_{18}H_{31}O_3N$, ist der Methyläther des *Morphins*, $C_{17}H_{19}O_3N$, von welchem sich andererseits das *Thebain*, $C_{19}H_{21}O_3N$, in der Weise unterscheidet, daß es 2 additionelle H-Atome weniger und an Stelle der beiden OH-Gruppen 2 Methoxyle enthält. Durch HCl wird Morphin in das um 1 Mol. H_2O ärmere *Apomorphin*, $C_{17}H_{17}O_3N$, umgewandelt, während aus dem Thebain hierbei — je nach der Konzentration der S. — entweder das sekundäre *Thebenin* oder das tertiäre *Morphothebain* hervorgeht, die beide die Formel $C_{19}H_{21}O_3N$ haben. Das Apomorphin enthält nach PSCHORR, JÄCKEL und FECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4379; C. 1903. I. 337) im Gegensatz zum Morphin zwei Phenolhydroxyle; da im Morphin nur ein Hydroxyl von aromatischem Charakter nachweisbar ist, muß zur B. des Apomorphins das indifferente O-Atom herangezogen worden sein; in letzterer Base ist der Stickstoff wie im Morphin tertiär u. ringförmig gebunden, dagegen hat die Abspaltung von H_2O zur Verminderung der Hydrierungsstufe geführt. Für das Apomorphin ergibt sich so die Formel I. Zugunsten der „*Pyridin-formel des Morphins*“ (II.) sind bereits in der voranstehend referierten Abhandlung

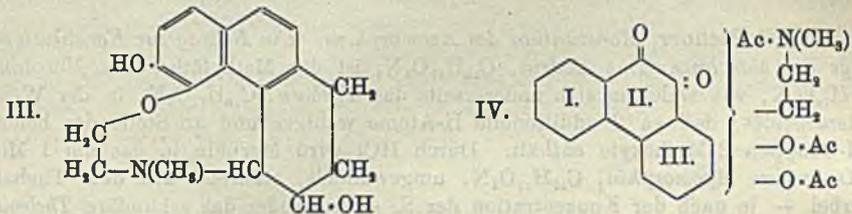


einige neue Stützpunkte erwähnt, und auch das in den vier folgenden Ref. enthaltene experimentelle Material spricht dafür, daß diese Formel die richtige ist. Der von KNOBB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3503; C. 1904. II. 1320) gegen diese Auffassung und als Stütze seiner *Oxazin*formel (III.) geltend gemachte Einwand, daß bei der Annahme eines O-freien, N-haltigen Ringes im Morphin und Thebain die Hydraminbildung bei der Spaltung des α -Methylmorphimethins unerklärt bleiben würde, läßt sich durch den Hinweis entkräften, daß beim Abbau des *Thebainons*, welches gar kein indifferentes O-Atom enthält, ein ganz analoger Zerfall eintritt, so daß man gezwungen ist, bei beiden Alkaloiden eine Abtrennung der Seitenkette unter Lösung einer C,C-Bindung vorauszusetzen. — Der Beweis, daß im Morphin die beiden OH-Gruppen in den Stellungen 3 und 6 des Phenanthrenkerns stehen, während das indifferente O-Atom durch je eine Valenz der C-Atome in 4 und 5 gebunden wird, darf auf Grund neuerer Arbeiten von KNOBB, VONGERICHTEN, FREUND und dem Vf. als erbracht gelten, dagegen waren die Haftstellen der



N-haltigen Seitenkette noch unsicher. Durch die Aufklärung des tautomeren Charakters des *Oxymethylmorphimethins* (vgl. das voranstehende Ref.) ist jetzt jedoch erwiesen, daß der N mit einem der beiden Brückenkohlenstoffatome (9 oder 10) des Phenanthrenkerns in Verbindung steht, u. aus den Ergebnissen der 4 folgenden Arbeiten hat sich nun auch mit ziemlicher Sicherheit der Ort feststellen lassen, an welchem das C-Atom der Seitenkette in den Phenanthrenring eingreift.

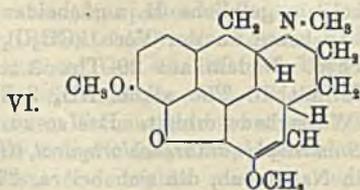
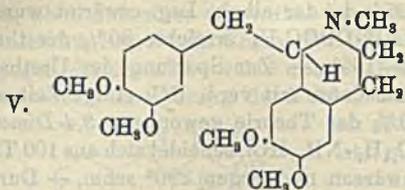
I. Konstitution des Apomorphins. Diese Base ist das einfachste unter den Umwandlungsprod. der Morphinbasen, die das N-Atom noch ringförmig gebunden enthalten und bei der Aufspaltung des Seitenringes in rein aromatische Verb. übergehen. Bei der *Benzoylierung* nimmt sie 3 Acylgruppen auf, von welchen zwei sich mit den beiden Hydroxylen vereinigen, während das dritte unter Aufspaltung des Seitenringes an das N-Atom tritt. Bei der Oxydation mit CrO₃ entsteht aus der Benzoylverb. das *Tribenzoylapomorphinchinon* (IV.), das noch sämt-



liche Substituenten des Ausgangsmaterials enthält. Hierdurch ist eine Substitution an dem chinoid gewordenen mistleren Kern II. ausgeschlossen; da auch der Benzolkern I., der dem aromatischen Teil des Morphins entspricht, nicht in Betracht kommt, muß der Komplex $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{Ac}$ in den Kern III. eingegriffen haben. — Bei dem bereits früher durchgeführten Abbau des Apomorphins hatte sich nun eine *Dimethoxyphenanthrencarbonsäure* ergeben, deren COOH-Gruppe jetzt nach der Rk. von CURTIUS gegen NH₃ und weiterhin dann gegen OH und OCH₃ ausgetauscht wurde; hierbei resultierte das *3,4,8-Trimethoxyphenanthren*, das Vf. schon früher aus dem Pseudothebaol gewonnen hatte und dessen Konstitution nuncmehr auch auf synthetischem Wege festgelegt werden konnte (vergl. S. 157). — Da das Tribenzoylapomorphinchinon noch die gleichen charakteristischen Farbenrkk. zeigt, wie das Diacetylmorpholchinon (= 3,4-Diacetoxyphenanthrenchinon), muß es 2 Acyle in o-Stellung zu einander enthalten; diesen beiden C₆H₅CO-O-Gruppen können aber nur die Apomorphinhydroxyle in 3 und 4 entsprechen; folglich muß das Methoxyl in Stellung 8 aus dem Carboxyl hervorgegangen sein; da dieses wiederum dem Komplex $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot$ entspricht, so muß die Kohlenstoffkette des Seitenringes im Apomorphin an das C-Atom 8 des Phenanthrenkerns gebunden sein. — Aus der Gesamtheit der beobachteten Tatsachen ergibt sich dann noch der weitere Schluß, daß das N-Atom der Seitenkette und auch die beiden additionellen H-Atome an der Brücke des Phenanthrenkerns haften.

H. Zur Konstitution des Morphins. Die Übertragung der so gewonnenen Apomorphinformel auf das Morphin ist nicht ohne weiteres möglich, da die Einw. der HCl auf das Thebain, wie oben erwähnt, zu zwei isomeren Basen führt, deren Abbau dann auch zwei isomere Trimethoxyphenanthrencarbonsäuren liefert, so daß entweder bei der Entstehung des Thebenins oder aber des Morphothebains eine Verschiebung der im gemeinschaftlichen Ausgangspunkt, dem *Thebain*, vorhandenen Substituenten eingetreten sein muß. Wohl sicher hat diese Verschiebung das Hydroxyl, bzw. Methoxyl des Benzolkerns III. betroffen, denn daß die Kohlenstoffkette des Seitenringes ihre Haftstelle gewechselt haben sollte, ist speziell im Hinblick auf die analoge Konstitution des aus dem Opium erhältlichen, zu den Morphin-

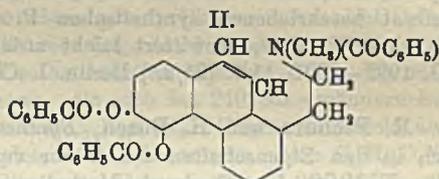
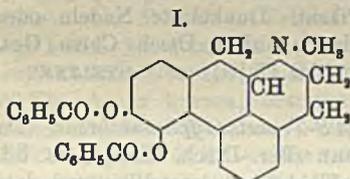
alkaloiden in naher Beziehung stehenden *Laudanosins* (V.) wenig wahrscheinlich.



Hiernach ergibt sich für das Morphin die „Pyridinformel“ (II.) von PSCHORR und für das Thebain die analoge Formel VI. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1984—95. 11/5. [29/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

R. Pschorr und O. Spangenberg, *Oxydation des Tribenzoylapomorphins*. Die *Benzoylierung des Apomorphins* (PSCHORR, JÄCKEL, FECHT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4385; C. 1903. I. 337) führt beim Arbeiten in der Kälte und bei Ggw. von Alkali zu einem noch basischen und noch optisch-aktiven *Dibenzoylderivat*, das ein Jodmethylat bildet und Formel I. besitzt; in der Wärme erhält man dagegen ein inaktives, nicht mehr basisches *Tribenzoylderivat* (II.), das unter Aufspaltung



des N-haltigen Ringes entsteht. Kocht man eine Eg.-Lsg. des letzteren 1 Min. mit konz. wss. CrO_3 -Lsg., so resultiert das bereits im voranstehenden Ref. formulierte *Tribenzoylapomorphinchinon*, $\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{N}$; gelbrote, flache und schmale Stäbchen aus 25 Tln. Essigester; F. 178—179°; l. in 35 Tln. h. Aceton, 50 Tln. A., 10 Tln. Eg. — *Phenylhydrason*, $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{O}_8\text{N}_5$. Ziegelrote Stäbchen oder Blättchen aus ca. 70 Tln. Eg.; F. 235—236°. — Das mit o-Phenylendiamin dargestellte *Asin* $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{N}_5$ krystallisiert in gelblichen Nadelbüscheln; F. 221—222°; l. in 5 Tln. Eg., aber erst in 50 Tln. 85%ig. Essigsäure. — Ähnlich wie beim Diacetylmorphol, spaltet das Tribenzoylapomorphinchinon beim Erwärmen mit NaOC_2H_5 -Lsg. successive die O-Acylgruppen ab; die Farbe der Lsg. schlägt hierbei in ein intensives Carminrot um, das bei kurzem Erwärmen oder längerem Stehen in tiefblau übergeht; die Fl. enthält dann das Na-Salz des *N-Benzoylapomorphinchinons*, $\text{C}_{34}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$; letzteres bildet nach dem Umlösen aus 30 Tln. Eg. u. dann aus 90 Tln. A. rotbraune Prismen, die sich bei ca. 212° dunkel färben und bei 218° schm. — *Phenylhydrason*. Rote Stäbchen aus A.; färbt sich bei 150° dunkel und wird bei 228° fl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1995—98. 11/5. [29/4.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

R. Pschorr, H. Einbeck und O. Spangenberg, *Abbau des Apomorphins zum 3,4,8-Trimethoxyphenanthren*. Das Apomorphin (vgl. die beiden voranst. Referate) wurde nach der Vorschrift von PSCHORR und CARO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3124; C. 1906. II. 1332) methyliert und dann zur *3,4-Dimethoxyphenanthren-8-carbonsäure* abgebaut. Der *Äthylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_4$, dieser S. entstand bei 3-stdg. Kochen mit A. + H_2SO_4 ; gelbe, quadratische Stäbchen aus 8 Tln. A.; F. 81—83°; ll., außer in PAe. — Durch 20-stdg. Erhitzen mit A. + 50%ig. Hydrazinhydratlsg. im Schüttelbade auf 100° lieferte der Ester das *Hydrazid*, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_{14}\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, (Nadeln aus 30 Tln. A.; F. 194—195°), das zur Umwandlung in das *Urethan* in

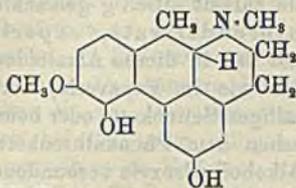
alkoh. Suspension mit Amylnitrit + HCl behandelt und dann behufs Zers. des sich hierbei als gelbliche M. ausscheidenden *Acids* in der alkoh. Lsg. erwärmt wurde. Die Ausbeute an der Verb. $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_{14}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ erreichte 80% der theoretischen. Nadeln aus 20 Tln. A.; F. 164—165°. — Zur Spaltung des Urethans wurde mit 10 Tln. alkoh. NH_3 3 Stdn. und dann mit verd. HCl einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das so zu 80—90% der Theorie gewonnene *3,4-Dimethoxy-8-aminophenanthrenchlorhydrat*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_{14}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, scheidet sich aus 100 Tln. W. in Nadeln ab, die sich bei ca. 275° schwärzen und gegen 290° schm. — Durch Alkalien wird aus dem Salz die *freie Base* in Nadeln gefällt. — Die Entamidierung der letzteren ergibt nur bei Einhaltung der folgenden Versuchsbedingungen eine zufriedenstellende Ausbeute (60—70% der Theorie): Man löst 1 Tl. Chlorhydrat in 100 Tln. 50%ig. Essigsäure, fällt mit 25 Tln. 5fach n. H_2SO_4 das Sulfat möglichst fein verteilt aus, diazotiert mit $\frac{1}{2}$ -n. Nitritlsg., vermischt nach einiger Zeit mit 100 Tln. Eg. und der gleichen Menge wss. schwefliger S., erhitzt bis zu beendeter N-Entwicklung und fällt dann mittels Wasser das *8-Oxy-3,4-dimethoxyphenanthren*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{OH})$, aus; Prismen aus A.; F. 182—183°; geht durch 1-stdg. Erhitzen mit NaOH, CH_3J u. $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ auf 100° in *3,4,8-Trimethoxyphenanthren*, $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{OCH}_3)_3$, über. Ausbeute 65% der Theorie. Das Präparat schm., aus 20 Tln. A. umkrystallisiert, bei 138° und erwies sich auch sonst identisch mit dem in folgendem Referat beschriebenen synthetischen Prod. — Pikrat. Dunkelrote Nadeln oder Stäbchen; F. 129°; verwittert leicht unter Dissoziation. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1998—2001. 11/5. [25/2.*] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

R. Pschorr und H. Busch, *Synthese des 3,4,8-Trimethoxyphenanthrens*. Da sich in den Eigenschaften des früher von PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 183; C. 1900. I. 472) durch Methylieren von *ps*-Thebaol dargestellten und dem aus Apomorphin (vgl. das voranstehende Ref.) gewonnenen Präparat einige kleine Unterschiede gezeigt hatten, wurde die Synthese dieser für die Konstitutionsaufklärung der Morphiumpalkaloide wichtigen Substanz (vgl. S. 156) auf folgendem Wege wiederholt. — Durch Behandeln des *Saligenins*, $(\text{HO})^2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, mit Dimethylsulfat in w. verd. NaOH erzielt man leicht eine Ausbeute von 75% der theoretischen an *Saligeninmethylether*, der dann auf dem schon angegebenen Wege in die *o-Methoxyphenylessigsäure*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, umgewandelt wird. Die gleiche Ausbeute an α -*o-Methoxyphenyl-2-nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure*, $(\text{NO}_2)(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, erzielt man durch 48-stdg. Erhitzen von bei 120° getrocknetem *o-methoxyphenylessigsäuren Na* mit 1,5 Mol. *vic. o-Nitrovanillinmethylether* und der 5fachen Menge Acetanhydrid im Schüttelbade auf 120°. Die S. krystallisiert aus 10 Tln. A. oder 4 Tln. Eg. in derben Prismen vom F. 219—221° und geht durch Reduktion mit Ferrohydroxyd in ammoniakal. Fl. ebenfalls recht glatt in die α -*o-Methoxyphenyl-2-amino-3,4-dimethoxyzimtsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$, über; gelbliche Rhomboeder aus 9 Tln. A., die bei 180° sintern und bei 189—190° schm. — Die Diazotierung dieser S. wurde in n. alkoh. HCl mit Amylnitrit bewirkt und die sich auf Zusatz der 60fachen Menge W. in gelbroten Flocken partiell ausscheidende *Diazoverb.* dann unter Zusatz von Kupferpulver verkocht. Die so gewonnene *3,4,8-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (Blättchen aus 40 Tln. A.; F. 250°) spaltete beim 5-stdg. Erhitzen mit der 20fachen Menge Eg. auf 220—230° CO_2 ab und lieferte das erwartete *3,4,8-Trimethoxyphenanthren*, das aus 20 Tln. Äthyl- oder 50 Tln. Methylalkohol in bei 138° schm. Blättchen krystallisierte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2001—3. 11/5. [25/2.*] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

R. Pschorr u. W. L. Halle, *Zur Konstitution des Morphothebains*. Ebenso wie das Apomorphin (vgl. S. 156), lassen sich auch in das *Morphothebain* 3 Benzoyl-

reste einführen unter B. eines Prod., welches zu einem Chinon oxydiert werden kann, ohne daß einer der vorhandenen Substituenten abgespalten wird (vgl. KNORR u. PSCHORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3153; C. 1905. II. 1439); dies beweist, daß — entgegen der Annahme von FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3234; C. 1905. II. 1444) — eine Anlagerung der Kohlenstoffkette des Seitenringes $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot$



an die Brücke des Phenanthrenkernes unmöglich ist; man wird deshalb dem Morphothebain am besten die dem Apomorphin analoge, nebenstehende Formel beilegen. — Zur Darst. des Tribenzoylmorphothebains kocht man das „neutrale“ Morphothebainchlorhydrat mit der 4-fachen Menge Benzoylchlorid bis zum Aufhören der HCl-Entw., wobei eine fast quantitative Ausbeute erzielt wird;

das aus wenig Chlf. durch Ä. gefällte Prod. schm. bei 184°. — Das hieraus durch Oxydation mit CrO_3 erhaltliche Tribenzoylmorphothebainchinon ließ sich nur in Form eines dicken braunen Öles isolieren, das auch in Lsg. gegen Licht empfindlich war. — Phenylhydrazon, $\text{C}_{45}\text{H}_{85}\text{O}_7\text{N}_3$. Rote Nadeln oder Stäbchen aus 15 Tln. Eg.; F. 227°. — Das durch Erwärmen mit salzsaurem o-Phenylendiamin dargestellte Azin $\text{C}_{45}\text{H}_{83}\text{O}_6\text{N}_3$ krystallisierte aus 70–80 Tln. 80%ig. Essigsäure in dünnen, gelben Prismen vom F. 201°. — Erhitzt man das tribenzoylierte Chinon mit n. NaOC_2H_5 -Lsg. 1 Min. bis zum Sieden, so enthält die rote Lsg. das Na-Salz des N-Benzoylmorphothebainchinons, $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{O}_6\text{N}$. Letzteres selbst scheidet sich aus 50 Tln. Eg. oder 150 Tln. A. in kurzen, braunen Prismen ab, die sich bei 240° zu verändern beginnen und bei 267° schm. — Phenylhydrazon, $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{O}_5\text{N}_3$. Braunrote Nadeln aus 180 Tln. Eg.; F. 271°. — Das mit o-Phenylendiamin gewonnene Azin $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{N}_3$ fällt aus 90 Tln. 80%ig. Essigsäure in hellbraunen Prismen vom F. 274–275° aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2004–6. 11/5. [25/2.*] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Ludwig Knorr u. Heinrich Hörlein, Zur Kenntnis des Morphins. IX. Mitteilung: Über das Isokodeinon und über die Isomerie von Kodein, Isokodein und Pseudokodein. Aus dem Kodein (F. 155°) haben SCHRYVER u. LEES (Journ. Chem. Soc. London 79. 576; C. 1901. I. 1057. 1230) mit PBr_3 ein Bromokodid erhalten, das beim Kochen mit Eg. in Isokodein (F. 144°) überging; dagegen lieferte das nach VONGERICHTEN mittels PCl_5 oder (nach einer neuen Beobachtung von GRIMME) auch mittels PCl_3 aus dem Kodein erhaltliche Chlorokodid bei gleicher Behandlung das bei 180° schm. Pseudokodein (Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4409; C. 1907. I. 352). Um nun die Frage zu entscheiden, ob diese drei Kodeine und die von ihnen derivierenden fünf Methylmorphimethine, von welchen übrigens, wie inzwischen von BUTLER festgestellt wurde, das ϵ -Derivat durch alkoh. Kali nicht in ein Isomeres umzulagern ist (sich in dieser Beziehung mithin anders als das α - und γ -Derivat verhält), struktur- oder stereoisomer sind, haben Vff. das Iso- und Pseudokodein mit CrO_3 oxydiert. Beide ergaben hierbei ein identisches Keton, das von dem Kodeinon aus Kodein (ACH, KNORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3067; C. 1903. II. 952) verschieden ist und deshalb den Namen Isokodeinon erhalten hat. Hieraus, sowie aus der Tatsache, daß beim Abbau des Isokodeinons ein Phenanthrenderivat gewonnen wird, das von der entsprechenden Verb. aus Kodeinon verschieden ist, schließen Vff., daß Iso- und Pseudokodeinon strukturidentisch und nur stereoisomer sind, während Kodein mit der Iso- u. Pseudoverb. strukturisomer ist. — In derselben Weise wie Kodein wurden nunmehr auch Iso- und Pseudokodein in die Chlorverb. umgewandelt und dann (mit Zinkstaub u. A.) reduziert; da hierbei ebenfalls Desoxykodein (Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 376; C. 1907. I. 741) entstand, so muß die Isomerie des Kodeins mit Iso- und Pseudokodein auf

die verschiedene Stellung des bei dieser Rk. entfernten Alkoholhydroxyls zurückgeführt werden, und hieraus ergibt sich dann die weitere Folgerung, daß bei der Umwandlung des Kodeins in die isomeren Basen eine Verschiebung dieser selben OH-Gruppe eintritt. Vermutlich besteht diese Verschiebung in einer Wanderung des Hydroxyls von Stelle 6 nach 7 oder 8 des Phenanthrenkerns; doch machen Vff. besonders darauf aufmerksam, daß die zurzeit alleseitig gemachte Annahme, die Morphinumalkaloide seien Phenanthrenderivate, experimentell noch keineswegs sicher erwiesen ist, und daß in diesen Alkaloiden möglicherweise ein Skelett mit 2 Benzolkernen (ähnlich wie im Papaverin) vorhanden ist, welches sich erst bei der Ablösung der N-haltigen Seitenkette oder beim Übergang der hydrierten Systeme in die rein aromatischen zum Phenanthrenkern zusammenschließt. — Da der mit einer Wanderung des Alkoholhydroxyls verbundene Übergang des Kodeins in Pseudokodein sich schon unter dem Einfluß verd. H_2SO_4 vollzieht, so zeigt sich hierin von neuem die große Säureempfindlichkeit der Morphinumalkaloide, und man wird in Zukunft die beim Apomorphin, Morphothebain und Thebain gewonnenen Resultate nicht mehr ohne weiteres auf Morphin, Kodein und Thebain übertragen dürfen, da die erstgenannten Basen aus den Mutteralkaloiden ebenfalls unter Zuhilfenahme von SS. dargestellt werden. — Das *Isokodeinon* wird durch kochendes Essigsäureanhydrid ebenso wie Kodeinon und Thebain in Methyläthanolamin und einen Phenanthrenkörper verwandelt, jedoch nur zu etwa 20%, während die Hauptmenge in *Triacetylthebain* übergeht. Da die gleiche Umwandlung nicht nur mit dem stereoisomeren Pseudokodein (nach Umwandlung in Isokodeinon), sondern auch mit dem strukturisomeren Kodeinon gelingt, muß bei einer dieser Rkk. ebenso wie oben eine Verschiebung der OH-Gruppe in Stellung 6 eintreten, und zwar wahrscheinlich beim Aufkochen des Kodeinons oder Thebains mit verd. HCl. — Die Ermittlung der *Stellung des Alkoholhydroxyls im Thebain* wird nunmehr zu einer besonders wichtigen Aufgabe, da dieses Hydroxyl bei der Thebenolbildung den Sauerstoff des Furan- (oder ähnlichen) Ringes liefert und aus seiner Stellung voraussichtlich ein Rückschluß auf die Haftstelle des Kohlenstoffatoms der Seitenkette möglich sein wird. — Auch in bezug auf die *Isomerie zwischen Thebain und Morphothebain* erscheint die neue Beziehung zwischen Isokodeinon und Thebain wichtig; die Vff. sind in dieser Richtung bisher jedoch nur so weit vorgeschritten, daß sie aus dem *Isokodeinonjodmethylat* durch Erhitzen mit A. nach dem Verf. von KNOBB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3499; C. 1904. II. 1320) ein *Methyltrioxyphenanthren* erhielten, das in der Form seines Diacetylderivats isoliert, sich als verschieden von der entsprechenden Verb. aus Kodeinon erwies. Das Phenanthrenderivat soll in das zugehörige Trimethoxyphenanthren umgewandelt werden, wobei sich dann herausstellen muß, ob man so zu dem bereits bekannten 3,4,8-Derivat (vergl. auch PSCHORR, S. 156) gelangt oder zu einem Isomeren.

Da das *Stereoisomere des Kodeins* noch nicht bekannt ist, wollen Vff. versuchen, es durch Reduktion des Kodeinons oder durch Methylierung eines der Isomorphine von SCHRYVER u. LEES zu erhalten; aus dem *Chloromorphid* hat OPPÉ inzwischen ein *Isomorphin* gewonnen, das mit den bisher bekannten Basen dieser Art nicht identisch ist und sich bei der Methylierung als zum Pseudokodein gehörig erwies. — Die *Reduktion des Chlorokodids* wird besser als nach dem früheren Verf. (Zinkstaub + HCl) mit Zinkstaub und A. vorgenommen. — Das *Desoxykodein* hat WÄNTIG zu einer *Methinbase* vom F. 164° abgebaut, die sich mittels Essigsäureanhydrid in eine flüchtige Base und einen Phenanthrenkörper spalten ließ.

Die *Oxydation des Iso- und Pseudokodeins* wurde in 25%ig. H_2SO_4 vorgenommen und dabei die CrO_3 -Lsg. so rasch hinzugegeben, daß die Temperatur des Gemisches auf 60° stieg; die neue Base wurde als wl. Chromat isoliert und dann

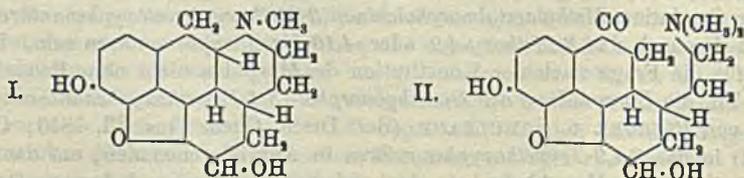
mit NaOH in Freiheit gesetzt. Die Ausbeute an (rohem) *Isokodeinon*, $C_{18}H_{19}O_3N$, betrug hierbei unter Anwendung von Pseudokodein etwa 35% der Theorie, während Isokodein erheblich geringere Mengen eines überdies zunächst öligen Produkts lieferte. Das Keton kristallisiert aus A. in derben Spießeln, die bei 174—175° schm. und sich bei ca. 240° zersetzen; $[\alpha]_D^{16}$ in 99% ig. A. = -25° ; l. in etwa 8 Teilen sd., bezw. 50 Teilen k. A.; die schwach gelbrote Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen rot. — Das *Oxim*, $C_{18}H_{30}O_2N_2$, blieb amorph; ll. in A., verd. SS., Alkalien. — *Semicarbazon*, $C_{18}H_{21}O_3N_4$, Nadeln aus verd. A.; F. ca. 180° unter Gasentw. — Das isomere *Kodeinonsemicarbazon* scheidet sich aus verd. A. in Nadelchen ab, die unter Gasentw. bei 185° fl. werden, dann wieder erstarren und nun erst bei 250° unter völliger Zers. schm. — Gegen HCl ist das Isokodeinon erheblich beständiger als Kodeinon und Thebain, die schon bei kurzem Aufkochen mit der verd. S. in Thebenin übergehen; das Isokodeinon wurde dagegen erst durch längeres Erwärmen im Wasserbade mit konz. HCl in alkalilösliche Phenolbasen verwandelt, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist, unter welchen sich aber das charakteristische „saure“ Chlorhydrat des Morphothebains nicht befand. — Auch gegen Essigsäureanhydrid verhält sich das Isokodeinon wesentlich anders als Kodeinon u. Thebain; während diese bei mehrstündigem Kochen vollständig gespalten werden, waren bei der Isoverb. auch nach 8-stündiger Einw. nur etwa 20% unter B. von *Methyläthanolamin*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$, zerlegt; die Hauptmenge war in das in verd. SS. wl. *Triacetylthebenin*, $C_{34}H_{26}O_6N$ (FREUND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1376; C. 97. II. 314) übergegangen, das aus verd. A. in verfilzten Nadeln kristallisierte und in konzentrierter H_2SO_4 mit tiefvioletter Farbe l. war. — Das *Isokodeinonjodmethylat*, $C_{18}H_{19}O_3N, CH_2J$, scheidet sich bei kurzem Erwärmen der Komponenten in wenig A. quantitativ ab; flache Nadeln, die sich bei ca. 220° zers.; $[\alpha]_D^{16}$ in wss. Lsg. = -12° ; wird von W. bei einigem Kochen nicht zers. und ist auch sonst erheblich beständiger als das isomere Kodeinderivat; von sd. NaOH wird es in eine alkalil. Phenolbase $C_{19}H_{21}O_3N$ verwandelt; mikrokristallinisches Pulver aus A.; Zersetzungspunkt ca. 235°. — Bei 10-stündigem Erhitzen des Isokodeinonjodmethylats mit A. auf 160—170° entstand ein *Methyldioxyphenanthren*, dessen *Diacetylderivat*, $C_{19}H_{16}O_8$, bei ca. 155—156° schm. (vgl. auch das folgende Ref.); die entsprechende Verb. aus Kodeinon wird bei etwa 163°, das Gemisch jedoch schon bei 135° fl. — Die basischen Spaltprodd. des Isokodeinonjodmethylats gingen zwischen 70 und 150° über; aus den bei 120° sd. Anteilen des Gemisches wurde der *Dimethylaminoäthyläther*, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, in Form seines charakteristischen Aurats isoliert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2032—39. 11/5. [29/4.] Jena. Chem. Inst. der Univ.).

STELZNER.

Ludwig Knorr u. Heinrich Hörlein, *Zur Kenntnis des Morphins*. X. Mitteilung: *3,4-Dimethoxy-9-aminophenanthren* aus *3,4-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure*. Das bei 202° schm. *Methyldiacetoxyphenanthren*, das von PSCHORR und KULTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3137; C. 1906. II. 1335) aus einem *Dichlormethylmorphimethin*, von KNORR u. SCHNEIDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1414; C. 1906. I. 1663) dagegen beim Abbau des *Oxykodeins* gewonnen worden ist, liefert bei der Oxydation *Methylacetylmorpholchinon* (*3-Methoxy-4-acetoxyphenanthrenchinon*) u. muß demnach das *3-Methoxy-4,9-* oder *-4,10-diacetoxyphenanthren* sein. Da diese Verb. für die Frage nach der Konstitution des Morphins nicht ohne Bedeutung ist, haben Vf. die *Umwandlung der Dimethylmorphol-(3,4-Dimethoxyphenanthren-)carbonsäure* von PSCHORR u. SUMULEANU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1810; C. 1900. II. 271) in das *3,4,9-Trimethoxyphenanthren* in Angriff genommen, um dann später die Identität oder Verschiedenheit der auf diesem Wege und der aus Oxykodein zugänglichen Verb. von gleicher Zus. feststellen zu können. — Der *Dimethylmorphol-9-carbonsäureäthylester*, $C_{19}H_{18}O_4$, bildet derbe, bei 80° schm. Kristalle. Durch 6-stdg.

Kochen mit Hydrazinhydrat in A. geht er in das *Hydrazid*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_1\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, über; schlecht ausgebildete, sich fettig anfühlende Kryställchen aus A.; F. 207 bis 208°. — Liefert mit NaNO_2 in Eg. das *Dimethylmorphol-9-carbonsäureazid*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_1\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$; hellgelbe, flimmernde Blättchen; zers. sich bei ca. 85°. — Beim Kochen mit der 10-fachen Menge A. bis zum Aufhören der N-Entw. ergaben sich 80% der theoretischen Menge an dem *Urethan des 9-Aminodimethylmorphols* ($=3,4$ -Dimethoxyphenanthryl-9-carbaminsäureäthylester), $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_1\text{H}_7\cdot\text{NH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$; warzenförmig gruppierte Nadelchen aus A.; F. 145°. — Durch 2-stdg. Kochen mit alkoh. KOH ließ sich das Urethan leicht zum *9-Aminodimethylmorphol*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_1\text{H}_7(\text{NH}_2)$, verseifen; das ein in Ä. l. Öl bildet. — Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$. Nadeln; fast unl. in h. W., etwas leichter in sd. A. — Auch das Sulfat ist wl. — Die Umwandlung desamins in das zugehörige Phenol bot unerwartete experimentelle Schwierigkeiten dar, so daß die Verss. aus Mangel an Material an dieser Stelle abgebrochen werden mußten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2040—42. 11/5. [29/4.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ludwig Knorr u. Heinrich Hörlein, *Zur Kenntnis des Morphins*. XI. Mitteilung. *Notiz über das Oxymethylmorphimethin (Ketodihydromethylmorphimethin)*. Ebenso wie PSCHORR (vgl. S. 154) sind auch Vff. darauf aufmerksam geworden, daß das von KNORR u. SCHNEIDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1414; C. 1906. I. 1663) aus dem Oxykodein gewonnene „*Oxymethylmorphimethin*“ Ketoncharakter besitzt und deshalb besser als *Ketodihydromethylmorphimethin* zu bezeichnen ist. Zunächst hat sich die frühere Angabe, bei der *Acetylierung der Verb.* entstehe ein Diacetylderivat, als irrig erwiesen: der fragliche, am besten durch sein Hydrojodid, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{HJ}$ (biegsame Nadeln aus W.; zers. sich gegen 270°), Hydrobromid, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{HBr}$ (Nadeln, bei langsamer Krystallisation auch quadratische Blättchen aus W.; Zers.-Punkt 280—285°) und Jodmethylat, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{J}$, charakterisierte Körper ist ein *Monoacetylprod.* — Dagegen liefert das *Oxykodein* ein *Diacetylprod.* (Hydrojodid, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{HJ}$: Häufig konzentrisch gruppierte Nadelchen aus W., die sich von etwa 200° ab schwärzen u. bei ca. 230° aufschäumen) und enthält somit, der früheren Annahme entsprechend, 2 Alkoholhydroxyle. — Der bei der Oxydation des Kodeins zu Oxykodein eintretende Sauerstoff ist demnach wohl in dieser Verb., nicht aber mehr im „*Oxymethylmorphimethin*“ als Hydroxyl vorhanden u. erscheint erst bei der Spaltung dieser Base mit Essigsäureanhydrid wieder als Phenolhydroxyl an der Brücke des Phenanthrenkernes. — Das in organischen Solvenzien ll. *Ketodihydromethylmorphimethinoxim* haben Vff. ebensowenig wie PSCHORR kristallisiert erhalten; dagegen beobachteten sie, daß das zugehörige *Jodmethylat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\cdot\text{CH}_2\text{J}$, aus A. in Blättchen ausfällt, die sich von 250° ab bräunen und ca. 270° unter starker Gasentw. zersetzen. — Vff. erwähnen noch, daß die *Hydrojodide der Morphiumbasen* wegen ihrer Schwerlöslichkeit u. leichten Krystallisierbarkeit ziemlich allgemein zur Abscheidung dieser Alkaloide Verwendung finden können. — Das *Hydrojodid des Oxymethylmorphimethins*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HJ}$, scheidet sich aus W. in undeutlichen moosähnlichen Skeletten ab; F. 220°.



Auf Grund des neuen experimentellen Materials lassen Vff. jetzt ihre frühere Annahme, daß im *Kodein* die Seitenkette mittels eines C-Atoms der hydrierten

Brücke des Phenanthrenkerns eingefügt sei, wieder fallen u. sind nunmehr, ebenso wie PSCHORR der Ansicht, daß die Einfügung durch das *N*-Atom dieser Kette vermittelt wird. Sie glauben aber, daß PSCHORRS „*Pyridinformel des Morphins*“ (vgl. S. 154) in der aus Formel I. ersichtlichen Weise zu modifizieren sei, weil das „*Oxymethylmorphimethin*“ die Formel II. hat, in der die Phenanthrenbrücke als aliphatischer Komplex fungiert. Am einfachsten wäre der Übergang des Oxykodeins in dieses Keton jedoch zu verstehen, wenn die schon S. 160 angedeutete, allerdings ebensovienig von Bedenken freie Eventualität sich als richtig erweisen sollte, daß in den Morphinumalkaloiden überhaupt noch kein fertiggebildeter Phenanthrenring vorhanden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2042—48. 11/5. [29/4.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

G. Barger, *Über Mutterkornalkaloide. (Berichtigung.)* Vf. bestätigt nunmehr auf Grund seiner in Gemeinschaft mit F. H. Carr ausgeführten Unterss. (Journ. Chem. Soc. London 91. 337; C. 1907. I. 1435) die Beobachtungen F. KRAFTS (Arch. der Pharm. 244. 336; C. 1906. II. 1571), wonach das *Ergotoxin (Hydroergotin Krafst)*, $C_{85}H_{41}O_6N_5$, das Hydrat des *Ergotins*, $C_{35}H_{19}O_5N_5$, ist und durch ed. Methylalkohol in dieses umgewandelt wird. Vgl. auch Arch. der Pharm. 244. 550; C. 1907. I. 279. (Arch. der Pharm. 245. 235. 7/5.)

DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Wilhelm Lange, *Untersuchung von Samen der Mondbohne, Phaseolus lunatus L.* Vf. führt die Literatur an, die sich mit der Giftigkeit der Mondbohne beschäftigt. Nach GUIGNARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 545; Bull. d. Sciences Pharmacol. 13. 129; C. 1906. II. 1273; 1907. I. 1056) ist die Giftigkeit, wie bei vielen anderen Pflanzen, auf die Ggw. von Blausäure zurückzuführen. Mit der B. derselben haben sich eine ganze Reihe von Forschern beschäftigt. Vf. hat eine Probe von Bohnen, die ein Gemisch von mannigfach gefärbten Bohnen vorstellte, nach dieser Richtung hin untersucht. Die Durchschnittsprobe ergab, nach dem Verf. von DUNSTAN u. HENRY (The agric. ledger 1905. Nr. 2) u. FORDOS u. GELIS (Journ. Pharm. et Chim. [6] 23. 48) einen Gehalt an Blausäure von 0,17% (vgl. auch DAMANN u. BEHRENS, D. Tierärztl. Wochenschr. 1906. Nr. 1 u. 2). Einzelne Sorten der Bohnen zeigten folgenden Blausäuregehalt:

Weiß	Hellbraun	Dunkelbraun	Rot bis blauviolett	schwarz	gesprenkelte
0,12%	0,24%	0,16%	0,19%	0,12%	0,18 u. 0,2%

(Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 25. 478—84. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Em. Bourquelot, *Über den Nachweis des Rohrzuckers und der Glucoside in den Pflanzen mit Hilfe von Invertin und Emulsin.* In den vorliegenden beiden Abhandlungen erläutert Vf. das von ihm ausgearbeitete Verf. zum Nachweis des Rohrzuckers u. der Glucoside, beschreibt die Darst. des Invertins u. Emulsins, die Behandlung der Gewebe u. die Anwendung der beiden Enzyme u. berichtet über die erhaltenen Resultate. Über den Inhalt der beiden Abhandlungen ist bereits aus den C. r. d. l'Acad. des sciences und dem Journ. Pharm. et Chim. a. a. O. (C. 1901. II. 1241; 1902. I. 1072; 1903. II. 1249; 1906. I. 1622) berichtet worden. Vgl. auch die beiden folgenden Arbeiten von VINTILESCO u. DANJOU. (Arch. der Pharm. 245. 164—71. 172—80. 7/5. Paris. Lab. f. galenische Pharm. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. Vintilescu, *Untersuchungen über die Glucoside einiger Pflanzen aus der*

Familie der Oleaceen. (Arch. der Pharm. 245. 180—99. 7/5. — C. 1906. II. 1070; 1907. I. 902.) DÜSTERBEHN.

Em. Danjou, *Anwendung der biochemischen Methode zur Auffindung und Bestimmung des Rohrzuckers und der Glucoside in den Pflanzen der Familie der Caprifoliaceen.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Journ. Pharm. et Chim. siehe C. 1905. II. 499. 1267. 1268. 1503. 1682). Nachzutragen ist folgendes. Unterss. über einige Viburnumarten: Die Blätter von Viburnum Lantana L., Viburnum Opulus L. und Viburnum Tinus L. enthalten sämtlich Rohrzucker, ein durch Emulsin spaltbares Glucosid, ferner Invertin und Emulsin, bezw. ein Amygdalin spaltendes Enzym. Viburnum Lantana u. V. Opulus scheinen ein und dasselbe Glucosid zu enthalten, welches jedoch von dem des V. Tinus verschieden ist. Das Glucosid aus V. Tinus liefert bei der Spaltung *Valeriansäure*; das gleiche scheint auch bei dem Glucosid von V. Lantana der Fall zu sein. — Unterss. über einige Lonicereen: Die Blätter von Symphoricarpos racemosa, Diervilla japonica und Lonicera Periclymenum enthalten sämtlich Rohrzucker, ein durch Emulsin hydrolysierbares, bei der Hydrolyse ein aldehydartiges Spaltungsprod. lieferndes Glucosid, sowie Invertin und mit Ausnahme von Lonicera Periclymenum auch Emulsin. Aus den Blättern der letzteren Art ließ sich ein amorphes, hellgelb gefärbtes, linksdrehendes, in W., A. und Essigester l., durch Emulsin spaltbares Glucosid isolieren. (Arch. der Pharm. 245. 200—10. 7/5. Paris. Lab. für galenische Pharm. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot u. H. Hérissey, *Über ein neues, durch Emulsin hydrolysierbares Glucosid, das Bakankosin, isoliert aus den Samen einer Strychnosart von Madagaskar.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1907. I. 1504.) Nachzutragen ist folgendes: Außer in der l. c. angegebenen Weise kann man das Bakankosin auch durch wiederholtes Auskochen der geschälten, pulverisierten, entfetteten Samen mit der 10fachen Menge Essigester erhalten. Nach WYROUBOW krystallisiert das Bakankosin in hemiedrischen, orthorhombischen Tetraedern, 0,7089 : 1 : 0,9897. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 417—23. 1/5.) DÜSTERBEHN.

W. G. Boorsma, *Über Aloeholz und andere Riechhölzer.* Vf. gibt eine Übersicht der Literatur der sogenannten Aloehölzer und kurze Angaben über die Chemie derselben. Ausführlich wird der anatomische Bau beschrieben. Es finden sich Angaben über Gonystylus Miquelianus T. et B., dessen Güte durch den Grad der Verharzung bestimmt wird. Der riechende Bestandteil ist das mit Wasserdämpfen flüchtige Gonystylol, ein Sesquiterpenalkohol. F. 76—78°. Zus. $C_{15}H_{18}O$. Das Drehungsvermögen beträgt in alkoh. Lsg. $[\alpha]_D^{17} = +30$. Durch Erhitzen mit Ameisensäure entsteht Gonystylen, ein fl. KW-stoff. Zus. $C_{15}H_{14}$ (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 44). Das Drehungsvermögen desselben beträgt in alkoh. Lsg. $[\alpha]_D^{17} = +40$. Gonystylol kann durch PAe. entfernt werden. Der Gehalt des Holzes an Gonystylol beträgt 6%. Durch Ä. und Chlf. lassen sich noch säureartige Körper entfernen, die ebenfalls beim Erhitzen aromatisch riechende Stoffe entwickeln. Gonystylol findet sich nur in verharztem Gonystylusholz. Aloeholz von Aquilaria spec. enthält keine flüchtigen Bestandteile. Bei der Extraktion mit Chlf., Ä., A. wurden ähnliche Produkte wie beim Gonystylusholz erhalten. Wikstroemia Caudolleana Meisn. liefert ebenfalls ein Riechholz, ebenso Excoecaria Agallocha L. Letzteres Riechholz enthält wenige mit Wasserdampf flüchtige Riechstoffe. Durch PAe. wird eine säureartige Substanz gewonnen, die in gereinigtem Zustande bitteren Geschmack zeigte und bei 170° schmolz. Ein weiteres Riechholz ist Dalbergia Cumingiana Benth. Der riechende Bestandteil ist ein farbloses, flüchtiges Öl; flüchtig mit Wasserdämpfen, l. in PAe. Cana-

rium spec. Bestandteile: ein flüchtiges Öl und ein Ä. l. Öl. *Celtis reticulata* Miq. enthält ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, skatolähnlich riechendes Öl. Außerdem finden sich noch Angaben über Coniferenhölzer, über *Alyxia stellata* R. et S. Letzteres Holz enthält ein Wachs, das aus einem bei 76° schm. Alkohol und bei 87° schm. Ester besteht. Das Wachs ist in PAc. l. Das Wachs wird durch einen in dem Holze wuchernden Pilz ausgeschieden. (Bull. d. Départm. de l'Agricult. aux Indes Néerlandaises 7. 1—43. 24/5. Sep. vom Vf.) BRAHM.

F. Strohmmer, H. Briem und O. Fallada, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Verlaufes der Nährstoffaufnahme und des Nährstoffverbrauches der Zuckerrübe im ersten Wachstumsjahre*. Vf. teilen die Ergebnisse eines in großem Stile ausgeführten Freilandvers. mit bezüglich des Verlaufes der Nährstoffaufnahme der Zuckerrübe im ersten Wachstumsjahre. In ausführlichen Tabellen ist die Zus. der frisch geernteten Blätter und Wurzeln zusammengestellt, ebenso die Zus. der sandfreien Trockensubstanz. Es ist daraus ersichtlich, daß das Wurzelgewicht allmählich zunimmt, dann tritt ein Stillstand ein infolge des stärkeren Blätterzuwachses, um dann gegen Ende der Vegetation nochmals schwach anzusteigen. Ähnlich verhält es sich mit dem Blätterzuwachs. Die Trockensubstanzproduktion der Wurzel bewegt sich in derselben Richtung wie das Wurzelfrischgewicht, ebenso besteht eine Parallele zwischen Blättertrocken- u. -frischgewicht. Die Trockensubstanz der Wurzel erfährt während ihres Wachstums eine ziemlich rasche Abnahme ihres Aschengehaltes, woraus ersichtlich ist, daß die Rübenwurzel zur Erfüllung ihrer Lebensfunktionen in ihren späteren Wachstumsstadien relativ geringerer Mengen Mineralstoffe benötigt, als zu Beginn ihres Wachstums. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei den Blättern. Analog verhält es sich mit dem Phosphorsäuregehalt und dem N-Gehalt. Parallel mit dem N-Gehalt bewegt sich in der Blättertrockensubstanz auch der Kaligehalt. Die Wurzelrockensubstanz ist ärmer an Kali. Da die Blätter den Zucker erzeugen, erklärt sich das Plus an Kali.

Was den Verlauf der *Zuckerbildung* angeht, so sind geringe Mengen schon in der jungen Pflanze enthalten, anfangs erfährt der Gehalt an Zucker eine schwache Zunahme, die sich rasch steigert, um am Schlusse der Vegetationsperiode auf nahezu Null herabzusinken. Der Zuwachs an organischer Substanz besteht dann hauptsächlich aus organischem Nichtzucker. Die Verss. der Vf. bestätigten, daß der in der Wurzel einmal angesammelte Zucker auch dieser erhalten bleibt, und daß dieser Zucker erst nach dem Vorübergehen der der Rübe zukommenden Ruheperiode als Baumaterial für pflanzliche Neubildungen verwendet wird. Ein längeres Belassen der Rübe nach ihrer Reife auf dem Felde ist vom Standpunkte der Zuckerrückbildung aus zu verwerfen. Das Maximum der Kaliaufnahme fällt mit der Zeit der stärksten Zuckerbildung zusammen.

Vf. folgern aus ihren Untersuchungen, daß die Zuckerrüben durch ein gesteigertes Nährstoffbedürfnis in der Jugend sich auszeichnen, dessen größte Steigerung für Phosphorsäure, Stickstoff und Kali vorhanden ist, weshalb bei Beginn der Rübenvegetation ausreichende Mengen von assimilierbarem Kali, Phosphorsäure und Stickstoff im Boden vorhanden sein müssen. Auch über das gesamte Nährstoffbedürfnis von Rüben, die bei trockener Witterung gewachsen waren, finden sich interessante Mitteilungen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 207 bis 224. Mitt. d. chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralverein. f. Rübenzucker-Ind. 1907.)

BRAHM.

Hermann Fühner u. Ernst Neubauer, *Hämolyse durch Substanzen homologer Reihen*. Vf. prüften auf ihre hämolytische Wirksamkeit folgende Reihen aliphatischer Prodd.: einwertige, gesättigte, primäre, normale Alkohole, Urethane, Formiate, Acetate, Propionate, Butyrate, Säureamide, Amine, einbasische, gesättigte Säuren.

(Benutzt wurden vom Serum befreite Rinderblutkörperchen.) Wie es aus den mitgeteilten Tabellen ersichtlich ist, waren (beim Vergleich der molekularen Konzentrationen) die größten Mengen zur Hämolyse von den Säureamiden nötig, geringere von den Alkoholen, dann abnehmend von Urethanen und Estern. Noch bedeutend geringere Mengen reichen zur Hämolyse aus bei den basischen Aminen u. bei den außerordentlich stark wirkenden Säuren. Bei den Alkoholen, Urethanen, Estern wie auch den Säureamiden beobachtet man mit zunehmendem Molekulargewicht ein Ansteigen der hämolytischen Wrkg.; die untersuchten Amine (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylamin) erwiesen sich nahezu gleichstark, während bei den Säuren von der Ameisen- bis zur Capronsäure eine Abnahme der Wirkungsstärke beobachtet werden kann. Bei den Säureamiden ist kein regelmäßiges Ansteigen der Intensität der Wrkg. zu erkennen; bei den indifferenten Narkoticis, den Alkoholen, Urethanen und Estern ist, abgesehen von den Anfangsgliedern der Reihe, eine Zunahme des Wirkungsgrades im Verhältnis 1 : 3 : 3² . . . , vorhanden (vergl. auch Zentralblatt f. Physiol. 20. 117; C. 1906. II. 137), also in demselben Verhältnis, in welchem diese Substanzen die Oberflächenspannung des W. beeinflussen. Die elektrolytisch dissoziierten Basen und Säuren verhalten sich hingegen anders, indem ihre Wrkg. durch die Konzentration der HO-, bezw. H-Ionen in den angewandten Lsgg. beherrscht wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 333—45. 7/5. Wien. Pharmakol. Inst. der Univ.)

RONA.

Alfred Neumann, *Über die Beobachtung des resorbierten Fettes im Blute mittels des Ultrakondensors*. Nach Fettgenuß findet man im Blut massenhaft ultramikroskopische Körnchen, die offenbar Fettteilchen entsprechen. (Zentralblatt f. Physiol. 21. 102—4. 18/5. Wien. Physiol. Inst. der Univ.)

ABDERHALDEN.

B. Lépine und Boulud, *Über die aus dem virtuellen Zucker des Blutes hervorgegangene Glucose*. Im normalen Blute ist die Freimachung des Zuckers aus seiner Verb. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 500; C. 1906. II. 1621) in vitro innerhalb 15 Min. vollständig. — Ggw. von Fibrin begünstigt den Prozeß; im venösen Blute und namentlich in manchen pathologischen Blutsorten kann jedoch das Fibrin, infolge der Anwesenheit glykolytischer Fermente, zu Verlust an Zucker führen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1014—16. [13/5.*])

RONA.

L. Morochozewitz, *Das Globulin der koagulierbaren Substanz des Blutes. Fibroglobin*. Zusammenfassende Darst. des im Titel genannten Gegenstandes. Der reichhaltige Inhalt kann in einem Referat nicht wiedergegeben werden. (Le Physiologiste Russe 4. 171—230. 27/5. Moskau. Physiolog. Inst. d. K. Univ.; Sep. vom Vf.)

RONA.

Fr. Kutscher, *Der Nachweis toxischer Basen im Harn*. 4. Mitteilung. Vf. ist es gelungen, das Gemenge der Harnbasen, das im dem Öl, welches bei der Darst. der leichter krystallisierbaren Goldverb. der Basen zurückbleibt (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 81; C. 1906. II. 1444) nach folgendem Verf. fast restlos aufzuteilen und in gut krystallisierende Körper überzuführen. Die öligen Goldverb. wurden in h. W. unter Zusatz einiger Tropfen starker HCl gel., nach Behandlung mit H₂S die freigewordenen Chloride zum dünnen Sirup eingeengt, der im Exsiccator zu einem Krystallbrei erstarrt. Mit k., absol. A. verrieben, hinterbleibt ein Rückstand aus langen, weißen Nadeln, die in wenig W. gel. und mit 30%iger, wss. Goldchloridlsg. gefällt wurden. Das Goldsalz, aus salzsäurehaltigem W. auskrystallisiert, scheidet in kleinen, durchsichtigen, gelbroten, vierseitigen Säulen aus. Ausbeute (aus 100 l Harn) ca. 0,45 g. Die Goldverb. schm. scharf bei 194° zu einer

klaren, rotbraunen Fl. Das Chlorid schm. bis 300° nicht. Zus. $C_{18}H_{18}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Die diesen Verb. zu Grunde liegende Base nennt Vf. *Mingin*. — Das alkoh. Filtrat vom Mینگchlorid wurde mit alkoh. $HgCl_2$ -Lsg. gefällt, der Nd. abgesaugt, in h. W. gel., mit H_2S zers. Die so erhaltenen Chloride wurden stark eingeeengt, mit 30%iger, wss. Goldchloridlsg. gefällt. Das sich ausscheidende Öl krystallisiert in einigen Tagen in kleinen Drusen von Blättchen u. kurzen Nadeln. Die Goldverb. des Körpers („*Reduktonovain*“ genannt) ist in k. W. wl. In h., salzsäurehaltigem W. ll., scheidet sich daraus zunächst als Öl aus; ist lichtempfindlich. Sintert bei 80° ohne Verfärbung und Gewichtsverlust. Stärkeres Sintern gegen 125°, schm. zwischen 155—160°, wird zwischen 175—180° ganz klar, über 180° Blasenentw. Ausbeute ca. 2,0 g. Zus. $C_7H_{16}NOCl \cdot AuCl_3$. Spaltet (wie Novain) beim Behandeln mit Alkali *Trimethylamin* ab. — Die von STÉPHANE DABROWSKI aus menschlichem Harn isolierte unbenannte Base von der Zus. $(C_7H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ ist wohl das Novain. In der Regel scheint der Mensch jedoch nicht Novain sondern Reduktonovain auszuschcheiden. — Aus dem Filtrat der abgesaugten Hg-Verb. des Reduktonovains wurde der A. verjagt, der Rückstand in W. gel. mit H_2S zers., die eingeeengten Chloride mit 30%iger Goldchloridlsg. gefällt; die teils körnige, teils ölige Fällung wird bald krystallinisch. Aus h., salzsäurehaltigem W. umkrystallisiert, gelbrote, glänzende Blätter u. Platten. Schm. unscharf bei 167°, die Schmelze wird bei 190° klar. Die neue Base „*Vitiatin*“ ist zweisäurig; Zus. $C_6H_{14}N_6$; angenommene Konstitution $NH_2 \cdot C \cdot NH \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C \cdot NH \cdot NH_2$. Ausbeute 0,7 g.

CH_2

(Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 457—63. 29/5. [3/4.] Marburg. Physiolog. Inst. d. Univ.)
RONA.

Orla Jensen, *Über den Ursprung der Oxydasen und Reduktasen der Kuhmilch*. Die Peroxydase der Kuhmilch rührt ausschließlich vom Muttertier und wahrscheinlich in der Hauptsache vom Futter her. Die Katalase stammt meistens zu einem geringen Teil (die Katalase der frischen Milch) von den Leukocyten des Muttertieres und zu einem größeren Teil von den Mikroorganismen her. Die Reduktase und Hydrogenase rühren ausschließlich von den Mikroorganismen her und die Aldehydkatalase (Reduktase der frischen Milch) von den Milchkügelchen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 211—18. 21/3.)
PROSKAUER.

Yutaka Teruchi, *Die Wirkung des Pankreassaftes auf das Hämölysin des Cobragiftes und seine Verbindungen mit dem Antitoxin und Lecithin*. Die Verss. ergeben, daß reiner mit Darmsaft aktivierter Hundepankreassaft zerstörend auf das Cobrahämölysin wirkt, nicht aber auf das Cobralecithid. Reiner Hundemagensaft übt diese Wrkg. nicht aus. Ferner zeigte es sich, daß Pankreassaft aus einem neutralen Gemisch von Cobragift und Antitoxin einen Teil des Toxins restituiert. Nach Vereinigung des Toxin-Antitoxingemisches mit dem Lecithin scheint das Freiwerden des Toxins unter dem Einfluß des Pankreassaftes nicht mehr zu erfolgen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 478—87. 29/5. [19/4.] Frankfurt. K. Inst. für experim. Therapie. Experim.-biolog. Abt.)
RONA.

H. Starling, *Die chemische Koordination der Körpertätigkeiten*. Vf. gibt in diesem Vortrage eine Übersicht über die chemische Regelung der gemeinsamen Tätigkeit der Organe mittels von den Zellen selbst produzierter Stoffe („Hormonen“), die als Reizmittel einen dynamischen Einfluß auf die lebende Zelle ausüben. Diese Körper werden bei normaler Körperfunktion sehr häufig in den Blutstrom ausgeschieden, durch welchen sie jenen Organen zugeführt werden, auf welche sie ihre spezifische Wrkg. entfalten. Als Beispiele auf dem Gebiete der chemischen

Korrelation schildert Vf. ausführlich die Rolle des *Secretins*, ferner die Beziehungen der Sexualorgane zu den übrigen Teilen des Körpers. (Naturw. Rundsch. 22. 237—40. 9/5. 250—53. 16/5. Vortrag, gehalten auf der 78. Vers. deutsch. Naturforscher u. Ärzte 1906 in Stuttgart.) RONA.

Edward Babák und B. Dédék, *Über die funktionelle Anpassung der äußeren Kiemen beim Sauerstoffmangel*. Bei Sauerstoffmangel entwickeln sich die äußeren Kiemen der Larven von *Rana fusca* viel bedeutender als bei reichlicher Sauerstoffzufuhr. Sie werden im ersteren Falle auch länger beibehalten. Die Kaulquappen von *Rana arvalis* besitzen unter gewöhnlichen Verhältnissen nur geringe Spuren von äußeren Kiemen. In ausgekochtem W. und in W., durch das Wasserstoff mit wenig Sauerstoff durchgeleitet wird, kann man schon in einigen Stunden ein ganz auffälliges Wachstum der äußeren Kiemen feststellen. Das Gleiche gilt für Larven von *Salamandra maculosa*. Wir haben hier ein recht eindeutiges und klares Beispiel von funktioneller Anpassung. (Zentralblatt f. Physiol. 21. 97—99. 18/5. Prag. K. K. Physiol. Inst. der böhm. Univ.) ABDERHALDEN.

L. Borchardt, *Über die Assimilationsweise der Elastinalbumosen*. (Ein Beitrag zur Frage nach dem Schicksal der Eiweißkörper im Blut.) Um Aufschlüsse über Auf- und Abbau des Eiweißmoleküls im Organismus zu gewinnen, bediente sich Vf. der enteralen und parenteralen Einführung des *Hemielastins*, das durch die *Hemielastinr.* (Nd. beim Kochen, der sich in der Kälte leicht wieder löst), wie die Verss. zeigen, Organlsgg. zugesetzt, noch in einer Verdünnung von 0,005:100 (als N berechnet) nachweisbar ist. Als die Hauptergebnisse der Arbeit gibt Vf. an, daß intravenös injiziertes *Hemielastin* noch 3 Stunden nach der Injektion im Blut und in den Organen nachweisbar ist. Besonders reichlich findet man es dann in der Dünndarmwand. Das mit der Nahrung aufgenommene *Hemielastin* ist im Blut und einigen Organen auf der Höhe der Verdauung in unverändertem Zustande in Spuren wieder zu finden. Damit ist zugleich das V. von Albumosen im Blut, die der Nahrung entstammen, erwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 506—18. 29/5. [24/4.] Königsberg i. Pr. Pharmakol. Inst.) RONA.

Karl Grube, *Untersuchungen über die Bildung des Glykogens in der Leber*. Die an Schildkröten ausgeführten Unterss. des Vfs. zeigen, daß die Leber aus einfachen Zuckern (Dextrose, Lävulose u. Galaktose), wie auch aus Glycerin *Glykogen* zu bilden vermag. Die *Glykogen*bildung ist am stärksten nach der Zufuhr von Dextrose, weniger bedeutend nach der von Lävulose u. Galaktose. Aus den zusammengesetzten Zuckern, Rohrzucker und Milhzucker, aus Pentose, kohlehydratfreiem Eiweiß, aus aktiven, wie aus inaktiven Aminosäuren vermag die Leber hingegen kein *Glykogen* zu bilden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 1—29. 17/5. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

Jacques Loeb, *Weitere Versuche über die Notwendigkeit von freiem Sauerstoff für die entwicklungsregende Wirkung hypertotonischer Lösungen*. Vf. stützt durch neue Verss. die Ansicht (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 113. 487; C. 1906. II. 964; Biochem. Ztschr. 2. 81; C. 1907. I. 183), daß das Wesen der Entwicklungs-erregung in gewissen Oxydationsprozessen zu suchen ist, die vermutlich die Voraussetzung der Nucleinsynthese bilden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 30—35. 17/5. Berkeley, Cal. HERZSTEIN Research Lab. of the Univ. of California.) RONA.

Fritz Sachs, *Über die Verdauung von rohem Hühnereiß durch Papain*. Die Abnahme der Verdauungskraft des Papains beim Stehenlassen der Eiweißpapain-

gemische (vgl. DELEZENNE, MOUTON, POZERSKI, C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 177; C. 1906. I. 573; JONESCU, Biochem. Ztschr. 2. 177; C. 1907. I. 360) kann, wie Unterss. des Vfs. zeigen, auf eine zu feste Bindung des Fermentes an das Eiweiß zurückgeführt werden. Durch Zusatz einer gewissen Menge HCl zu dem Eiweißpapaingemisch gelingt es, die Wirksamkeit des Fermentes den (unbekannten) hindernden Einflüssen gegenüber in ihrer ursprünglichen Größe zu erhalten. Die Verdauungskraft bei salzsaurer Rk. und Zimmertemperatur ist ungefähr gleich ihrer Abnahme bei alkal. Rk. — Im Gegensatz zu der Papainverdauung in der Kälte ist für die bruske Hitzeverdauung alkal. und neutrale Rk. bedeutend vorteilhafter als saure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 488—505. 29/5. [20/4.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Georg Modrakowski, *Beiträge zu den antagonistischen Alkaloidwirkungen auf die Drüsen. Über das gegenseitige Verhältnis der Wirkung von Atropin und Physostigmin auf das Pankreas.* Die Verss. zeigen, daß *Physostigmin* unter bestimmten Bedingungen infolge Einw. auf die peripheren Nervenendigungen oder die Drüse selbst Pankreassekretion hervorruft. Es besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Blutdruck und der *Physostigmin*wirkung auf das Pankreas. Durch *Physostigmin* bewirkte Pankreasabsonderung hat einen ganz anderen Charakter als die nach Salzsäureeinführung ins Duodenum hervorgerufene. *Atropin* hemmt nicht immer sondern unterstützt manchmal gerade die *Physostigmin*wirkung auf das Pankreas. Nach den Verss. stellt 0,001 g *Atropin* pro kg Tier die „hemmende“, 0,01 g pro kg Tier die Pankreassekretion bewirkende Dosis dar. Der Mechanismus der letzteren ist vollkommen anders als nach *Physostigmin* (cf. Original). (PFLÜGERS Arch. 118. 52—79. 17/5. Lemberg. Inst. f. exper. Pharmak. d. Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Gautier, *Über eine Oxydasenreaktion bei den Kulturflüssigkeiten von Pilzparasiten.* Die Kulturfl. verschiedener parasitisch auftretender Pilze, wie pathogener Aspergillen, Trichophyton, Achorion etc. liefern bei Ggw. einer Spur eines Mangansalzes die bekannten Rkk. oxydierender Fermente. Sie bläuen frische Guajakaktur, oxydieren verschiedene Polyphenole, wie Hydrochinon, Pyrogallol und binden O aus der Luft. Hervorgerufen werden diese Rkk. durch nicht diastatische Substanzen, welche die Pilze produzieren und die Mangansalze für die Oxydation aktivieren. Entfernt man das in den Kulturen vorhandene NH_3 , bezw. die Ammoniakverb. aus der Fl. durch Dest., so treten die erwähnten Farbrkk. im Destillat intensiver auf. Es scheint, daß das freie NH_3 oder die in der Kulturfl. enthaltenen flüchtigen ammoniakalischen Prodd. die das Mangan aktivierende Rolle spielen. Es zeigen diese Tatsachen eine Analogie mit den von TRILLAT (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 922; C. 1904. I. 78) veröffentlichten, wonach Alkalien einen aktivierenden Einfluß auf Mangan ausüben. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 191—92. April. Brest. Bakter. Lab. v. E. BODIN. Med. Schule Rennes.) PROSK.

P. Mumme, *Gärversuche mit Malzextrakt.* (Vgl. Wchschr. f. Brauerei. 23. 13; C. 1906. I. 696.) Zur Vergärung hochkonz. Malzextrakte eignen sich gewöhnliche unter- und obergärige Bierhefen ebensogut wie Jopenbierhefe. (Wchschr. f. Brauerei 24. 277—78. 25/5.) MEISENHEIMER.

P. Lindner, *Gärversuche mit Malzextrakt.* Gegenüber verschiedenen Hinweisen von MUMME (s. vorst. Ref.) hebt Vf. hervor, daß er niemals den *Saccharomyces*

Bailii als die eigentliche Jopenbierhefe bezeichnet hat. (Wechschr. f. Brauerei 24. 278—79. 25/5.)
MEISENHILMER.

Niklewski Bronislas, *Ein Beitrag zur Kenntnis wasserstoffoxydierender Mikroorganismen*. (Vgl. auch Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 8. 789; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 573; 16. 681; 17. 350; C. 1905. II. 980; 1906. II. 1211; 1907. I. 323.) Es wurde die von SAUSSURE und später von IMMENDORF gemachte Beobachtung, daß Erde ein Gemisch von H u. O zu kondensieren vermag, bestätigt. Aus der Erde verschiedener Herkunft wurde ein Organismus gezüchtet, der auf mineralischer Nährslg. (NH_4Cl 0,1%, KH_2PO_4 0,05%, NaHCO_3 0,1%, MgSO_4 0,02% u. Fe_2Cl_6 0,00001%) eine üppige Kahlhaut bildet u. intensiv H oxydiert; im besten Falle wurde 0,13 cem Knallgas pro 1 Stunde von 1 cem Kahlhaut kondensiert. Nach intensiver Entw. der Kahlhaut nimmt das Kondensationsvermögen für Knallgas bald ab. Die B. der Kahlhaut auf der Mineralslg. steht mit der H-Kondensation in causalem Zusammenhange; denn bei sonst gleichen Bedingungen entwickelt sich die Kahlhaut an der Luft nicht; sie enthält nicht den Bac. oligocarbophilus. Die Oxydation des H liefert also zur B. der Kahlhaut die erforderliche Betriebsenergie. Die Kahlhaut besteht aus C-Verbb., die durch Reduktion von freier CO_2 gebildet werden; freie CO_2 kann durch das Carbonat nicht ersetzt werden. Auf C-Verbb. (Acetaten) gedeiht der Organismus der Kahlhaut auch ohne H; diese Fähigkeit erklärt wohl auch sein häufiges V. Bei Darbietung von Knallgas und Acetat wird H oxydiert auch ohne freie CO_2 .

Wiewohl die Kahlhaut morphologisch als ein aus sehr kleinen Stäbchenbakterien einheitlich zusammengesetztes Ganze erscheint, was durch häufiges Uimpfen und durch Anwendung verschiedener Mittel (NaCl , Chlf. , KNO_3) erzielt wurde, konnte sie doch nicht durch das Plattenverf. gereinigt werden; die Platten blieben entweder steril oder enthielten Kolonien von Organismen, welche weder allein, noch zusammen H zu oxydieren vermochten. Diese Erscheinung wird noch weiter untersucht. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1906. 911—32. Dez. [15/11.] 1906. Dublany. Botan. Inst. d. Landw. Akad. u. Chem.-landw. Vers.-Stat.)
PROSKAUER.

Otakar Laxa, *Über den Einfluß der Lactose und der Milchsäure auf die Zersetzung von Casein durch Mikroorganismen*. Vf. arbeitete mit einer Nährstoffslg. (5 g NaCl , 5 g CaCl_2 , 2 g MgHPO_4 u. 3 g KH_2PO_4 im l), in der reines Casein suspendiert war. Je 200 cem Lsg. wurden in Kölbchen eingeteilt und in jedem 6 g Casein, nach Bedarf entweder 2 g Lactose oder 1,6 g Milchsäure zugesetzt. Von Mikroorganismen wurden verwendet die Milchsäurebakterien der Gruppe Bac. lactis acidi: Bac. α (FREUDENREICH), Streptococcus Nr. 1 aus Backsteinkäse gezüchtet, ferner Gelatine verflüssigende Arten (Bac. Nr. 1 und 2 aus Backsteinkäse, Oidium lactis).

Die Milchsäurebakterien veranlaßten eine geringe Peptonisation des Caseins, die durch Ggw. von Lactose noch mehr verringert wurde, wahrscheinlich durch die B. von Milchsäure. Dagegen war die Caseinpeptonisierung durch Oidium bei Ggw. von Lactose oder einer geringen Menge Milchsäure gestiegen, und dies in noch höherem Grade, wenn zugleich Milchsäurebakterien mitarbeiteten. Für Weichkäse hat dies eine besondere Wichtigkeit. — Die Milchsäure erleichtert für bestimmte Käsesorten die günstige Entw. der Schimmelpilze u. Hefecarten nur dann, wenn sie in bestimmtem Maße vorhanden ist. — Die beobachteten Schimmelpilze (Oidium aus Schafkäse u. Penicillium aus Gorgonzolakäse) verhielten sich gegen Milchsäure verschieden. Während beim Oidium in einer 3% übersteigenden Menge des Milchsäuregehaltes die Vegetation bereits eingestellt erscheint, wächst das Penicillium noch in einer 5%igen Milchsäurelsg.

Bacillus Nr. 2 hatte bei Ggw. von Lactose eine doppelte Menge von Casein peptonisiert, als es der Fall war ohne Lactosezusatz. Ggw. von Milchsäure oder von Milchsäurebakterien im Gemische mit Lactose hatte die Peptonisation auf eine ganz geringe Menge vermindert. Bei Ggw. von *Oidium* nahm die Proteolyse bedeutend zu. Daraus geht die Notwendigkeit der Anwesenheit Milchsäure zersetzender Organismen hervor, wenn die einzelnen peptonisierenden Bakterien in Gemeinschaft mit den Milchsäurebakterien richtig einwirken sollen. — Bac. 1 konnte nur eine geringe peptonisierende Wrkg. erzielen, auch bei Ggw. von Lactose.

Bei der Zers. von Casein werden flüchtige SS. gebildet; die Zers. zufolge symbiotischer Einw. einiger Organismen in Milchkulturen war so intensiv, daß sich H_2S gebildet hatte. Im allgemeinen kann man behaupten, daß die Lactose bei einigen Mikroben die Peptonisation des Caseins bedeutend unterstützt, die Milchsäure aber dieselbe hemmt. Die peptonisierenden Bakterien sind gegen Milchsäure sehr empfindlich, die Schimmelpilze vertragen die letztere leichter, da sie dieselbe zerlegen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 200—7. Mai. Prag. K. K. Böhm. Techn. Hochschule.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Droop Richmond, *Zusammensetzung der Milch*. (Vgl. The Analyst 31. 176. 317; C. 1906. II. 449. 1690.) Im Laboratorium der Aylesbury Dairy Company wurden in 1906 29778 Milchproben untersucht; davon stammten 13513 von Farmen. Letztere hatten die durchschnittliche D. 1,0322 und enthielten 12,64% feste Stoffe, 3,71% Fett u. 8,93% feste Nichtfette. Der Fettgehalt der Morgen- u. der Abendmilch differiert ähnlich wie gewöhnlich um 0,33%; ebenso ist er im Juni am niedrigsten, im November am höchsten. Im Juli bis September ist der Gehalt der Milch an festen Nichtfetten gering. — Eine Probe *menschlicher Milch* hatte folgende Zus.: Trockenrückstand 9,42%, Fett 2,65%, Zucker 4,59%, Protein 1,99%, Asche 0,19%, feste Nichtfette 6,77%; die ZEISSsche Refraktion bei 35° war 51,8°; diese nicht bekömmliche Probe ist arm an festen Nichtfetten u. Zucker. — Die Unters. einer auf gekochter Milch entstandenen Haut ergibt, daß die Höhe des Fettgehaltes durch Konzentration bedingt ist, und daß beim Kochen mehr Fett verloren geht als durch Konzentration kompensiert wird. (The Analyst 32. 141—43. Mai. [6/3.*].)

FRANZ.

Franz Fuhrmann, *Über Yoghurt*. Die als „Yoghurt“ oder „Yaoert“ in Bulgarien und der Türkei viel genossene Sauermilch wird nach P. VAN DER WIELEN (Pharmaceutisch Weekblad 42. 325; Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel II. 609; C. 1905. I. 1478) bereitet, indem man kurz abgekochte Milch auf Handwärme abkühlt und dann mit dem „Maia“ genannten Ferment, das durch Aufschwemmen von etwas Yaoert vom Tage vorher in Milch gewonnen wird, impft. Nach 4—5 Stunden ist die Milch geronnen und genießbar. In Übereinstimmung mit GUERBET (Comptes rendus de séance de la Société de Biologie 60. 495) fand Vf., daß die „Maia“ verschiedene Erreger enthält, daß aber nur die zur Gruppe der Streptobazillen gehörigen die dem Yoghurt eigentümlichen Veränderungen in der gekochten Milch hervorrufen. Das Ferment des Yoghurts kommt als weiße, körnige Masse aus Paris und Berlin unter dem Namen „Bulgarische Maia“, bzw. „Maya (Ferment) Mühlrad“ in den Handel. Dem Vf. stand nur ersteres in genügender Menge zur Verfügung; beide Präparate scheinen einander gleichwertig zu sein.

Zu seinen Verss. benutzte Vf. Milch, die entweder bis zur Hälfte eingedampft und dann sterilisiert worden war, oder fünfmal je 20 Minuten in strömendem

Dampf bei 100° fraktioniert sterilisierte, nicht eingeengte Milch; bei jedem Vers. wurde sowohl die dazu verwendete Milch, als auch das gewonnene Prod. analysiert. Das Impfen geschah teils mit Pariser Maia, teils mit einer Reinkultur der aus dieser isolierten Streptobazillen. Die Ergebnisse der Verss. sind, daß größere Veränderungen nur im Casein-, Albumin- und Lactosegehalte eintreten; dem Verluste an Milchzucker entspricht etwa die Menge der gebildeten Milchsäure und des A.; dieser entsteht aber nach dem Vf., abweichend von GUERBET, nur bei Verwendung der Maia selbst, während die Streptobazillen keinen A. erzeugen. An sich sind die eingetretenen Veränderungen verhältnismäßig unbedeutend, wie folgende Übersicht zeigt. Es enthielt:

	Sterilisierte Kuhmilch	Yoghurt mit Streptobazillen	Yoghurt mit Maia
Casein + Albumin . . .	3,7290%	3,6854%	3,3380%
Fett	3,1320 „	3,1210 „	3,0890 „
Milchzucker	4,8310 „	4,2210 „	3,8200 „
Nichtflüchtige Säuren, als Milchsäure berechnet .	0,0937 „	0,5580 „	0,6201 „
Alkohol	0	0	0,0890 „

Vf. erwähnt noch, daß es leicht gelingt, die Streptobazillen in Form eines körnigen Pulvers, mit Casein und CaCO_3 als Trägern, zu gewinnen, das noch nach zwei Monaten die Yoghurtgärung hervorruft, und daß es sich empfiehlt, sich zur Darst. eines möglichst gleichmäßigen Yoghurts der Trockenmilch zu bedienen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 593—604. 15/5. [März.] Graz. Botan. Inst. der Techn. Hochschule.) RÜHLE.

L. Guillot, *Untersuchung eines verfälschten Schweineschmalzes*. Das fragliche Fett enthielt 11,9% W., 0,584% NaCl und 0,702% Asche; es schmolz bei 43° und erhitzte sich mit H_2SO_4 auf 50°. Der hohe F. ließ einen Zusatz von Talg oder Margarine, die Erhitzung durch H_2SO_4 einen solchen von Cottonöl vermuten. Die Rkk. mit AgNO_3 und Bleiacetat + NH_3 verliefen wegen der Ggw. von NaCl resultatlos, dagegen fielen die Proben von HALPHEN u. BELLIER positiv aus, derart, daß der Beweis für einen Zusatz von mehr als 20% Cottonöl erbracht war. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 430—32. 1/5. Lyon. Militärhospital Villemanzy). DÜSTERB.

Ed. Polenske, *Über den Wassergehalt im Schweineschmalz*. Aus einer Umfrage über den zulässigen Wassergehalt im Schweineschmalz geht hervor, daß man einen Höchstgehalt von 0,2 bis 0,5% als zulässig erachtet, und daß man in Fachkreisen unter „Spuren von W.“ nicht nur das von dem Fette bei seiner Schmelztemperatur gel. W, sondern eine etwas größere Menge desselben verstehen will; denn bei der mittleren Schmelztemperatur des Schmalzes, die ungefähr bei 42° liegt, werden nur etwa 0,15% W. vom Schmalze gel. Gegen diese in der Praxis bestehende Auffassung sind keine Bedenken zu erheben, sofern eine im übrigen angemessene Grenzzahl für den Wassergehalt des Schweineschmalzes angenommen wird. Zur Feststellung einer solchen Grenzzahl ist aber eine genaue Wasserbest. im Schweineschmalz notwendig. Da die amtliche Vorschrift bei Fetten mit geringem Wassergehalte für den praktischen Gebrauch noch zu unständlich und zeitraubend ist, hat Vf. Verss. angestellt, die Best. zu vereinfachen.

Bekanntlich steigt mit der Temperatur des Schmalzes auch sein Lösungsvermögen für W. Darauf stützt sich das folgende Verf. der Wasserbest. Es beruht darauf, daß geschmolzenes Schweineschmalz, welches bei höheren, jedoch unter 100° liegenden Temperaturen mit W. gesättigt worden ist, sich sofort deutlich

trübt, sobald die Temperatur um etwa 2° unter die Sättigungstemperatur sinkt. Ein wasserfreies Schweineschmalz wurde durch 6 Stunden langes Einleiten eines sorgfältig getrockneten CO₂-Stromes in klar filtriertes, im Glycerinwassertrockenschrank auf 100—101° erhitztes Schmalz erhalten; eine Oxydation des Fettes fand nicht statt. Seine völlige Trocknung wird schon nach 4 Stunden erreicht. Dieses Schmalz wurde verwendet, um die Löslichkeit des W. darin bei verschiedenen Temperaturen festzustellen. Bei 96° lösten sich ca. 0,45%, und bei 42°, dem mittleren F. des Schweineschmalzes, etwa 0,15% W. Auf Grund der ermittelten Trübungstemperaturen kann man nach dem angegebenen Verf. jeden Wassergehalt im Schweineschmalz, der innerhalb der Grenzen von 0,15—0,45% liegt, in kurzer Zeit genauer, als nach der bisherigen Methode feststellen. Man verfährt folgendermaßen:

Ein 9 cm langes starkwandiges Reagierglas von 18 ccm Inhalt wird bis zur Höhe von etwa 5,5 cm mit der halbverflüssigten Schmelzprobe beschickt und mit einem durchlochtem Kautschukpfropfen, in dessen Öffnung ein ANSCHÜTZsches Thermometer so eingesetzt wird, daß die Quecksilberkugel ungefähr bis in die Mitte des Fettes eintaucht, verschlossen. Alsdann wird das Fett etwas über den höchstbeobachteten F. des Schmalzes, und zwar auf 50—52° erwärmt. Hierbei können sich folgende Erscheinungen zeigen: 1. Das Fett ist bei 50—52° klar. Man schüttelt das Gläschen so lange in der Luft, bis sein Inhalt 40° angenommen hat. Tritt hierbei keine Trübung ein, so beträgt der Wassergehalt mehr als 0,15%; im anderen Falle liegt er zwischen 0,15—0,2%. — 2. Das auf 50—52° erwärmte Fett ist deutlich trübe, die Trübung verschwindet beim allmählichen Erhitzen auf 95° vollständig: Dann rührt die Trübung von anwesendem W. her, dessen Menge 0,2 bis 0,45% betragen kann. Verschwindet die Trübung, ohne daß geschüttelt wurde, dann bestand sie aus mkr. Wassertröpfchen. Makroskopische Wassertropfen können an ihrer Form in dem erhitzten und dadurch von den mkr. Tröpfchen befreiten Fette erkannt werden. Um sie zu l., muß das Fett unter fortwährendem Schütteln bis auf 95° erhitzt werden. — 3. Das bei 50—52° trübgeschmolzene Fett wird auch beim Erwärmen bis zu 95° unter Schütteln nicht klar: Das Schmalz enthält dann entweder mehr als 0,45% W. oder neben dem W. noch Reste von Stoffen in sehr feiner Verteilung, welche, wie z. B. CaO, Fullerde etc. bei der Behandlung minderwertigen Schmalzes angewandt werden. Die Best. des W. muß dann nach dem Trockenverf. bei 100° unter Luftabschluß ausgeführt werden.

Für die Feststellung einer Grenze für den höchst zulässigen Wassergehalt im Schweineschmalz darf der Umstand beachtet werden, daß im Großbetrieb Schweineschmalz mit nur 0,2% W. sich ohne Schwierigkeit herstellen läßt. Aus Nützlichkeitsgründen schlägt Vf. vor, Schweineschmalz seines Wassergehaltes wegen erst dann zu beanstanden, wenn seine konstante Trübungstemperatur über 75° liegt, d. h., wenn es mehr als 0,3% W. enthält. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 25. 505—11. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Sanglé-Ferrière und L. Cuniasse, *Einwirkung des Wassers auf die Absinthöle*. Die neueren Arbeiten der Physiologen haben ergeben, daß die Schädlichkeit des Absinths nicht allein durch die große Menge an äth. Ölen, sondern in erster Linie durch die Ggw. von Absinth- und Rainfarnöl, deren Hauptbestandteil das Thujon ist, bedingt wird. Diese beiden Öle machen überdies nur den 5. bis 6. Teil der Absinthöle aus. Um nun den Absinth gänzlich zu verbieten, hat man vorgeschlagen, die Fabrikation u. den Verkauf jeglichen Likörs zu untersagen, welcher zu Genußzwecken Verwendung finden soll und sich beim Vermischen mit einer bestimmten Menge W. mehr oder weniger trübt. Vff. haben daher die Einw. des W. auf die verschiedenen, in der Absinthessenz enthaltenen Öle untersucht u. die

Trübung, welche auf Zusatz von $\frac{2}{8}$ Vol. dest. W. zu einer Lsg. von 3 g des Öles in 1 l 70%igem A. entsteht, mit Hilfe eines Diaphanometers bestimmt. Gefunden wurde für Absinthöl 40,4, für Rainfarnöl 53,0, für Ysopöl u. Corianderöl 34,0, für Fenchelöl 12,0, für Sternanisöl 3,4, für Anisöl 2,2. Diese Werte drücken die Höhe in mm aus, bei welcher die Trübung die feinsten Linien des Diaphanometerschirms nicht mehr erkennen läßt.

Da gerade die beiden schädlichsten Öle die geringste Trübung geben, ist eine gesetzliche Regelung auf Grund der Intensität der Trübung ein Unding. Solange der Absinth nicht völlig verboten ist, hat man den Gesamtgehalt an äth. Ölen zu bestimmen u. auf die Ggw. von Thujon zu prüfen. (J. Pharm. et Chim. [6] 25. 428—30. 1/5.) DÜSTERBEHN.

F. Tschaplowitz, *Die Reincalorien als Wertmaße des Kakaos*. Unter Bezugnahme auf die Arbeiten von NEUMANN (Arch. f. Hyg. 58. 1; 60. 175; C. 1906. II. 1014; 1907. I. 287. 1144), v. HÜPPE u. v. JUCKENACK (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 10. 41; C. 1905. 712) zeigt Vf., daß die von NEUMANN für die Ausnutzungsgröße der Kakaobutter in % erhaltenen Zahlen, besonders in Ansehung der von LEBBIN, WEISSMANN u. a. ermittelten hohen Ausnutzung, zu niedrig sind. Zutreffende Koeffizienten, wie Calorienzahlen, lassen sich nicht auf dieselben gründen. Es ist aber zu erwarten, daß weitere Unterss. die weit höheren Verdaulichkeitszahlen von den Genannten erreichen werden. — Wenn aber der Kakao als diätetisches oder geradezu als Nahrungsmittel bewertet werden soll, liefern uns die Calorienzahlen mit den bisherigen Ausnutzungskoeffizienten berechnet, zutreffendere Vergleichsmaße (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 829—32. 17/5. [5/4.]) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

M. Dennstedt u. F. Hassler, *Einiges über Ruß- und Rauchplage*. Die Untersuchung von Steinkohleeruß ergab für 10 Proben einen durchschnittlichen Gehalt an Ammoniumsulfat von 12,9% bei einem Minimum von 1,9% u. einem Maximum von 26,2%. Hieraus ergibt sich, daß es nicht richtig ist, aus dem S-Gehalt der Kohle die Schädlichkeit der Abgase zu berechnen, da in diesem Fall das den Pflanzen sehr nützliche Ammonsulfat als schädliches SO_2 angesehen würde. Es wird aber ferner richtiger sein, mehr auf das Vorhandensein von H_2SO_4 als von SO_2 zu achten, denn SO_2 wird in etwas größerer Entfernung von Kohlenessen kaum noch in der Luft vorhanden sein, während H_2SO_4 durch Regenwasser auf die Pflanzen niedergeschlagen u. beim Schmelzen älteren Schnees diesen in besonders großen Mengen zugeführt wird. In der Luft ist also neben H_2SO_4 auch NH_3 zu bestimmen, woraus sich die unschädliche S. berechnen läßt. In gleicher Weise sind dann diese Bestst. in Schnee durchzuführen, der in abgelegenen Gärten entnommen wurde, damit der Gehalt in gut durchgemischter Luft ermittelt werden kann. Gegebenenfalls müßte ein größerer Gehalt an Nitrit oder Nitrat berücksichtigt werden, da sonst die Zahlen für die freie H_2SO_4 zu niedrig ausfallen würden. (Chem.-Ztg. 31. 550—51. 29/5. Hamburg. Chem. Staats-Lab.) FRANZ.

Alfred Daniel Hall und Conrad Theodore Gimmingham, *Die Reaktion zwischen Ammoniumsalzen und den Bestandteilen des Erdbodens*. Es ist beobachtet worden, daß in einem Boden, der wiederholt mit Ammoniumsalzen gedüngt worden ist, eine saure Rk. auftritt. Die Vf. haben daher die Einw. von Ammoniumsalzen auf die Hauptbestandteile des Bodens nachgeprüft. Lsgg. von verschiedener Stärke. n. bis $\frac{1}{100}$ -n, von Ammoniumsulfat, -chlorid oder einem anderen Salz wurden

24 Stunden mit Kieselerde, Ton, Calciumcarbonat und Humus geschüttelt und die Zus. der entstehenden Lsg. bestimmt. Mit Kieselerde findet keine Rk. statt. Mit Ton tritt eine doppelte Zers. ein zwischen dem Ammoniumsalz u. den zeolithischen Bestandteilen des Tons, indem Ammonium der Lsg. entzogen u. durch äquivalente Mengen Ca, Mg u. K ersetzt wird. Mit verschiedenen Stärken der Lsgg. kann die Rk. durch die Formel:
$$\frac{(\text{Der Lsg. entzogene NH}_4\text{-Menge})^2}{\text{In der Lsg. verbleibende NH}_4\text{-Menge}} = K$$
 dargestellt werden, solange der Ton im Überschuß vorhanden ist. Ist der Ton nicht im Überschuß vorhanden, so kann nur ein bestimmter Betrag an NH_4 aufgenommen werden, gleichgültig, wie die Stärke der Lsg. ist. Es tritt keine saure Rk. auf, u. kein Salz als Ganzes wird adsorbiert. Mit CaCO_3 geht die Rk. nicht weit, u. der Betrag kann durch eine Gleichung ähnlicher Form dargestellt werden. Mit natürlichem Humus verschiedener Herkunft findet ähnliche Rk. statt, wie mit Ton; andere Basen, hauptsächlich Kalk, werden durch Ammonium ersetzt, aber es findet weder Entwicklung saurer Rk., noch Adsorption statt. Die saure Rk., die im Feld beobachtet wird, ist also nicht auf anorganische Ursachen zurückzuführen, sondern ist biologischen Ursprungs. (Proceedings Chem. Soc. 23. 61—62. 2/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 677—87. April. Rothamsted Experiment. Station. Lawes Agricult. Trust.) POSNER.

Eugenio Bini, *Die Kultur von Tabak in Sala Consilina*. Vf. berichtet über Kulturverss. mit Tabak, nach denen die Mineralbestandteile auf die Brennbarkeit des Tabaks nur ganz geringen Einfluß ausüben. Dieselbe hängt mehr von der geeigneten Umwandlung der organischen Substanzen und ganz besonders der Eiweißstoffe ab. Durch passende Kultur läßt sich außer der Brennbarkeit auch die Güte und die Feinheit des Tabaks verbessern. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 1033—44. 1906. Rom. K. landw. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. F. Becker und A. L. Day, *Die lineare Kraft wachsender Krystalle*. Es wurde die Kraft gemessen, die ein wachsender Krystall parallel einer Fläche ausübt. Der Krystall kam, in Berührung mit der konz. Lsg., zwischen 2 Glasplatten, von denen die eine am Boden des Krystallisationsgefäßes lag, die andere mit einem Kilogrammgewicht belastet war. Aus der Hebung des Gewichts und der Größe der berührenden Fläche wurde die wirkende Kraft berechnet, so bei Kupfersulfat, Ferrocyanalium, Bleinitrat und Alaun. Bei letzterem stört das trichterförmige Wachsen die Messung, doch beträgt die Kraft angenähert viele Pfund auf den Quadratzoll. Es wird noch darauf hingewiesen, daß die Kraft wachsender Krystalle auch geologisch eine Rolle spielen kann. (Proc. of the Washington Academy of Sciences 7. 283—88; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 304. 14/5. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

Ch. R. Van Hise, *Über Metamorphismus*. Vf. teilt die Lithosphäre in eine obere Region des Katamorphismus und eine untere des Anamorphismus. In jener herrschen oben Oxydationsprozesse vor, ferner Carbonatbildung (Verwitterungsstufe, oberhalb des Grundwasserniveaus), unten dagegen Hydratbildung, sowie Verkittung (Verkittungs- oder Zementationsstufe, vom Grundwasserniveau abwärts), es bilden sich im allgemeinen chemisch einfachere aus komplexeren Stoffen, Tendenz zu Volumenvergrößerung, gewöhnlich unter positiver Wärmetönung. In der Region des Anamorphismus herrschen Dehydration, Desoxydation, Silicatbildung, wobei einfachere Stoffe zu komplizierteren zusammentreten, Prozesse, die in der

Regel mit Volumenverminderung und positiver, häufiger mit negativer Wärmetönung verbunden sind. Rkk. mit Tendenz zu positiver Wärmetönung finden hier gewöhnlich nur statt, wenn es unter Volumenverminderung geschehen kann, hier ist der Druck ausschlaggebend, oben die Temperatur. Auch die Erze haben sich nach den die metamorphischen Vorgänge beherrschenden physikalisch-chemischen Gesetzen abgelagert. Die Abscheidung der Erze aus wss. Lsgg. ist nach Vf. der weitaus häufigste Fall. Der größere Teil trifft auf die absteigenden Wässer, die in Betracht kommenden Metalle, vor allem Fe und Mn, stammen aus der Sphäre des Katamorphismus, wobei Lateralsekretion im erweiterten Sinne eine große Rolle spielt. Aus aufsteigenden Wässern allein wurden ausgeschieden Au, Ag, Cu, Sulfide aller wertvollen Metalle und Telluride von Au und Ag. Eine wichtige Klasse bilden die durch kombinierte Wrkg. auf- und absteigender Wässer entstandenen Erzlager (Cu und Zn als Oxyd, Pb, Zn, Cu als Carbonate, Zn, Cu, Ni als Hydro-silicate, Ag als Chlorid, Fe, Zn, Pb, Cu, Ni, Hg, Ag als Sulfide, Au und Ag als Telluride, Au und Ag, untergeordnet Cu, gediegen). Fumarolen und Solfataren bringen im wesentlichen die gleichen Rkk. wie die Verwitterung, nur in kürzerer Zeit wie diese, hervor. In bezug auf alles Weitere, insbesondere wegen der zahlreichen Reaktionsgleichungen und der daraus berechneten Volumenänderungen (Volumen der ursprünglichen Substanz und Volumen des Prod. verhalten sich direkt wie die entsprechenden Molekulargewichte, indirekt wie die D.D.) muß auf das Original verwiesen werden. (Monographs of the U. St. Geol. Surv. 47. 1286 SS.; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 305—14. 14/5. Ref. DÜLL.) ETZOLD.

Rudolf Scharizer, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. VI.* (Fortsetzung von Ztschr. f. Krystallogr. 41. 209; C. 1905. II. 1823.) Aus einer Lsg. von Ferrihydroxyd in sd. H_2SO_4 entsteht *Coquimbite* nur, wenn gegenüber dem vom normalen Ferrisulfat geforderten ein H_2SO_4 -Überschuß besteht, welcher letzterer zur gleichzeitigen Entstehung von saurem Ferrisulfat Veranlassung gibt. Der Quotient $SO_3 : Fe_2O_3$ muß für die *Coquimbite*-bildung größer als 3 und kleiner als 4 sein. Von den 9 aq sind 7 als Krystall-, 2 als Konstitutionswasser zu deuten. — Ist in einer Lsg. $SO_3 : Fe_2O_3$ genau gleich 1 : 3, so trocknet dieselbe zu einem anscheinend gleichförmigen gelbgrünen Brei ein, der sich weiterhin in *Copiapite* und saures Ferrisulfat spaltet. — *Römerit* (Ztschr. f. Krystallogr. 37. 529; C. 1903. II. 902) entsteht nur, wenn in Ggw. von wenig W. saures Ferrisulfat u. Ferrosulfat aufeinander einwirken. Der *Römerit* zersetzt sich schon in feuchter Luft in seine Komponenten, dabei scheidet sich der Eisenvitriol infolge seiner geringen Löslichkeit zum Teil in fester Form aus, etwas von dem Ferrosulfat und das Ferrisulfat gehen in Lsg. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 113—29. 14/5. Czernowitz.) ETZOLD.

Domenico Lovisato, *Vorkommen von Wolframmineralien in Genua Gurèn in dem Gebiete zwischen Nurri und Orroli (Cagliari).* Vf. beschreibt das V. von *Scheelit*, der die Zus. in %: WO_3 80,42, CaO 19,6, Fe_2O_3 0,07, SiO_2 und MgO Spuren aufwies, wobei das Fehlen von Mo, Ce, Di und La auffällt. Neben *Scheelit* wurden noch beobachtet *Bindheimit*, *Stibin*, *Pyrit*, *Sidcrit*, *Baryt* und *Meymacit*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 632—38. 21/4.) ROTH-Cöthen.

C. Viola, *Der Albit aus der Nurra (Sardinien).* Der aus dem Plagioklas von Amphiboldiabas herrührende, in dessen Drusen und Spalten sitzende Albit besteht nach STEINMETZ aus 67,16 SiO_2 , 17,57 Al_2O_3 , 4,52 CaO, 1,07 K_2O , 9,51 Na_2O , woraus Vf. auf die Zus. 88 Ab + 12 Or mit 5 Molekülen $CaSiO_3$ als Verunreinigung schließt. Nach der optischen Unters. ähnelt der Albit nur einem reinen Albit,

nähert sich sogar eher dem Orthoklas als dem Albitlogoklas. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 202—9. 14/5. Parma.) ETZOLD.

S. L. Penfield und F. C. Stanley, *Über die chemische Zusammensetzung des Amphibols.* (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 233—60. — C. 1907. I. 751.) ETZOLD.

Emil Böse und Victor v. Vigier, *Über die Anwendung von Ätzkali beim Präparieren von Versteinerungen.* Vf. legten die Fossilien in k. konz. Lsg. von rohem Ätzkali, wuschen nach 24—48 Stdn. mit schwach salzsaurem W. und bedeckten dann — event. wiederholt — die Stellen, an denen noch quarzhaltiger Mergel haftete, mit kleinen Stücken von Ätzkali, bis die Präparation beendet war. Zweischaler ließen sich auf diese Weise leicht öffnen. Ätznatron wirkt weit schwächer infolge der B. von in Alkalien swl. Natriumcarbonat u. Doppelsilicat von Na und Al. Analysen: 1. des die Fossilien einhüllenden Mergels, 2. des von KOH nach 48 Stdn., 3. des von sd. KOH in $\frac{1}{4}$ Stde. und 4. des von NaOH in 48 Stdn. Gelösten.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
1.	27,28	6,95	3,28	33,60	1,43
2.	0,50	2,95	0,00	9,99	0,00
3.	19,25	3,14	0,00	0,98	0,00
4.	2,36	3,80	0,00	1,73	0,00.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 305—13. 15/5. Mexiko.)

HAZARD.

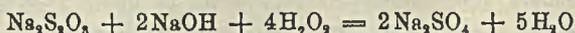
P. de Wilde, *Ursprung des Petroleums und seiner Derivate.* Die kritische Betrachtung (s. das Original) ergibt, daß weder die Theorien vom pflanzlichen, noch die vom tierischen Ursprung des Petroleums wissenschaftlich begründet werden können, daß man also die Möglichkeit mineralischer Entstehung prüfen muß. Die Annahme kosmischer B., welche sich an LAPLACE anlehnt, erscheint nicht phantastisch, wenn man kleine Mengen von KW-stoffen in festen Vulkanprodukten findet und solche auch im Laboratorium darstellen kann, obgleich wir, streng genommen, keine Vorstellung von den Geschehnissen im Erdinnern und von der Beschaffenheit und den Eigenschaften des dort entstehenden Protopetroleums haben. FOUQUÉS Beobachtungen auf der Insel Santorin (1865), SILVESTRIS Unterss. von Ätnalaven (Gaz. chim. ital. 1882. 9), die Funde BRUNS (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 19. 439; C. 1905. II. 649; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 22. 435) beweisen, daß die Natur auf rein mineralischem Wege Petroleum bildet. Demgegenüber kann man nicht mit Recht auf das optisch-aktive Verhalten mancher KW-stoffe hinweisen, da man ja die Eigenschaften des Protopetroleums nicht kennt, und da das in den Vulkanprodukten auf 1100° erhitze Petroleum jedenfalls optisch-inaktiv ist. Nach alledem muß zugegeben werden, daß die Theorie der mineralischen Entstehung des Petroleums die größte Beachtung verdient. (Moniteur scient. [4] 21. 301—7. Mai.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

O. Mittelbach, *Trockenapparat für die Elementaranalyse.* Durch Unterbringen der U-Röhren in horizontaler Lage zwischen den Waschflaschen wird eine wesentliche Raumersparnis erzielt. Der im Original abgebildete App. wird von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau i. Th., hergestellt. (Chem.-Ztg. 31. 551. 29/5. Frankfurt.) FRANZ.

A. Besson, *Zur Untersuchung und Titerstellung des Natriumthiosulfats, sowie*

zur Untersuchung des Schwefelnatriums. Natriumthiosulfat wird in alkal. Lsg. durch Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung:



quantitativ zu Sulfat oxydiert. Setzt man also zu 10 ccm einer ca. $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und 20 ccm einer Lsg. von H_2O_2 (10 ccm neutrales „Perhydrol“ von MERCK zu 200 ccm verd.) und erwärmt das Gemisch 10 Minuten auf dem kochenden Wasserbad, so kann man nach dem Erkalten das überschüssige Alkali mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure und Methylorange als Indicator zurücktitrieren und aus dem Verbrauch von ca. 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge den Gehalt der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. berechnen. Die in dieser Weise erhaltenen Zahlen sind stets niedriger, als die mit Jod oder Dichromat gefundenen, was zum größten Teil auf einen unvermeidlichen Verlust an Jod bei den letzteren Verff. zurückzuführen ist. Ohne Zusatz von Alkali verläuft die Oxydation des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit H_2O_2 unvollständig u. ungleichmäßig, da stets S ausgeschieden wird. Enthalten technische Thiosulfate freies Alkali (Na_2CO_3), so muß dieses vor der Oxydation bestimmt und nachher von dem Säureverbrauch abgezogen werden. Sulfit und Sulfid werden jodometrisch mitbestimmt, nicht aber bei der „Perhydrolmethode“.

Ist $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in nicht ausgekochtem W. gel. worden, so wird der sich gewöhnlich abscheidende S bei der Oxydation wieder gel. und mitbestimmt; demnach müssen die mit H_2O_2 einzustellenden $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsgg. vollkommen klar sein. Die Umsetzung zwischen S u. H_2O_2 verläuft ebenfalls quantitativ nach der Gleichung: $\text{S} + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Titriert man nun eine Lsg. von Schwefelnatrium mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., dann den abgeschiedenen S durch Best. des bei der Oxydation mit H_2O_2 nicht verbrauchten NaOH und ferner in einer zweiten Portion der Na_2S -Lsg. den Gehalt alkalimetrisch, so erhält man sehr nahe einanderliegende Werte, deren Differenzen durch die Ggw. von Sulfit und Soda erklärlich werden. Da bei der Oxydation von Na_2S durch H_2O_2 das zugefügte Alkali unverändert bleibt, so ist durch einen Mehrverbrauch an Säure beim Zurücktitrieren des Alkalis der Sodagehalt des Na_2S bestimmt; die Menge des vorhandenen Sulfits ergibt sich aber aus der bei der jodometrischen Best. des Na_2S entstehenden freien Säure: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{J} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ}$, bei deren Berechnung der nach der Perhydrolmethode gefundene Sodagehalt zu berücksichtigen ist. Das Sulfit kann auch nach Fällung des Sulfids mit CdCO_3 oder ZnSO_4 direkt jodometrisch bestimmt werden. Um schließlich aus der alkalimetrischen Best. das Na_2S zu berechnen, muß beachtet werden, daß die für Sulfit verbrauchte Säure nur die Hälfte des Na in demselben angibt, u. daß ferner der Sodawert abzuziehen ist. Bei den alkali- und acidimetrischen Bestst. dürfen natürlich nur neutrale Indicatoren angewendet werden. (Collegium 1907. 193—198. 25/5. [15/5.] Worms a. Rh. Chem. Lab. der Lederwerke DOERR u. REINHART.)

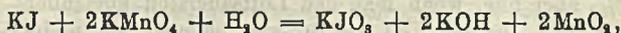
FRANZ.

Ernst Deussen, Über einen qualitativen und quantitativen Nachweis von Schwefelsäure neben Flußsäure. Sulfate lassen sich auch neben Fluoriden zu Sulfiden reduzieren, doch beeinträchtigt, wie Vf. zeigt, die Ggw. von Fluor die Rk. Zum qualitativen Nachweis von Schwefelsäure in Flußsäure dampft man dieselbe mit wenig NaHCO_3 in einer Platinschale bei 100° zur Trockne, vermischt den Rückstand mit S-freier trockner Soda, wickelt es mit verzapftem Filtrierpapier gemischt in ein kleines Stückchen Filtrierpapier und verbrennt alles in einer Platin- oder Eisendrahtspirale in der Reduktionsflamme einer Ligroin-Lötrohrleuchte. Das Filtrat der mit k. W. ausgelaugten Schmelze gibt man zu einer verdünnten mit Essigsäure angesäuerten Bleiacetatlg.; bei Ggw. von Sulfiden entsteht eine mehr oder minder starke Braunfärbung. Zur quantitativen Prüfung vergleicht man die ebenso

ausgeführte Probe mit einer solchen von bekanntem Sulfatgehalt, nur ist es erforderlich, daß der Fluorgehalt der Vergleichsprobe annähernd derselbe ist, weil bei größerem F-Gehalt die Färbung der Bleiacetatlg. beeinträchtigt wird. Aus diesem Grunde darf für die Probe nur sehr wenig Substanz verwendet werden. Nach diesem Verf. gelang es Vf., in reinster Flußsäure von KAHLEBAUM noch 0,001% SO₄ und in reinem Natriumbifluorid von MERCK 1% SO₄ nachzuweisen. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 320—23. Mai. Leipzig. Inst. v. E. BECKMANN. Lab. für angew. Chemie der Univ.) DITTRICH.

A. Komarowski, *Zur volumetrischen Bestimmung beliebiger Mengen Schwefelsäure in natürlichen Wässern*. Das von WINKLER (Ztschr. f. anal. Ch. 40. 465; C. 1901. II. 707) angegebene colorimetrische Verf. gibt bei größerem Schwefelsäuregehalt ganz ungenaue Resultate. Vf. greift deshalb auf das volumetrische Verf. von ANDREWS, der Grundlage der WINKLERSchen Methode, zurück und modifiziert es der WINKLERSchen Kritik entsprechend. Zur Ausführung desselben sind erforderlich: Reines Bariumchromat, frei von l. Chromaten u. Bariumsalzen u. BaCO₃ (darzustellen nach WINKLER); eine Lsg. von Thiosulfat (1 ccm = 1 mg SO₂) nach TREADWELL (Kurzes Lehrbuch der alkal. Chemie II. S. 447. 2. Aufl.) hergestellt; eine Lsg. von 1,839 g K₂Cr₂O₇ in 1 l W. zur Titerstellung des Thiosulfats; verd. HCl und verd. NH₃. Zu 200 ccm des zu untersuchenden W. fügt man 1 ccm verd. HCl und 0,2—0,5 g BaCrO₄; nach 5 Minuten langem gelinden Kochen und Wiederabkühlen wird bis zur schwach alkal. Rk. mit NH₃ versetzt und filtriert. 100 ccm des Filtrates werden mit überschüssigem KJ und 5 ccm konz. HCl versetzt u. nach 20 Min. mit Thiosulfat titriert; zur Korrektur der geringen Löslichkeit des BaCrO₄ in 100 ccm W. sind 0,3 ccm von der Zahl der verbrauchten ccm Thiosulfatlg. abzuziehen. Durch Multiplikation dieser Zahl mit 10 findet man die mg SO₂ im l. Das Verf. gibt genaue Resultate. — Kürzlich hat BRUNS (Ztschr. f. anal. Ch. 45. 573; C. 1906. II. 1522) ein sehr ähnliches Verf. ausgearbeitet, das aber bei größeren Mengen von H₂SO₄ nicht sehr zuverlässig zu sein scheint; seine Herst. des geschwemmten BaCrO₄ ist sehr empfehlenswert. (Chem.-Ztg. 31. 498—99. 15/5. Odessa. Chem. Zentrallab. des Finanzministeriums.) FRANZ.

E. Riegler, *Eine neue Bestimmungsmethode der Jodide in Gegenwart von Bromiden und Chloriden*. Jodide, nicht aber Chloride und Bromide, werden in alkalischer Lsg. durch Permanganat zu Jodaten oxydiert:



und diese machen, wie Vf. früher (Ztschr. f. anal. Ch. 41. 413; C. 1902. II. 960) gezeigt hat, aus Hydrazinsulfat Stickstoff frei:



letzterer wird gemessen; 1 mg N entspricht 3,94 mg KJ oder 3,01 mg J. Die Best. geschieht entweder in dem vom Vf. (Ztschr. für anal. Ch. 41. 675; C. 1903. I. 249) beschriebenen App., oder auch im KNOP-WAGNERSchen Azotometer. Zur Ausführung der Methode erhitzt man 40 ccm einer Lsg., welche nicht mehr als 0,2 g KJ enthalten darf, über freier Flamme zum Sieden, gibt so lange Permanganatkrystalle hinzu, bis die Lsg. auch nach 1—2 Minuten Kochens intensiv rot bleibt, nimmt vom Feuer, reduziert den Permanganatüberschuß durch eine Messerspitze Traubenzucker und filtriert vom Braunstein in ein 150 ccm Kölbchen, wobei das Filtrat nicht mehr als 60 ccm betragen darf. Das Filtrat säuert man mit einigen Tropfen verd. H₂SO₄ stark an und entfernt durch mehrmaliges Schütteln, indem man jedesmal dabei das Kölbchen mit einem Gummistopfen fest verschließt, die Kohlensäure.

Die so oxydierte Fl. gibt man zu etwa 0,5 g Hydrazinsulfat, welche sich in einem der angegebenen App. befinden, und ermittelt das entwickelte Stickstoffvolumen; dasselbe wird in das entsprechende Gewicht umgerechnet u. daraus durch Multiplikation mit 3,94 bezw. 3,01 die entsprechende Menge KJ, bezw. J erhalten. Nach dieser Methode ausgeführte Analysen gaben sehr gute Resultate. Zu verdünnte Lsgg. sind vorher zu konzentrieren, daß 40 ccm wenigstens 0,025 g KJ enthalten; Nitrite sind nach der Oxydation mit KMnO_4 in der angesäuerten Lsg. durch Kochen mit wenig Harnstoff zu zerstören. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 315—18. Mai.)

DITTRICH.

B. P. Caldwell, *Der Nachweis von Arsen in Wismutpräparaten* ist dadurch erschwert, daß auch reines Bi einen schwarzen Beschlag auf Porzellan liefert. Oxydation mit HNO_3 und Ausfällen der gebildeten S. mit AgNO_3 bringt keine Entscheidung darüber, ob As oder Bi vorliegt. Während aber Ag-Arseniat durch Ammoniak leicht gelöst wird, löst sich der rotbraune Flecken, wie man ihn mit Bi erhält, nicht auf. Will man ganz sicher gehen, so löst man den auf dem Porzellan erhaltenen schwarzen Beschlag in HNO_3 auf, verdampft mit HCl u. fällt die salzsaure Lsg. mit H_2S aus. Ein schwarzer Nd. zeigt Bi, ein gelber As an. (Amer. Journ. Pharm. 79. 201—3. Mai. Tulane Univ. of Louisiana. New Orleans La.)

LEIMBACH.

F. Foerster u. J. Wolf, *Über die quantitative Bestimmung des Antimons durch Elektrolyse seiner Sulfosalzlösungen*. HENZ hat gefunden (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 1; C. 1903. II. 1257), daß die aus Sulfosalzlgg. niedergeschlagenen Mengen von elektrolytischem Antimon stets etwas schwerer sind als sie theoretisch sein sollten. Andererseits hatte FISCHER (Ztschr. f. anorg. Ch. 42. 363; C. 1905. I. 285) angegeben, daß wiederholte Elektroanalysen von Sulfosalzlgg. des Antimons bei Ggw. von Reduktionsmitteln übereinstimmende Niederschläge ergeben. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß das elektrolytisch abgeschiedene Antimon nicht reines Metall ist, sondern noch irgend welche Einschlüsse von Oxyd oder anderen Verbb. enthält. Zur Prüfung wurde elektrolytisch hergestelltes Antimon im Wasserstoffstrom geglüht. Das hierbei entstehende W. wurde im Chlorcalciumrohr gewogen, der entweichende Schwefelwasserstoff in alkal. H_2O_2 -Lsg. aufgefangen u. als BaSO_4 bestimmt. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß das elektrolytisch abgeschiedene Antimon stets etwa 1% O_2 u. 0,1% S enthält. Bestimmt man die Stromausbeute an Antimon nach dem FARADAYSchen Gesetz, so erhält man dementsprechend stets mehr als 100%, aber nur, wenn man den Luftsauerstoff ausschließt. Andernfalls erhält man nur 90%, da ein Teil des Stromes offenbar zur Reduktion von Oxydationsprodd. benutzt wird. Das elektrolytisch gefällte Antimon stellt offenbar eine feste Lsg. von Oxyd und Sulfid im Metall dar. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 205—10. 10/5. [16/4.] Dresden. Lab. f. Elektroch. u. Phys. Chem. d. Techn. Hochschule.)

SACKUR.

Hugo Hermann, *Über den qualitativen Nachweis kolloidaler Kieselsäure*. Calciumsalze fallen selbst in mineralsaurer Lsg. Wolframate vollständig, die Fällung wird jedoch bei Ggw. von Natriumacetat und Essigsäure verhindert, dagegen entsteht unter gleichen Bedingungen in Silicowolframatlg. ein Nd. von Caesiumsilicododeziwolframat. Vf. versetzt 10 ccm einer 5%igen Na-Parawolframatlg. sowie 10 ccm einer 0,1%igen Kaliumsilicowolframatlg. mit je einem ccm einer Lsg. von 15 g krystall. Na-Acetat, 35 g W. u. 5 g 98%iger Essigsäure und erhält im ersteren Falle auf Zugabe von 3 Tropfen einer 5%igen CsCl_3 -Lsg. keine Fällung, im zweiten Falle einen sehr deutlichen fein krystallinischen Nd. Es soll untersucht werden, ob sich diese Rk. auch für quantitative Best. eignet. (Ztschr. f. anal. Ch.

46. 318—20. Mai. Wien. Lab. für chem. Technologie anorg. Stoffe an der K. K. Techn. Hochschule.)
DITTRICH.

A. Lidow, *Über die volumetrische Bestimmung des Wasserstoffs*. Wie bekannt, existierte bisher keine spezielle Methode zur qualitativen Best. des Wasserstoffs in seinen Verbb. Der gewöhnliche Fehler bei der quantitativen Best. des H nach der bekannten Methode beträgt $+0,3\%$. — Der Vf. schlägt eine bedeutend einfachere und dabei direkte Bestimmungsmethode des H vor; das Prinzip derselben besteht darin, daß man das Analysenobjekt mit Magnesiumpulver glüht. Hierbei ist es gleichgültig, ob die zu untersuchende Substanz anorganischer oder organischer Natur ist, ob sie im fl., festen oder gasförmigen Zustand vorkommt. In der Meistzahl der Fälle wird der H quantitativ ausgeschieden.

Die Verss. des Vf. wurden in Probierröhrchen aus schwerschmelzbarem Glas von 12—13 cm Länge u. 0,7—0,8 cm Durchmesser ausgeführt. Zur Analyse nahm er 50—100 mg Substanz und mischte sie sorgfältig mit 0,8—1 g im Wasserstoffstrom ausgeglühtem Mg (nur derartig präpariertes Metallpulver konnte, der anhaftenden Feuchtigkeit wegen, Verwendung finden), füllte alles in die ausgeglühte Röhre und bedeckte schließlich in einer 2—3 cm hohen Schicht mit Magnesiumpulver; das Ganze verschloß er mit einer dünnen Spirale aus Aluminiumband. Das Röhrchen verbindet man luftdicht mit einem LUNGESchen Volumenometer. Zur Ausführung der Analyse wird zuerst die obere Schicht des Röhrchens geglüht und alsdann erst, allmählich fortschreitend, die untere. Enthält die Analysesubstanz größere Mengen von Sauerstoff, so ist natürlich die Menge des Mg entsprechend zu vergrößern.

Im ganzen sind 40 Bestimmungen, sowohl an Substanz anorganischer (NH_4Cl , NaHCO_3 , Alaun, H_3BO_3 , MORHsches Salz), als auch organischer Natur (NH_4ONS , Hydrazinsulfat, Paraformaldehyd, Rohrzucker, Palmitinsäure, o-Toluidin etc.) ausgeführt worden. 13 Bestimmungen an anorganischen Verbb. gaben im Mittel einen Fehler von $+0,26\%$; die Grenzen betragen 0,88 und 0,01%. — Der mittlere Fehler aus 30 Wasserstoffbestimmungen an organischen Substanzen betrug 0,54%. Schließt man hiervon die Resultate aus, welche für die Fettsäuren von hohem Molekulargewicht, für Amidoderivate der Fettreihe und Alkaloide (für diese Substanzen ist die Methode in der vorliegenden einfachen Form nicht verwendbar), erhalten wurden, so vermindert sich der durchschnittliche Fehler auf $+0,24\%$; die Grenzen betragen 0,69 und 0,03%. Die Methode ist durch die Leichtigkeit u. Einfachheit der Ausführung vorteilhaft ausgezeichnet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 195 bis 208. 2/6. Charkow.)
LUTZ.

A. Lidow, *Zur Methodik der volumetrischen Wasserstoffbestimmung*. Zu der Methode, welche in der vorst. Abhandlung geschildert worden ist, wäre zu bemerken, daß sie einen nicht bedeutenden, aber doch recht veränderlichen Fehler enthält. Beim Glühen des Röhrchens vereinigt sich ein Teil der in ihm befindlichen Luft mit dem metallischen Mg, wodurch natürlich das resultierende Wasserstoffvolumen eine Veränderung erfährt. Um diesen Fehler zu vermeiden, evakuiert man das Röhrchen vor der Operation, füllt es alsdann mit reinem trockenem Wasserstoff und beginnt alsdann erst mit dem Glühen.

Gleichzeitig mit dem H kann man aus derselben Analysenprobe auch Schwefel, Halogene und Stickstoff bestimmen. — Zur S-Best. wird das Röhrchen nach dem Glühen zerschlagen, das Ganze schüttet man unter Eiskühlung in einen Kolben mit W. und oxydiert mit $\text{Br} + \text{HCl}$. Hierauf filtriert man, entfernt den Bromüberschuß durch Kochen und bestimmt die H_2SO_4 auf üblichem Wege als BaSO_4 . Die Resultate sind gut. — Zur Halogenbest. löst man die mit Mg geglühte

Probe unter sorgfältiger Kühlung in verd. HNO_3 , filtriert und fällt mit AgNO_3 . — Die genaue Best. des vom Mg fixierten N nach der KJELDAHL'schen Methode bereitet einige Schwierigkeiten. Deshalb verfährt man besser in folgender Weise: Der Röhreninhalt wird nach dem Glühen in einem möglichst geringen Überschuß von verd. H_2SO_4 gelöst; hierauf filtriert man, füllt auf 200 ccm auf u. nimmt einen entsprechenden Teil zur N-Best. mittels unterbromigsaurer Natriums (Bromlauge). Man verwendet mit Vorteil das LUNGESche Nitrometer zu dieser Best.

Bei der Wasserstoffbest. in leichtflüchtigen Substanzen benutzt man zum Abwägen die üblichen Glaskügelchen mit einer dünnen Capillare. Das Kügelchen wird in die Zersetzungsröhre mit der Spitze nach vorn gebracht. Man nimmt in diesem Falle längere Röhren (20 cm) und füllt sie bis zu $\frac{4}{8}$ mit Mg-Pulver; es versteht sich von selbst, daß man zuerst die vordere Schicht des Pulvers erhitzt u. erst hierauf allmählich den Teil des Röhrchens, in welchem sich das Analysenobjekt befindet.

Besondere von M. KUSNEZOW ausgeführte Verss. haben gezeigt, daß man für die Zers. von KW-stoffen mit Vorteil *Aluminiumpulver* verwendet; die Zers. ist vollständig, u. die Röhre wird nicht durch ausgeschiedenes Si geschwärzt; wie bei Verwendung von Mg zum Erhitzen der gefüllten Röhren verwendet man mit Vorteil eine elektrische Heizvorrichtung; die leichtverständliche Einrichtung der Apparatur ist aus einer im Original befindlichen Zeichnung zu ersehen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 208—11. 2/6. Charkow.)

LUTZ.

H. Neubauer, *Zur Bestimmung des Kalis in Kaliumsalzen und Mischungen nach der modifizierten Finkenerschen Methode*. Vf. kann den Verbesserungsvorschlägen von KLING und ENGELS (Ztschr. f. anal. Ch. 45. 315; C. 1907. I. 360) nicht in allen Punkten beistimmen. Ein *Waschen des Leuchtgases* ist nicht nötig, die von ihm eingeschaltete Waschflasche dient nur zur Kontrolle der Stärke des Gasstromes; es genügt jedoch auch ohne Verwendung einer Waschflasche, die Flammen auf 2 cm Höhe einzustellen, den Schlauch einen Augenblick zusammenzukneifen und dann einzuleiten. — Beim *Erhitzen des Kaliumplatinchlorids* genügt es, den Tiegel *nur ganz schwach* zu erhitzen; bei sorgfältigem starken Erhitzen wird leicht unverändertes Kaliumplatinchlorid von gesintertem oder geschmolzenem Kaliumchlorid eingeschlossen. — Die *Behandlung des Tiegels* mit dem auf dem Platinschwammfilter gesammelten u. reduzierten Nd. mit warmer starker HNO_3 ist dagegen sehr zweckmäßig. — Zur *Reinigung schlecht filtrierender* Tiegel empfiehlt Vf. Ausschmelzen mit trockener Soda, Auskochen mit verd. HNO_3 u. h. W. — Zur *Kalibest.* bei Ggw. von Phosphaten und NH_4 -Salzen, also *in gemischten Düngemitteln*, ist es besser, den wss. Auszug mit Kalkmilch statt mit $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zu versetzen und den Überschuß davon durch Oxalsäure zu entfernen, da Kalkmilch das Glas nur wenig angreift und die Phosphorsäure vollständiger ausfällt als Ammoniumcarbonat.

Zur *Kalibest.* in *Mischdüngern* hält Vf. folgendes Verf. für das empfehlenswerteste: 10 g Substanz werden im 500 ccm-Kolben mit 300 ccm W. $\frac{1}{2}$ St. gekocht, mit verd. Kalkmilch unter Zusatz von 1 Tl. Phenolphthalein eben alkalisch gemacht und nach einigen Minuten so viel Oxalsäure (zweckmäßig $\frac{1}{1}$ -u.) zugefügt, bis die Fl. entfärbt ist. Nach dem Abkühlen, Auffüllen zur Marke, Mischen und Filtrieren werden vom Filtrat 25 ccm = 0,5 g Substanz in kleiner Platinschale abgedampft und die Schale zur Verjagung der NH_4 -Salze erhitzt. Der mit W. unter Zusatz von wenig HCl aufgenommene Rückstand wird von SiO_2 und Gipsflocken durch Filtrieren befreit, das Filtrat mit Platinchlorid eingedampft und in gewöhnlicher Weise weiter behandelt. Nach Reduktion des Platins braucht man den Tiegel zur Lösung der geringen Menge Gips nur mit etwa 10%iger NH_3 zu be-

handeln, um vollkommen reines Platin zu erhalten. — Bei Anwendung von nur 9,622 g statt 10 g Substanz entspricht die Anzahl der gewogenen cg Pt dem $\%$ ischen Kaligehalt der Substanz. (Ztschr. f. anal. Chem. 46. 311—14. Mai. Bonn. Landw. Versuchsstation.)
DITTRICH.

H. Pellet, *Über die Calcination der Bariumsulfatniederschläge und das Trocknen der Niederschläge vor der Calcination.* Vf. bestätigt das Ergebnis der Unterss. DE KONINCKs (C. 1907. I. 1458) und fügt hinzu, daß man auch sehr viel Zeit sparen kann, ohne die Genauigkeit der Analyse zu beeinträchtigen, wenn man das Filter naß verascht. Schließlich aber macht er noch darauf aufmerksam, wie unnötig viel Zeit man auf Feuchtigkeitsbestst. zu verwenden pflegt. 5 g Zucker z. B. geben ihre ca. 0,05 g Feuchtigkeit schon in höchstens 15 Minuten ab, während man sie meistens 2—3 Stunden erwärmt. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 186—88. 15/5.)

LEIMBACH.

Ragnvald Stören, *Über die Trennung des Eisens von anderen Metallen der Eisengruppe.* Vf. sucht die nicht leichten und zeitraubenden basischen Fällungen von Eisen zur Trennung von den anderen Metallen der Eisengruppe, namentlich von Ni, Co und Mn, in verschiedener Weise zu umgeben. 1. Einmal behandelte er, ähnlich wie es HEIDENREICH (Ztschr. f. anal. Ch. 40. 15; C. 1901. I. 857) getan, Fe-haltige und Fe-freie Ni- und Co-Lsgg. mit metallischem *Aluminium*, ohne daß Ni und Co vollständig reduziert wurden, viel eher wurde dabei sogar auch metallisches Fe erhalten. 2. Gemische von Eisen- und Manganverb. wurden im Platintiegel mit Pottasche (+ Soda) geschmolzen, das gebildete Eisenoxyd und KMnO_4 durch warme, mit CO_2 gesättigte 25%ige Kalilauge getrennt und rasch filtriert; nur bei geringem Mn-Gehalt (etwa 2,5%) werden gute Resultate erhalten. 3. Bei Versuchen *die Sulfate durch Erhitzen zu spalten*, zeigte es sich, daß sich zwar Ni-Sulfat schwerer als Cu- und Fe-Sulfat spalten läßt, daß jedoch diese Rk. nicht zu quantitativen Trennungen zu verwenden ist. Ist dagegen nur Fe-Sulfat zugegen, so läßt es sich durch Erhitzen auf etwa 600° vollständig in Fe_2O_3 u. SO_3 zerlegen, während NiSO_4 nur entwässert wird und durch Ausziehen mit Ammoniak quantitativ ausgezogen werden kann; beim Eisenniederschlag wurden nur Spuren von Ni u. beim Ni nur Spuren Fe gefunden. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 299—307. Mai.)

DITTRICH.

Fernand Repiton, *Titrimetrische Zinkbestimmung.* Zur Best. des Zinks fällt man dasselbe, nachdem andere Metalle entfernt sind, in ammoniakalischer Lsg. durch Natriumsulfid; die Erkennung eines Überschusses an letzteren ist schwierig und es sind verschiedene Methoden dafür angegeben worden. Vf. empfiehlt für diesen Zweck, den Überschuß an Natriumsulfid durch $\frac{1}{10}$ n. Jodlsg. zurückzutitrieren, welche gleichzeitig gegen die immer frisch bereitete Sulfidlsg. eingestellt ist, jedoch ohne Anwendung von Stärke, weil die Jodstärke mit dem ausgefällten ZnS sich zersetzt. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 183—86. 15/5.)

DITTRICH.

Hermann Grossmann und Bernhard Schück, *Eine neue Bestimmungsmethode des Nickels und ihre Anwendung in der Analyse zur Trennung des Nickels vom Kobalt und Zink.* Bei der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3356; C. 1906. II. 1585. 1873) beschriebenen Nickelrk. ist die Abscheidung des *Nickeldicyandiamidins* praktisch vollständig, sodaß Ni in dieser Form quantitativ niedergeschlagen werden kann. Zu diesem Zweck setzt man zu einer konz. Ni-Salzlsg. die 4—5-fache Menge festen oder besser gel. *Dicyandiamidsulfats* (Nickelreagens GROSSMANN), einige ccm NH_4Cl -Lsg. und viel überschüssiges NH_3 . Die entstehende blaue Lsg. wird dann unter Umrühren mit wenig überschüssiger 10%ig. KOH versetzt, worauf aus der klaren, gelb gewordenen Fl. der krystallinische Nd. auszufallen beginnt. Da

größere Mengen NH_4 -Salz den Nd. lösen, sind dieselben zu vermeiden. Zur völligen Abscheidung des Nd. läßt man über Nacht k. stehen, filtriert dann und wäscht mit NH_3 -haltigem W. aus. Nach dem Trocknen wird das Filter verascht und der Nd. im Tiegel vorsichtig geglüht; der Rückstand kann durch Behandeln mit konz. H_2SO_4 und einigen Tropfen rauchender HNO_3 in wägbares NiSO_4 übergeführt werden, oder nach dem Auflösen in SS. elektrolytisch als Metall bestimmt werden.

Soll das Verf. zur quantitativen Trennung des Nickels vom Kobalt angewendet werden, so muß Co als Kobaltverb. vorliegen. Man arbeitet wie folgt: Zur Lsg. der beiden Salze gibt man einige Tropfen NH_4Cl -Lsg. und NH_3 bis zur Lsg. eines etwaigen Nd.; dann fügt man überschüssiges NH_3 u. einige cem reinen 10%ig. H_2O_2 hinzu oder leitet einigen kräftigen O-Strom ein, wodurch das Co in ca. $\frac{1}{2}$ Std. vollständig oxydiert wird. Die Fällung des Ni erfolgt dann wie oben. Aus dem Filtrat kann Co elektrolytisch oder durch H_2S gefällt werden; das Sulfid kann als Sulfat zur Wägung gebracht werden. Da die Methode bequem durchzuführen ist, eignet sie sich auch zum Nachweis von Ni und Co im Gange der qualitativen Analyse: Die beiden Sulfide werden in Königswasser gel., die Lsg. wird fast zur Trockne eingedampft und wie oben behandelt. Bei der in gleicher Weise zu bewirkenden Trennung des Ni von Zn bleibt letzteres als Zinkat in Lsg. und wird aus dem Filtrat als ZnS gefällt. Die Trennung des Ni von Fe ist nach diesem Verf. nicht möglich, da das durch NH_3 gefällte $\text{Fe}(\text{OH})_3$ stets etwas Ni in in den Nd. mitnimmt; ebenso verhält sich $\text{Al}(\text{OH})_3$. Die Resultate der Beleganalysen zeigen vielfach gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. (Chem.-Ztg. 31. 535—37. 25/5.) FRANZ.

B. Marcille, *Jodzahl des Olivenöls; Abweichungen bei tunesischen Ölen*. Vf. fand bei Ölen, welche er aus tunesischen Oliven selbst gepreßt hatte, nach der Methode von VIJS Jodzahlen, deren Maxima beim Öl selbst zwischen 92 u. 95,5 u. bei den flüssigen SS. zwischen 106,5—109 lagen; diese Zahlen sind höher als die üblichen Grenzzahlen und müssen bei Beurteilung von Olivenöl berücksichtigt werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 188—91. 15/5. Tunis. Lab. der Ackerbau-direktion.) DITTRICH.

B. Sjollema, *Feuchtigkeitsbestimmung auf direktem Weg*. Die Mitteilung VAN DER LAANS über eine Methode der Wasserbest. in Nahrungsmitteln veranlaßte den Vf., auf eine ähnliche Methode zurückzukommen, die er an allerdings schlecht zugänglichem Orte bereits 1902 beschrieben hat. Er destilliert 40—50 g Nahrungsmittel mit 200—250 cem Xylol aus einem kupfernen Literkolben und leitet die Dämpfe durch eine Röhre von 3—4 mm Durchmesser auf den Grund einer oben weiten, unten engen und kalibrierten Vorlage mit doppeltdurchbohrtem Kork, durch den außer dem Zuleitungsrohr auch ein aufrechtes Ableitungsrohr geführt ist. In die Vorlage bringt er schon vor der Dest. 2 cem W. und leitet die Dest. so, daß sie ungefähr 15 Minuten dauert. Dann erübrigt sich auch die Verwendung eines Rückflußkühlers an Stelle des Ableitungsrohrs. Die Resultate dieser Methode stimmten sehr befriedigend mit denen der gewöhnlichen Methode überein. (Chemisch Weekblad 4. 343—47. 25/5. Groningen. Rijkslandbonwproefstation.) LEIMBACH.

F. H. Van der Laan, *Noch einmal die Destillationsmethode*. Vf. kann die von SJOLLEMA (s. vorst. Ref.) mitgeteilte Methode der Wasserbest. in Nahrungsmitteln nicht empfehlen, weil Xyloltropfen in der Wasserschicht und Wassertropfen in der Xylolschicht hängen bleiben, worauf schon SJOLLEMA selbst aufmerksam macht, ferner aber auch, weil bei der niederen Temperatur des sd. Xylols nicht immer alles W. aus dem zur Unters. stehenden Material herausgeht. So lieferte z. B.

Mais nur 11,0%, statt 13,2% W., Apfelsinen 76,5% statt 85,1%. (Chemisch Weekblad 4. 359—60. 1/6. [Mai.] Haarlem. Lab. des Kolonial-Museums.) LEIMBACH.

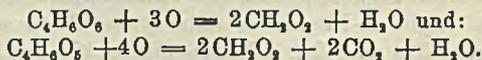
Alfred C. Chapman u. Percy Whitteridge, *Eine neue Methode für die Bestimmung der Weinsäure*. Das Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit des *Wismut-tartrates* in verd. Essigsäure. Zur Ausführung desselben wird eine ca. 0,1 g Weinsäure entsprechende Substanzmenge abgewogen und in ca. 40 ccm W. aufgelöst. Die Lsg. wird dann entweder mit KOH oder Essigsäure neutralisiert u. zum Kochen erhitzt. Nun fügt man 15 ccm der Wismutlg. (30 g kryst. Wismutnitrat in 20 ccm Eg., auf 300 ccm verd.) hinzu, rührt einige Minuten lang kräftig um, filtriert, wäscht h. aus, löst den Nd. in 20 ccm h. 10%ig. H₂SO₄ u. wäscht das Filter mit weiteren 30 ccm der S. aus. Die schwefelsaure Lsg. wird dann mit wenig überschüssigem Permanganat versetzt, das mit Oxalsäure zurücktitriert wird. Verwendet man eine 1%ige KMnO₄-Lsg., dann sind 14 ccm derselben 0,1 g Weinsäure äquivalent. Das Verf. gibt gute Resultate. Citronensäure, Oxalsäure und Äpfelsäure werden bei diesem Verf. mitbestimmt; Bernsteinsäure wird zwar gefällt, aber nicht oxydiert. Zur Best. der Weinsäure in Weinen ist das Verfahren unbrauchbar, da Tannin u. andere Stoffe mitbestimmt werden; Rohrzucker, Traubenzucker u. Fruchtzucker haben keinen Einfluß auf das Resultat. (The Analyst 32. 163—66. Mai. [10/4*.]

FRANZ.

A. W. J. Macfadden, *Untersuchung über Blei und Arsen in Weinsäure nebst Bemerkungen über die Anwesenheit dieser Verunreinigungen in Citronensäure und Weinstein*. Mit Rücksicht auf die Verwendung, welche Weinsäure, Citronensäure und Weinstein als Nahrungsmittel oder Drogen finden, sind anerkannte Vorschriften über nicht einwandfreie Verunreinigungen derselben erforderlich. In diese Waren kommen bei ihrer Gewinnung Arsen und Blei. Nun sind aber die Anforderungen der britischen Pharmakopöe (1885 u. 1898) zum Nachweis des Bleies und Arsens in Weinsäure oder Citronensäure ungeeignet, so daß sich ein Bedürfnis nach einer numerischen Begrenzung der zulässigen Mengen für die Handels- u. Untersuchungspraxis herausgestellt hat. Eine solche ist bereits für den Weinstein durch ein freies Übereinkommen geschaffen worden, nach welchem die Maximalwerte 0,002% für Blei und 0,00014% für Arsen sind. Dementsprechend sollten auch für die beiden Säuren diese Zahlen als obere Grenze anerkannt werden, da nach der Art, wie diese als Nahrungsmittel verbraucht werden, eine Schädigung durch die geringen Verunreinigungen nicht zu befürchten ist. (The Analyst 32. 189—94. Mai.)

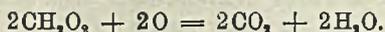
FRANZ.

Mestrezat, *Oxydation der Wein- und Äpfelsäure; ihre Bestimmung durch Permanganat*. Permanganat oxydiert in saurer Lsg. Wein- und Äpfelsäure unter B. von Ameisen- und Kohlensäure:



Die Reaktion kann zur quantitativen Bestimmung beider Säuren benutzt werden. Man läßt zu Proben von 0,10—15 g Wein- oder Äpfelsäure, welche in 10 ccm verdünnter H₂SO₄ (1 : 5 Vol.) und ca. 50 ccm W. gelöst und fast zum Sieden erhitzt sind, $\frac{1}{5}$ -n. Permanganatlg. (6,323 g im l) in Mengen von je 1 bis 2 ccm fließen, bis bei öfterem Erhitzen auf 95° Ausscheidung von braunen Manganoxydhydratflocken erfolgt, während die Fl. klar bleibt und violett gefärbt ist; nun fügt man 20 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Oxalsäure (12,606 g im l) hinzu und titriert mit Permanganat die nicht zur Oxydation des Mangans verbrauchte Oxalsäure zuerst. Zieht man von dem Gesamtvolumen Permanganat die für die Oxydation der Oxalsäure verbrauchte Menge ab, so erhält man die für die Oxydation der angewandten SS. erforderlichen

ccm. Dabei wird auch ein geringer Teil Ameisensäure verbrannt und 1 l $\frac{1}{6}$ -n. Permanganat oxydiert 4,37 g Weinsäure oder 3,042 g Äpfelsäure. Arbeitet man aber in alkal. Lsg., so wird auch die Ameisensäure vollständig oxydiert:



Die Gleichungen lauten also für Weinsäure: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 5\text{O} = 4\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ und für Äpfelsäure: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 6\text{O} = 4\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Man arbeitet zunächst wie vorher in saurer Lsg., bis die Fl. eben violett ist und macht dann durch Zugabe von wasserfreier reiner Soda alkalisch, erhitzt zum Kochen, gibt weiter Permanganat bis zur Violettfärbung hinzu, säuert mit 10 ccm verd. H_2SO_4 an, zerstört die Manganoxycide mit 20 ccm $\frac{1}{6}$ -n. Oxalsäure und titriert mit Permanganat zurück. Nach Verss. des Vf. genügt 1 l $\frac{1}{6}$ -n. Permanganat zur Oxydation von 3,06 g Weinsäure bezw. 2,35 g Äpfelsäure. Diese Zahlen sind etwas niedriger, als der Theorie entspricht, da bei der Verbrennung auch etwas Aldehyd gebildet wird, welcher sich infolge seiner Flüchtigkeit der Oxydation leicht entzieht, während ein anderer Teil (etwa $\frac{1}{8}$) in Essigsäure verwandelt wird. Immerhin läßt sich die Methode gut verwenden. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 173—78. 15/5. Montpellier. Biolog. Inst. der Mediz. Fakultät.)

DITTRICH.

E. Leturc, Schneller Nachweis der Harnsäure in den organischen Sedimenten und Steinen. Zum Nachweis der Harnsäure kann die von RIEGLER beobachtete Blaufärbung mit Wolframsäure $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dienen. In einer Porzellanschale gibt man zu einer kleinen Fingerspitze voll pulverförmigen Untersuchungsmaterials ca. 1 ccm destilliertes W., erwärmt leicht bis zur Lsg., gibt 2 ccm des MOREIGNESchen phosphorwolframsauren Reagens hinzu, bewegt und versetzt noch mit 1—2 Tropfen Natronlauge. Bei Ggw. von Harnsäure entsteht eine prächtige Blaufärbung. Die Rk. ist noch wie 1 : 100000 empfindlich. Das MOREIGNESche Reagens bereitet man aus 20 g reinem wolframsauren Na und 10 g Phosphorsäure (D. 1,30) in 100 g W. durch 20 Minuten langes Kochen. Das verdampfende W. ersetzt man wieder und säuert die alkalisch gewordene Lsg. mit HCl an. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 194—95. 15/5.)

LEIMBACH.

F. Strohmmer und O. Fallada, Zur Bestimmung des Zuckergehaltes in Trocken- und Zuckerschnitzeln. Vf. konnten durch Verss. nachweisen, daß die gewöhnliche Methode der h. wss. Digestion bei Zuckerschnitzeln zu hohe Resultate für den Zuckergehalt ergeben. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 224—27.)

BRAHM.

Alvin S. Wheeler, Eine neue Farbenreaktion der Lignocellulosen. Die Salze der Nitroaniline geben mit Lignocellulosen eine charakteristische blutrote Farbenrk., besonders rasch in h. Lsg. m-Nitroanilin färbt etwas blasser als die o- u. p-Verb. Zur Darst. des Reagens löst man 2 g p-Nitroanilin in 100 ccm HCl (D. 1,06); die Lsg. verändert sich durch einjähriges Stehen im Tageslicht nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1888—90. 11/5. [14/3.] Univ. von Nordcarolina.)

BLOCH.

P. Grélot, Über die Verwendung von Sublimat als Konservierungsmittel für die zur Analyse bestimmte Milch. (Forts. von S. 100.) Ein für den genannten Zweck sehr brauchbares Konservierungsmittel ist nach den Erfahrungen des Vfs. Quecksilberchlorid in einer Menge von 0,2 g pro l Milch. Es ermöglicht eine genügend lange Konservierung der Milchproben, beeinflußt die physikalischen u. chemischen Konstanten der Milch in keiner Weise, ist bequem zu handhaben und von den Händlern nicht zu betrügerischen Zwecken als Konservierungsmittel verwendbar. Vf. schlägt vor, Pastillen von 0,05 g HgCl_2 und 0,0125 g NH_4Cl herzustellen und

einer Milchprobe von 250 ccm eine Pastille zuzusetzen. (J. Pharm. et Chim. [6] 25. 423—28. 1/5. Nancy. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Lucien Robin, *Über den Nachweis der Fälschung von Kakaobutter durch Cocosfett*. Die für den Nachweis der Fälschung der Butter und des Schweinefettes durch Cocosfett angegebene Methode (Ann. Chim. analyt. appl. 11. 62; C. 1906. I. 972; C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 512; C. 1906. II. 1691; Ann. Chim. analyt. appl. 12. 14. 52; C. 1907. I. 671. 1513) kann auch zum Nachweis von fremden Fetten in Kakaobutter dienen. Wie aus einer Tabelle zu ersehen, ist bei derartigen Fälschungen 1. die Zahl der in A. 1. SS. wenigstens gleich 3, 2. das Verhältnis:

$\frac{\text{VZ.}}{\text{A. 1. SS.}}$ kleiner als 60. Der Zahl 45—60 entspricht ein Zusatz von 5—10% Cocosfett, 35—45 einem solchen von 10—15%, u. 25—35 einem Zusatz von 15 bis 20%. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 181—82. 15/5. Paris. Städt. Lab.) DITTRICH.

W. Ludwig u. H. Haupt, *Nachweis von Cocosfett in Butter*. Im Anschlusse an ihre frühere Arbeit (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 12. 521; C. 1906. II. 1878) führen Vf. aus, daß der vorwiegende Gehalt des Butterfettes an Ölsäure gegenüber dem hohen Gehalte des Cocosfettes an Laurinsäure den Unterschied sowohl in der Refraktometerzahl der aus Butter und aus Cocosfett dargestellten Fettsäuren, als auch in der Einw. derselben auf Furfuramid u. Anilin bedingt. Die Refr. der freien SS. wird nur durch die in h. W. unl. bedingt, und zwar steigt die Refraktometerzahl mit dem Mol.-Gew. von 0,3 bei 40° der Caprylsäure über 15,2 bei 40° der Laurinsäure bis zu 44,7 bei 40° der Ölsäure. Im Butterfett sind nun von nichtflüchtigen SS. Stearin-, Palmitin- und Ölsäure als Glyceride vorherrschend, im Cocosfett dagegen die Triglyceride der Myristin- (Refr. bei 40°: 21,3) und Laurinsäure.

Die Rk. mit Furfuramid, $(C_6H_4O)_3N_2$, beruht auf dessen Überführung durch SS. in das intensiv rote Furanilin, $C_6H_5O \cdot CH \cdot (C_6H_4 \cdot NH_2)_2$, und der Zerstörbarkeit des letzteren durch wss. NH_3 . Zur Herst. des Reagenses wird eine Lsg. von 0,5 g salzsaurem Anilin in 25 ccm A. von 96% mit einer Mischung von 5 ccm 1%iger alkoholischer Furfurollsg. u. 1 ccm Phenol als Träger der Rk. vermischt und dann mit NH_3 (etwa 10 Tropfen 5%iger NH_3 -Fl.) bis zum Umschlag ins Gelbröthliche titriert. Nach zwei Stunden ist das Reagens wie folgt zu verwenden: 20 Tropfen der Fettsäuren werden in einem Reagensglase in 5 ccm A. von 96% gelöst, wenn nötig unter Erwärmen, und nach dem Abkühlen mit genau 0,5 ccm des Reagenses versetzt. Die SS. der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ führen unter Bindung des NH_3 das Furfuramid in das Furanilin über, und zwar um so stärker, je niedriger das Mol.-Gew. ist. Von den in h. W. unl. und nichtflüchtigen SS. wirkt insbesondere die Laurinsäure am stärksten. Die Ölsäure dagegen bindet nicht nur das NH_3 , sondern verhindert auch die B. des Furanilins; sie läßt die Rk. nicht nur nicht eintreten, sondern hebt sie auch bei den anderen Fettsäuren auf, sobald sie im Überschusse vorhanden ist.

Eine Mischung der Butter-, Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure zu gleichen Teilen gibt obige Farbenrk. und hat die Refr. 12,7 bei 40°, die nach dem Entfernen der wasserlöslichen Fettsäuren durch Auskochen und Waschen mit h. W. — entsprechend der Herst. der Fettsäuren aus den Fetten — auf 23,0 steigt. Werden nun je 7,5 Tle. des Säuregemisches mit der Refr. 12,7 einerseits mit 2,5 Tln. Ölsäure u. andererseits mit 2,5 Tln. Laurinsäure versetzt, so werden die Refr. entsprechend 20,5 u. 13,3, bzw. nach dem Behandeln mit h. W. 29,0 u. 20,8. Die Farbenrk. tritt nur noch bei den mit 25% Laurinsäure versetzten SS. ein. Je mehr sich also die Refr. eines Fettsäurege-

misches von der Refr. der Laurinsäure ab nach der der Ölsäure zu erhöht, um so schwächer wird die Farbenrk., sie verschwindet ganz beim Überwiegen der Ölsäure.

Da nun die Refr. der aus Butterfett erhaltenen unl. SS. zwischen 29—31 liegt, und die Farbenrk. mit ihnen nicht eintritt, so muß unter ihnen die Ölsäure vorherrschen, entsprechend dem mit 25% Ölsäure versetzten Säuregemisch nach dem Behandeln mit h. W. Die Cocosfettsäuren bringen dagegen die Farbenrk. scharf hervor, entsprechend dem mit 25% Laurinsäure versetzten Säuregemisch. Die Verminderung des Gehaltes der Butterfettsäuren an Ölsäure bedingt somit stets eine Erniedrigung der Refr. und Auslösung der Farbenrk. und deutet auf aus Cocosfett stammende Laurinsäure hin. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 605 bis 610. 15/5. Leipzig. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Edward Hinks, *Nachweis von Cocosfett in der Butter*. Die bisher beschriebenen quantitativen Unters.-Methoden sind bei der schwankenden Zus. der Butter in ihren Resultaten sehr unsicher. Zum qualitativen Nachweis von 5—10% Cocosfett in der Butter eignet sich folgendes Verf.: 5 ccm des geschmolzenen und filtrierten Fettes werden im doppelten Volumen Ä. gel. und in einem Reagensglas mit Eis gekühlt. Von den nach einer halben Stunde abgeschiedenen festen Glyceriden wird durch ein Faltenfilter schnell abgessogen. Die äth. Lsg. wird eingedampft u. das zurückbleibende Fett in ein Reagensglas gebracht, in dem es mit der 3- bis 4-fachen Menge A. (96—97 Volumen-%) bis zum völligen Auflösen gekocht wird. Man läßt dann auf Zimmertemperatur abkühlen und hält danach die Temperatur 15 Minuten lang auf 5°. Nun wird die alkoh. Lsg. rasch filtriert und auf 0° abgekühlt. Es entsteht in kurzer Zeit ein flockiger Nd., welcher in Ggw. von Cocosfett charakteristische Krystalle enthält, welche u. Mk. mit 250—300-facher Vergrößerung identifiziert werden können. Butter zeigt eine Abscheidung von runden Körnern, reines Cocosfett bildet feine Nadeln; bei einem Gemisch beider beobachtet man beide Gebilde nebeneinander: die feinen, fedrigen Krystalle, manchmal zu Büscheln gruppiert, oder aus den Butterkugeln herauswachsend. 10% Rindertett, Baumwollsamöl oder Sesamöl geben keine mkr. Rk. und stören auch die des Cocosfettes nicht. Schweinefett dagegen bildet sternförmige Gruppen von Krystallen, welche die Butterkugeln fast völlig verdecken, aber doch leicht von den charakteristischen Cocoskrystallen zu unterscheiden sind. Bei der Ausführung der mkr. Unters. muß schnell und bei möglichst niedriger Temperatur gearbeitet werden, da diese Abscheidungen leicht wieder gelöst werden. — Bei einer großen Zahl von Unters. gab das Verf. richtige Resultate. Ein Einfluß des Futters der Kühe konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Die sich abscheidenden Krystalle sind wahrscheinlich ein oder mehrere Glyceride des Cocosfettes. (The Analyst 32. 160—61. Mai. [10/4*].)

FRANZ.

G. Bouchard, *Über das spezifische Gewicht der Seifen*. Zur Best. der D. von Seifen schneidet Vf. aus der Mitte des Seifenstückes einen Würfel von 10—20 g und hängt dies an einem feinen Faden oder an einem Haar an einem galgenartigen Halter auf. Nun gibt man auf die eine Seite einer Wage ein Gefäß mit einer Fl. von 15°, in welchem Seife unl. ist, wozu sich besonders rektifiziertes Terpentinöl empfiehlt, gibt ein Gewicht, das schwerer als das Seifenstück ist, hinzu (P) und bringt alles ins Gleichgewicht. Läßt man jetzt die Seife vollständig eintauchen, so muß man, um wieder Gleichgewicht zu erzielen, statt P ein kleineres Gewicht p auflegen. Schneidet man sodann den Faden entzwei und wiegt wieder, so erhält man mit $P - p'$ das Gewicht des Seifenstückes. D ist dann $= d \frac{P - p'}{P - p}$. Bei Seifen, welche kleine Hohlräume enthalten, empfiehlt es sich, statt eines festen

Stückes Streifen von 3—5 mm Dicke zu nehmen. Aus zahlreichen angestellten Proben hat Vf. erkannt, daß sich aus *D* ein Schluß auf die Güte einer Seife ziehen läßt, besonders, wenn man auch das Fett noch bestimmt. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 192—94. 15/5.) DITTRICH.

F. Schwarz und L. Hartwig, *Über den Nachweis von Seife in Zwiebäcken*. Nach der Begründung eines schöffengerichtlichen Urteils, auf die ein Erlaß des des Preußischen Ministeriums der geistlichen, Unterrichts- u. Medizinalangelegenheiten vom 8/10. 1906 hinweist, sollen Zwiebäcke oder Zwiebackextrakt zuweilen einen Zusatz von Seife erhalten. Da in diesem Falle letzterer 1,2% davon enthielt, so war in dem Zwiebacke mit 0,18% Seife zu rechnen, wenn der durch Gären und Backen bewirkte Gewichtsverlust zu $\frac{1}{3}$ des Teiggewichtes angenommen wird. Ein Verf. zum Nachweise von Seife in Zwiebäcken muß demnach noch 0,15 bis 0,2% davon sicher nachweisen lassen. Zu dem Zwecke digerierten Vf. je 25 g seifenfreien Zwiebackpulvers, das mit je 0—0,15—0,4—0,8—1,6 g Seife (*Sapo medicatus*) in 100 g versetzt worden war, mit 100 ccm absol. A. etwa zwölf Stunden bei Zimmertemperatur; hierauf wurde filtriert und der A. auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde dann mit wenig Ä. vom Fett möglichst befreit, mit h. W. aufgenommen u. nach dem Erkalten filtriert. Diese hiernach erhaltenen wss. Lsgg. reagierten nun bei den seifenhaltigen Proben schwach alkal., schäumten stark beim Umschütteln und gaben mit CaCl_2 u. BaCl_2 Fällungen.

Um festzustellen, ob dem Zwiebackteig zugesetzte Seife beim Gären und Backen zersetzt werde, ließen Vf. verschiedene Proben Zwiebäcke herstellen; die eine (1) war frei von Seife, zwei andere enthielten 0,48 (2) bzw. 1,47% Seife (3), auf fertigen Zwieback bezogen. Eine weitere Probe (4) enthielt 10% des Teiges Zwiebackextrakt, der aus Zucker, Capillärsirup, Schmalz, gelbem Farbstoff und K_2CO_3 bestand, und eine letzte Probe (5) außerdem noch 0,45% Seife, auf fertigen Zwieback bezogen. Nach dem angegebenen Verf. war nun in keiner dieser fünf Proben Seife nachzuweisen. War diese durch die entstandenen Brotsäuren gespalten worden, so mußte sich in den seifenhaltigen Proben mehr freie Fettsäure nachweisen lassen als in den seifenfreien, außerdem mußte die Aschenalkalität erhöht werden; allerdings wird diese durch Verwendung K_2CO_3 -haltigen Extraktes und der Gehalt an jenen durch Butter mit hohem Säuregrad beeinflußt.

Zur Best. des Gehaltes an freien SS. wurden je 25 g gepulverten Zwiebacks im 200 ccm-Kolben mit 175 ccm einer mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH neutralisierten Mischung gleicher Teile absol. A. u. Ä etwa zwölf Stunden digeriert, dann auf 200 ccm aufgefüllt u. in 100 ccm der klaren Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. Phenolphthalein als Indicator titriert; es wurden für 100 g Zwieback verbraucht bei Probe:

	1	2	3	4	5
ccm n. NaOH	1,04	1,64	3,00	0,44	0,76.

Wurde mit PAe. digeriert, so wurde, entsprechend der Unlöslichkeit der Milchsäure darin, weniger gefunden, nämlich für Probe 1: 0,52 u. Probe 3: 2,54 ccm; die Differenz war aber dieselbe. Der Gehalt an freien Fettsäuren ist also tatsächlich bei seifehaltigen Zwiebäcken höher als bei seifenfreien. Weitere Verss. sollen dartun, ob hierauf, sowie auf die Alkalität der Asche und auf die Unters. des extrahierten Gesamtfettes ein indirekter Nachweis eines Seifenzusatzes zu Zwieback begründet werden kann. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 593 bis 598. 15/5. Hannover. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Ragnar Berg, *Über die Untersuchung des Bienenvachses*. Unter Berufung auf eine eigne frühere Arbeit (Chem.-Ztg. 27. 752; C. 1903. II. 604) bekämpft Vf. die

von BUCHNER (Chem.-Ztg. 31. 270; C. 1907. I. 1079) im Gegensatz zu BOHRISCH vertretene Ansicht, daß einstündiges Erhitzen des Waxes mit alkoh. KOH eine vollständige Verseifung herbeiführe. Die von BOHRISCH verlangte 2—3-stündige Dauer des Kochens muß als das Minimum angesehen werden. (Chem.-Ztg. 31. 537—39. 25/5.) FRANZ.

Hubert, *Bestimmung der Ester im Wein*. Der A. im Wein ist zum Teil auch an die verschiedenen SS. zu Estern gebunden, welche nur teilweise flüchtig sind. Zur Best. der Gesamtmenge der Ester gibt Vf. 50 ccm Wein und 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH in einen 500 ccm-Kolben, schüttelt um, und läßt zur Verseifung denselben verstopft 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Sodann fügt man 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 hinzu und gibt von dieser Mischung 50 ccm (= 10 ccm Wein) in ein 750 ccm-Becherglas, welches zu $\frac{3}{4}$ mit dest. W. angefüllt ist, dem nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthalein so viel $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zugesetzt ist, daß die Farbe eine Minute lang rot bleibt; ferner gibt man 10 ccm Wein zu einer gleichen Menge ebenso behandelten W. Beide Fl. werden mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 angesäuert und mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH auf rot titriert. Der Unterschied entspricht der vorhandenen Menge an Estern: 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verseift 0,00878 g Essigäther, infolgedessen muß man die gefundene Differenz von NaOH mit 0,878 multiplizieren. Zur Best. der flüchtigen Ester destilliert man von $\frac{1}{2}$ l Wein mit mäßiger Flamme 250 ccm in einem Maßkolben im Verlauf von einer Stunde ab und füllt nach Abkühlen zur Marke auf. Von der gut gemischten Fl. erwärmt man 50 ccm in einem 300 ccm-Kolben mit 30 ccm reinem absol. A. und 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH am Rückfußkühler 1 Stunde lang und verfährt weiter wie GIRARD u. CUNIASSE in ihrem praktischen Handbuch der A.-Analyse angeben. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 191—92. 15/5.) DITTRICH.

X. Rocques, *Bestimmung des Tannins im Wein*. Vf. weist darauf hin, daß die Gerbstoffbest. nach NEUBAUER-LÖWENTHAL mittels Permanganat infolge der Erkennung der Endrk. zwar schwieriger auszuführen ist, daß sich aber die verwendete Permanganatlsg. auch weit besser hält, als die von FELDMANN (Pharmaz. Ztg. 48. 255; C. 1903. I. 1048) vorgeschlagene Chlorkalklsg., mittels deren die Endreaktion zwar viel besser zu erkennen ist. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 195. 15/5.) DITTRICH.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. (Pilocarpin)*. Bringt man Pilocarpin mit konz. H_2SO_4 zusammen, so färbt sich letztere prachtvoll himmelblau; mit der Zeit verblaßt die Farbe, um beim Erwärmen von neuem zu erscheinen. — Farblose, etwa 30%ig. HNO_3 bewirkt keinerlei Rk. — Ein Gemisch von Pilocarpinchlorhydrat, Kupfersulfat und W. färbt sich beim Erwärmen, sobald die M. trocken zu werden beginnt, hellgrün; auf weiteren Zusatz von H_2SO_4 tritt alsdann die erwähnte Blaufärbung auf. — Ein Gemisch von Pilocarpin und $HgCl_2$ wird auf Zusatz von 25%ig. HCl erst beim Erhitzen, ein solches von Pilocarpin u. Quecksilberoxydulnitrat bereits auf Zusatz von W. geschwärzt. — Zinnchlorür reagiert auch in Ggw. von Alkali nicht mit dem Alkaloid, ebensowenig ruft selbst in der Wärme $BiCl_3$ eine Rk. hervor. — Dunstet man Pilocarpinchlorhydrat mit einem Tropfen einer konz. $SbCl_3$ -Lsg. vorsichtig ein, so erhält man einen grauen bis tief-schwarzen Rückstand. — Ein Gemisch von Pilocarpinchlorhydrat, Natriumarseniat und HCl nimmt beim Erwärmen eine gelbe Färbung an. — Trocknet man Pilocarpinchlorhydrat mit einem Tropfen 36%ig. Formaldehydlsg. ein, so hinterbleibt ein weißer, luftbeständiger Rückstand, der mit k. konz. H_2SO_4 nicht reagiert und sich beim Erwärmen höchstens bräunlich färbt. — Bringt man eine Lsg. von Pilocarpinchlorhydrat und Ammoniumpersulfat in etwas W. zur Trockne und erhitzt

den weißen Rückstand gelinde, so färbt sich dieser unter Entw. unangenehm riechender Dämpfe gelb. — Ein Gemisch von Pilocarpinchlorhydrat u. Ferrocyanalkalium färbt sich auf Zusatz von etwas W. bereits in der Kälte intensiv gelb, auf weiteren Zusatz von konz. H_2SO_4 prachtvoll himmelblau, ein solches von Pilocarpinchlorhydrat und Ferricyanalkalium auf Zusatz von etwas HCl grünlich, auf weiteren Zusatz von konz. H_2SO_4 in der Kälte dunkelgrün, in der Wärme schwarzblau (Einzelheiten siehe im Original). — Ein Gemisch von Pilocarpinchlorhydrat u. Ammoniumvanadat wird durch W. bereits in der Kälte intensiv gelb gefärbt; der gelbe Trockenrückstand wird durch HCl erst rotbraun, dann dunkelgrün, durch konz. H_2SO_4 ebenfalls dunkelgrün gefärbt. — Dunstet man ein Gemisch von Pilocarpinchlorhydrat und $K_2Cr_2O_7$ mit etwas W. ein u. versetzt den aus mkr. Nadeln bestehenden Rückstand mit HCl, so tritt Grünfärbung ein. — Ammoniummolybdat und Pilocarpinchlorhydrat reagieren in Ggw. von HCl erst beim Erwärmen aufeinander, und zwar unter wenig beständiger Blaufärbung. — Ein Gemisch von Pilocarpinchlorhydrat und $NaJO_3$ reagiert mit W. nicht, mit HCl unter Gelbfärbung, die auf Zusatz von konz. H_2SO_4 in Dunkelgrün übergeht. (Pharm. Zentralhalle 48. 417—24. 23/5.)

DÜSTERBEHN.

E. Drabble u. M. Nierenstein, *Notiz über westafrikanische Mangroven*. Vff. beschreiben einige qualitative Rkk. des Gerbstoffs der Rinde von *Rhizophora Mangle*; $FeCl_3$ erzeugt Grünfärbung, Bromwasser oder Diazobenzolchlorid geben Ndd., $NaNO_2$ ruft keine sichtbare Veränderung hervor; besonders bemerkenswert ist der braune Nd., der von H_2SO_4 erzeugt wird; Fichtenholz wird nicht gefärbt; Formaldehyd und HCl geben einen rotbraunen Nd. (Collegium 1907. 198—200. 25/5.; Quaterly Journ. of the Inst. of Comm. Research in the Tropics, the Univ. of Liverpool. Band II. No. 1.)

FRANZ.

Ernst Beckmann, *Anwendung der Kryoskopie zur Beurteilung von Gewürzen und anderen Drogen*. (Vgl. Chem.-Ztg. 30. 484; Ztschr. f. angew. Ch. 19. 920.) Vff. bestimmt den %-Gehalt an ätherischen Ölen in Gewürzen und Drogen aus der Differenz der Gefrierpunktserniedrigungen, welche die Gesamtextraktlg. sowie die Extraktlsg. nach Entfernung der äth. Öle durch Wasserdampf geben.

Verss. gemeinsam mit **P. Danckwortt** (Inaug.-Diss. Leipzig 1906) ergaben, daß die BECKMANNsche Siedemethode keine sicheren Werte liefert, während sich die Gefriermethode als sehr geeignet erwies. Man läßt 5 g des Gewürzes oder der Droge feingemahlen einen Tag mit 30 g eines geeigneten Lösungsmittels, dessen Gefrierpunkt man bestimmt hat, stehen, filtriert die Lsg. durch Watte in das Gefrierrohr des früher (Ztschr. f. physik. Ch. 44. 173; C. 1903. II. 273) beschriebenen App. und stellt die Erniedrigung des Gefrierpunkts fest. Die sich ergebenden Depressionen stellen den Depressionswert der gesamten extrahierten Stoffe dar, unter denen die äth. Öle vollständig vorhanden sind. Die Methode ist um so genauer, je größer die Depressionswerte sind, die das betr. Lösungsmittel liefert. Doch währten sich von den Stoffen mit hoher Molekulardepression (K) Naphthalin ($K=70^\circ$) u. Bromoform ($K=144^\circ$) nicht, besonders gut jedoch Äthylbromid ($K=118^\circ$), welches im folgenden immer benutzt wurde. Da sein E. ($+8^\circ$) unter dem Taupunkt der Luft liegt, setzt man ihm stets kurz vor der Best. des Gefrierpunkts ein paar Tropfen W. zu, falls dadurch keine Zers. (z. B. von Amygdalin oder myronsaurem K) in den Gewürzen oder Drogen hervorgerufen wird. Andererseits kann man durch Vergleich mit einer trockenen Äthylbromidlsg. den Feuchtigkeitsgrad einer Droge annähernd abschätzen. Jedes Lösungsmittel löst aus ein- und derselben Droge andere Stoffe und liefert daher besondere, charakteristische Depressionen, die vielleicht ebensogut zur Charakterisierung der Drogen benutzt

werden könnten, wie die viel umständlicher zu erhaltenden Extraktwerte bei der Extraktion mit A. oder Ä.

Um behufs *Best. des Gehalts an äth. Ölen* deren Depressionswert gesondert zu erfahren, treibt man diese aus einer besonderen Probe durch Wasserdampf aus, extrahiert den Rückstand (oder, was umständlicher ist, das Destillat) mit Äthylenbromid und bestimmt abermals den Gefrierpunkt. Am besten wird das Gewürz, das sich in einer Filtrierpatrone in einem besonders geformten Glasgefäß (Fig. siehe im Original) befindet, zunächst mit strömendem Wasserdampf durchweicht, sowie von der größten Menge des äth. Öles befreit. Sodann werden die letzten Reste durch Wasserdampf von höherer Temperatur (ca. 130°), der zweckmäßig aus dem von BECK (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 758; C. 1906. I. 1685) konstruierten Dampfentwickler entwickelt wird, übergetrieben. Bestimmt man nun die spezifischen Depressionsen, welche reine äth. Öle in feuchtem Äthylenbromid hervorrufen, so läßt sich daraus ohne weiteres der Gehalt der Drogen an äth. Öl ableiten, da die Depressionsen den Gehalten proportional sind. So wurde mittels der spezifischen Depressionsen der entsprechenden reinen äth. Öle der Gehalt an letzteren in *Anis, Cardamomen, Coriander, Dill, Fenchel, Kümmel, Macis* und *Nelken* bestimmt und Werte erhalten, die mit den bei der Dest. im Großen erhaltenen annähernd übereinstimmen.

Aus *aromatischen Wässern* (Fenchelwasser, Pfefferminzwasser etc.) lassen sich bei Anwendung von 250 g die äth. Öle ohne weiteres mit Äthylenbromid (30 g) extrahieren und kryoskopisch bestimmen, doch müssen infolge der Löslichkeit des Äthylenbromids in W. 0,03° Depression abgezogen werden. Bei den sogenannten „konzentrierten Wässern“, bei denen die äth. Öle durch Zusatz von A. löslicher gemacht worden sind, geht der A. mit in das Äthylenbromid über und muß daraus durch Schütteln mit 250 g reinem W. entfernt werden. Die Fehler, die durch die Löslichkeit der Fl. ineinander entstehen, kompensieren sich hierbei.

Bei der *Best. des äth. Öles in Pfeffer* ist zu beachten, daß beim Dest. mit Wasserdampf aus dem vorhandenen Piperin zum Teil etwas Piperidin abgespalten wird, welches sich mit dem äth. Öl verflüchtigt. Gibt man aber zu dem Pfefferpulver (5 oder 10 g) vor der Dest. etwas W. und Disulfat zu, so erhält man mit Wasserdampf von 100° als Destillat (500 g) ein aromatisches W., aus dem sich das äth. Öl mit Äthylenbromid (30 g) ausschütteln läßt (Korrektion — 0,06°).

Auch zur *Gehaltsbest. von fetten Ölen u. festen Fetten in Drogen u. Nahrungsmitteln* läßt sich die kryoskopische Methode prinzipiell verwenden, wenn gleich sie die chemische Extraktions- und Wägemethode, die zuverlässigere Werte liefert, nicht verdrängen soll. So läßt sich mittels einer im Original abgebildeten Kurve, welche die Beziehungen zwischen der Anzahl Gramm *Kakaoöl* und den in je 100 g Äthylenbromid hervorgerufenen Depressionsen darstellt, der *Fettgehalt von Kakao* aus der erhaltenen Gefrierpunktserniedrigung leicht in % berechnen, wenn man stets 3 g Kakaomasse mit 30 g Äthylenbromid 4 Stdn. auf dem Wasserbade extrahiert. In analoger Weise wie oben wurde *Mohnöl in Mohnsamen, Leinöl in Leinsamen und fettes Senföl im schwarzen Senfsamen* bestimmt. In letzterem sowie in bitteren Mandeln etc., die außer fettem auch äth. Öl liefern, das aber erst auf Zusatz von W. frei wird, scheint es möglich, beide Öle nacheinander aus ihren Depressionswerten zu bestimmen, wenn gleich sich auch keine quantitativ befriedigenden Ergebnisse erzielen ließen.

Ferner läßt sich, nach Verss. gemeinsam mit **Franz Lucius** (Inaug.-Diss. Leipzig 1906), der *Fettgehalt der Milch* kryoskopisch bestimmen. Da sich das *Butterfett* beim bloßen Schütteln mit Äthylenbromid (15 ccm = 32,7 g) nicht extrahieren läßt, so muß man der Milch (30 ccm) zuvor konz. H₂SO₄ (20 ccm) zusetzen. — Zur *Best. des Fettes im Käse* (im wesentlichen Butterfett) wurden 2—4 g davon mit Sand

verrieben, kurze Zeit mit 15 ccm Äthylenbromid durchgeschüttelt und 10 ccm davon kryoskopisch untersucht. In analoger Weise konnte der *Fettgehalt von butterhaltigen Backwaren* bestimmt werden. (Arch. der Pharm. 245. 211—34. 7/5. [21/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HAHN.

Ernst Bornemann, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Bitumengehaltes in Stampfasphalbmehlen*. 1—3 g der fein zerriebenen Probe werden in einem Becherglase in etwas Aceton, A. oder einer anderen mit W. mischbaren Fl. verteilt, in der das Bitumen je nach deren Gehalt an W. gar nicht oder nur unerheblich l. ist. Es wird dann mit konz. HCl bis zur Lsg. allen CaCO₃ u. hierauf mit h. W. versetzt. Nach dem Absitzenlassen wird, und zwar falls das Unl. (SiO₂ etc.) bestimmt werden soll, durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert und mit h. W. ausgewaschen. Filter und Becherglas werden dann bei 105° getrocknet und letzteres mit CHCl₃ oder CCl₄ zur Lsg. des Bitumens ausgespült. Die erhaltene Lsg. wird durch das Filter gegeben und dieses mit neuen Mengen des Lösungsmittels bis zur Erschöpfung des Inhaltes gewaschen. Die Lsg. des Bitumens kann auch im Soxhletapp. geschehen; ferner kann das Behandeln der Probe mit HCl auch im Erlenmeyerkolben vor sich gehen, in dem man nach dem Trocknen das Filter wiederholt mit dem Lösungsmittel auskocht. Auf diese Weise erhält man schnell eine praktisch aschefreie Bitumenlsg., die selbst nach mehrtägigem Stehen fast keine Ndd. abscheidet. Wird an Stelle des CHCl₃ ein anderes Lösungsmittel benutzt, so ist eine Nachbehandlung mit CHCl₃ erforderlich, da dieses noch weitere Mengen Bitumen löst, die durch CCl₄ oder C₆H₆ u. dgl. nicht in Lsg. zu bringen sind.

Das hiernach erhaltene Bitumen enthält etwa 0,05% Asche; um den Gehalt daran nahezu gleich Null zu machen und alles CaCO₃ sicher zu lösen, kann man das Bitumen der mit HCl behandelten Probe mit etwa 4 ccm CHCl₃ lösen u. durch Umschwenken in der sauern Fl. fein verteilen. Alsdann wird durch schwaches Erwärmen und Einblasen von Luft das CHCl₃ wieder entfernt; bei diesem Verf. ist eine möglichst weitgehende Zerkleinerung nicht unbedingt erforderlich. (Chem.-Ztg. 31. 500. 15/5.) RÜHLE.

Joseph L. Turner, *Über den Nachweis von Gurjunbalsam in Copaivabalsam*. Löst man 3—4 Tropfen des Balsams in 3 ccm Eg., setzt zur Lsg. einen Tropfen einer frisch bereiteten, 10%ig. NaNO₃-Lsg. hinzu und schichtet die Fl. sehr vorsichtig über 2 ccm konz. H₂SO₄, so bleibt die Eg.-Schicht farblos oder färbt sich nur gelb, wenn reiner Copaivabalsam vorliegt, während Gurjunbalsam eine dunkelviolette Färbung der genannten Schicht hervorruft. Dieselbe violette Färbung wird erhalten, wenn dem Copaivabalsam auch nur 5% Gurjunbalsam zugesetzt worden sind, mit dem einzigen Unterschied, daß die Färbung zuerst gelb ist, um in wenigen Augenblicken über Rot in Violett überzugehen. Reine, sehr alte Copaivabalsame scheiden zuerst einen schmutzigen Nd. ab, der aber in einigen Minuten die Gelbfärbung des reinen Balsams deutlich erkennen läßt. (Pharm. Zentralhalle 48. 424—25. 23/5. Philadelphia. Untersuchungslab. d. H. K. Mulford Co.) DÜSTERBEHN.

Julius Fels, *Stufenweise Wasserbestimmung im Leim*. Tafelleim wird in Stücke zerschnitten u. eine abgewogene Menge davon (bei Kölnerleim eine Vierteltafel) eine Stunde bei 110—115° getrocknet u. zurückgewogen. Der so vorbehandelte Leim wird nun gepulvert und in einer abgewogenen Menge hiervon der noch vorhandene Gehalt an W. durch erneutes Trocknen bestimmt. Durch Addition der beiden gefundenen Werte erhält man den genauen Gehalt des Leimes an W. (Chem.-Ztg. 31. 500. 15/5.) RÜHLE.

F. Reiss, *Stufenweise Wasserbestimmung im Leim*. Vf. bemerkt, daß das von FELS (s. vorst. Ref.) angegebene Verf. nicht neu sei, und daß die Berechnung der Gesamtfuchtigkeit nicht durch einfache Addition der gefundenen Teilprozentsätze W. geschehen dürfe, da den beiden getrennten Operationen des Wägens Objekte verschiedenen Gehaltes an W. unterlägen. Die richtige Berechnung ist aus J. KÖNIG, *Nahrungsmittelchemie*, II. Teil, 3. Aufl., 1893, S. 4, zu ersehen. (Chem.-Ztg. 31. 543. 25/5. [15/5.] Berlin.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Ferdinand K. Kopecky, *Beitrag zur Kenntnis eines Anti-Kesselstein-Bildners*. Die qualitative Prüfung einer solchen Lsg. ergab die Anwesenheit von Gerbstoff, wahrscheinlich Kastanienholzextrakt, NaOH und wenig CO₂, die wohl aus der Luft angezogen war. Zur quantitativen Unters. werden 100 g der Fl. auf ca. 500 ccm verd., mit Essigsäure schwach angesäuert und auf 1000 ccm aufgefüllt. 50 ccm hiervon werden eingedampft und nach Wägung des Trockenrückstandes verascht. Die Titration der Asche ergibt die auf NaOH berechnete Alkalinität. Zur Best. des Gerbstoffes wurde die Rührmethode (Collegium 1906. 207; C. 1906. II. 635) unter Ersetzung des chromierten Hautpulvers durch feine Falzspäne von Chromkalbleder angewendet. Das Resultat der Unters. läßt vermuten, daß die Antikesselsteinlg. durch Vermischen von 100 Vol. Natronlauge von 23° Bé. mit 25 Vol. gewöhnlichen Kastanienholzextraktes hergestellt wurde. (Collegium 1907. 185—87. 18/5. [18/4].) FRANZ.

Ferdinand Ulzer u. Erich Baderle, *Vergleichendes Gutachten über das Kalk-Baryt-Wasserreinigungsverfahren gegenüber dem Kalk-Sodaverfahren*. Das Kalk-Barytverf. nach REISERT kann bei Wässern, welche für Kesselspeisung noch in Betracht kommen, überall dort benutzt werden, wo das Kalk-Sodaverf. Anwendung findet. Bei höherem Gehalt des W. an Erdalkalisulfaten wird das Kalk-Sodaverf. mitunter mit Übelständen verknüpft sein, deren Wrkg. nur durch Betriebsunterbrechung (Ausblasen des Kessels) gemildert werden kann, und es wird in diesem Falle wohl nur das Kalk-Barytverf. zu einem zufriedenstellenden Resultate führen. Bei Wässern, die neben Gips einen hohen Gehalt an Na₂SO₄ aufweisen, wird das Kalk-Sodaverfahren eine weitere Erhöhung der Sulfatmenge bedingen, bei Anwendung der Kalk-Barytreinigung werden größere Sodamengen entstehen. Beide Methoden werden in diesem allerdings seltener vorkommenden Fall versagen. Die Verwendung unl. Bariumsalze für die Zwecke der Wasserreinigung ist in allen jenen Produktionsstätten als völlig unbedenklich anzusehen, die sich nicht mit der Erzeugung von Nahrungs- u. Genußmitteln beschäftigen. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 17. 10—17.) PROSKAUER.

Ohlmüller (Berichterstatter), C. Fränkel-Halle, Gaffky-Berlin, Keller-Berlin, Orth-Berlin und Hofer-München, *Gutachten des Reichsgesundheitsrates über den Einfluß der Ableitung von Abwässern aus Chlorkaliumfabriken auf die Schunter, Oker und Aller*. Das Gutachten enthält in seiner Einleitung die Angaben über die historische Entw. der hier in Betracht kommenden Fabriken, die Anträge auf Verarbeitung größerer Tagesmengen von Rohsalz u. die dagegen erhobenen Einsprüche. Die Unterss. erstreckten sich auf alle einschlägigen Verhältnisse der oben genannten Vorfluter, die zu erwartenden Veränderungen in der Beschaffenheit des Flußwassers nach Steigerung der Fabrikbetriebe u. Eröffnung der Fabrik „Einigkeit“ in Ehmern und die aus der Verunreinigung der Flüsse entstehenden Nachteile.

Hervorzuheben sind folgende Punkte. Die Verunreinigungen des Schunterwassers durch die Chlorkaliumfabriken Beienrode und Asse ist eine hochgradige u. steigt zeitweise sehr stark an. Die Oker wird durch die Abwässer der Chlorkaliumfabriken Tiederhall, Beienrode u. Asse stark belastet; trotz der größeren Abwassermenge ist infolge der stärkeren Wasserführung des Flusses die Verunreinigung geringer als bei der Schunter, immerhin aber noch als erheblich zu bezeichnen. Nach Einmündung der Oker enthält die Aller die Abwässer sämtlicher in Frage kommenden Chlorkaliumfabriken. Unterhalb der Okermündung bis nach Celle gestaltet sich die Verunreinigung der Aller entsprechend der Zunahme der Wassermenge durch die Nebenflüsse und das Grundwasser geringer als in der Oker und ist als mäßig anzusehen. Die zur Verarbeitung in den bestehenden Fabriken zur Zeit der Unterss. bereits zugelassenen Carnallitmengen, deren Endlaugen in die Schunter, Oker und Aller abgeleitet werden dürfen, betragen täglich 5000 Doppelzentner u. würden, wenn die Erteilung der nachgesuchten erweiterten Konzessionen erfolgte, auf 11 500 Doppelzentner steigen. In gesundheitlicher Hinsicht ist eine derartige Verunreinigung als eine erhebliche Verschlechterung des W. für Trink- und Wirtschaftszwecke zu betrachten; das Gleiche gilt hinsichtlich der Verwendbarkeit des W. zu gewerblichen Zwecken. Es wäre erwünscht, auf eine Verminderung der Verunreinigungen hinzuwirken. Dies müßte auch in Rücksicht auf den Fischbestand geschehen, sowie auf die Beschaffenheit des Bodens u. auf den Pflanzenwuchs des anliegenden Geländes.

Als oberste Grenze der zulässigen Verunreinigung der hier in Betracht kommenden Flußläufe bis unterhalb der Einmündung der Oker (Müden) könnte äußersten Falles festgesetzt werden, daß durch Zuführung der Abwässer aus Chlorkaliumfabriken die Härte des Flußwassers um nicht mehr als 30—35 Härtegrade, u. sein Chlorgehalt um nicht mehr als 350—400 mg im Liter erhöht werden darf. Es dürften danach höchstens betragen:

	die Härte	der Chlorgehalt
in der Schunter	50—55°	400—450 mg im l.
in der Oker.	40—45°	400—450 mg im l.
in der Aller bis Müden . . .	40—45°	400—450 mg im l.

wobei die mittlere natürliche Härte der Schunter 20°, der Oker und Aller je 10° und der natürliche Chlorgehalt der 3 Flüsse je 50 mg im l beträgt. Diese Grenzzahlen würden bei Zulassung der Verarbeitung von Rohsalzen in dem beantragten Umfange im Verlaufe eines Jahres im Mittel nach den vorliegenden Feststellungen überschritten werden in der Schunter bei Beienrode an 152—121, an ihrer Mündung an 53—26 Tagen, in der Oker oberhalb der Schuntermündung an 7—4, unterhalb der letzteren an 12—6, an ihrer Mündung an 3—2 Tagen, in der Aller bis Müden bei Groß-Bartensleben an mehr als 217 Tagen (Hoch- u. Mittelwasser u. mindestens einem Teil der Hochwassertage), oberhalb der Okermündung an 6—3 und unterhalb derselben an 4—2 Tagen. Hieraus läßt sich entnehmen, in welchem Maße die zur Verarbeitung zuzulassenden Mengen von Rohsalzen herabzusetzen sind und auf die einzelnen Flußabschnitte verteilt werden können.

Eine Beeinflussung des Grundwassers durch das verunreinigte Flußwasser ist nach dem Ergebnis der bisherigen Unterss. kaum zu erwarten. Die Abwässer dürfen nur in den der jeweiligen Wasserführung entsprechenden Mengen nach vorheriger Klärung und Verdünnung und mit der notwendigen Gleichmäßigkeit innerhalb 24 Stunden des Tages abfließen, u. müssen rasch u. gleichmäßig mit dem Flußwasser vermischt werden. Um dies auszuführen, müssen die Betriebe mit den erforderlichen Vorrichtungen versehen sein. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 25. 2 bis 157; Sep. v. Vff.)

PROSKAUER.

Wilhelm Biltz und Otto Kröhnke, *Über die Adsorption von kolloidalen Abwasserstoffen*. Vf. bringen in vorliegender Abhandlung weitere Belege bei, durch die gezeigt werden soll, daß einerseits die Abwasserbestandteile Adsorptionserscheinungen bieten, die nicht auftreten könnten, wenn ihnen Kolloidnatur fehlt, daß ferner die Bindung von Abwasserstoffen an den Reinigungskörper biologischer Anlagen einem für die Adsorptionsvorgänge sehr allgemein gültigen Gesetze folgt, u. welche quantitative Analogie schließlich die spezifische Reinigungswirkung der Bakterien verständlich macht (vergl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1745; Hygien. Rdsch. 14. Nr. 9; C. 1904. I. 1544). Die Abwasserstoffe zeigen nicht nur die von WINKELBLECH (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1953; C. 1906. II. 1024) u. von K. KOCH (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 31) für gel. Kolloide eigentümlich erkannte Erscheinung gegenüber nicht mit W. mischbaren Lösungsmitteln, sondern folgen auch dem Verhalten der Kolloide gegenüber adsorbierenden Stoffen, z. B. Eisenoxydhydrogel. Vf. betrachten demnach die biologische Abwasserreinigung als einen Vorgang, bei welchem primär die kolloidale, fäulnisfähige Substanz durch Adsorption an ebenfalls kolloidale Substrate gebunden wird, als welche sich wegen ihrer Beschaffenheit u. Regenerationsfähigkeit Mikroorganismen besonders gut eignen. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 883—87. 24/5. [25/2.] Clausthal. Chem. Lab. d. Bergakademie.) PROSK.

Schuhmacher, *Die Versuchskläranlage der Stadt Aachen*. Die Anlage besteht aus Faulbecken und Oxydationskörpern, von denen 2 einstufige, 2 zweistufige Füllkörper u. 2 Tropfkörper sind. Vf. hat Abwasser aus den verschiedenen Phasen der Reinigung untersucht. Von den suspendierten Stoffen bleiben 90% in den Faulkörpern zurück, erleiden hier eine Verminderung von ca. 50% u. liefern einen Schlamm, der leicht austrocknet, ohne einen unangenehmen Geruch zu verbreiten und ohne Belästigung für die Nachbarschaft. Die Tropfkörper zeigen bei gleichem Reinigungserfolge eine um 50% erhöhte Leistungsfähigkeit gegenüber den geschlossenen Füllkörpern. Die Anlagekosten der ersteren sind wesentlich geringer, als die der letzteren. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 887—88. 24/5. [18/3.] Aachen.) PROSK.

H. Voss, *Die Verarbeitung alkalischer Laugen unter Berücksichtigung der durch die Elektrolyse gewonnenen. I. Kaustizierungslaugen*. KOH- und NaOH-Laugen, die aus K_2CO_3 und Na_2CO_3 durch Umsetzung mit $Ca(OH)_2$ oder CaO hergestellt wurden, enthalten 10—13% KOH, bzw. 8—9,5% NaOH, entsprechend 12—14° Bé. und D. 1,091—1,108. Höhere Konzentration ist nicht erreichbar, da sich die Rk. sonst umkehren würde. Die Laugen müssen deshalb durch Eindampfen konzentriert werden, u. zwar geschieht dies im Vakuum bis zu 50°, bzw. 56° Bé. entsprechend den D.D. 1,530 und 1,634. Vf. geht ausführlich auf die Ausführung der Konzentrierung, die bis 36° Bé. bei NaOH u. bis 38° Bé. bei KOH im Zwei- oder Dreikörperverdampfapp. u. dann bis zu Ende im Einzelapp. erfolgt, sowie auf die hierbei auftretenden Erscheinungen ein.

II. *Elektrolytische Laugen*. Durch Elektrolyse gesättigter Lsgg. von Alkalichloriden gewonnene NaOH- u. KOH-Laugen enthalten 50 bis 100 g NaOH, bzw. 80 bis 150 g KOH in 1 l Lauge neben viel Alkalichloriden und wahrscheinlich Perchloraten u. Spuren Cl. Die Darst. der reinen konz. Laugen ist demnach sehr schwer. Die hierbei auftretenden Fragen können bisher nur auf empirischem Wege beantwortet werden. Vf. leitet „Gleichungen ab, nach denen es möglich ist, die zu verdampfende Menge W., den Salzausfall“ und den Gehalt an Hydraten für jede Konzentration der Laugen annähernd zu bestimmen u. gibt Anleitung für Konstruktion und Betrieb der Laugenverdampfapp. (Chem.-Ztg. 31. 496—98. 15/5. 528—29. 22/5.)

RÜHLE.

Hugo Hermann, *Über das Absetzen von Tonemulsionen* (cf. Chem. Ind. 30. 78; C. 1907. I. 1160). Vf. hat das bereits von A. MAYER (Forsch. auf d. Geb. d. Agrik.-Physik. 2. 251) beobachtete Verhalten von Tonaufschlämmungen bei Ggw. größerer Elektrolytmengen eingehend studiert. Der abgesetzte Tonschlamm zeigt zellige Struktur und scheint unter ziemlich bedeutendem nach Innen gerichtetem Druck zu stehen, da das W. mit einer Geschwindigkeit von mehreren cm/Sek. aus den (Krater an der Oberfläche der Tonschicht bildenden) Schlammkanälen herausgepreßt wird. Messungen der Bewegung der Grenzfläche der Tonschicht gegen die überstehende Lsg. während des Absetzens in Schüttelzylindern von 1 l (60–65 cm hoch) mit Kathetometer werden graphisch dargestellt. Der eigentümliche Gang der Kurven zeigt, daß mehrere, teils neben, teils nacheinander wirkende Einflüsse vorhanden sind. Die Geschwindigkeit des Absetzens nimmt erst ab, passiert ein Minimum, steigt zu einem Maximum und bleibt einige Zeit ziemlich konstant, um abermals zu fallen. Die erste Verzögerung rührt wohl von Oberflächenkräften her, da sie fortfällt, wenn man nach dem Ausschütteln gleich mit W. überschichtet (die geringe Anfangsgeschwindigkeit bleibt dabei jedoch bestehen). Zunehmender Tongehalt, Erhöhung der Temperatur verlangsamen das Absetzen. Ist der Elektrolytgehalt der Lsg. zu klein, bleibt die überstehende Fl. stark getrübt und setzt nach einigen Tagen eine neue (oft noch eine dritte) Tonschicht ab. Bei noch geringerem Salzgehalt setzen sich die Tonteile langsam nach ihrer Größe ab, ohne eine scharfe Grenzfläche oder eine Struktur (Spalten, Gänge oder dergleichen) zu bilden. Bei großen Elektrolytmengen beschleunigt abnehmender Salzgehalt das Absetzen unter Verringerung der Zeit zur Erreichung des Maximums. Die Bewegung der Grenzfläche zeigt beim Überschichten des Tonschlammes mit einer Lsg., die konzentrierter war wie die, welche beim Absetzen ausgeschieden wird, keine besondere Abweichung. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 413–18. 4/5. [27/2.] Wien. Anorg.-technolog. Lab. d. techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

B. Salich, *Zwei Ausscheidungen aus Dampfkesseln des Zuckerfabriksbetriebes*. Vf. teilt die Zus. eines schwarzen, fettig-schmierigen Dampfkesselrückstandes mit, der sich durch einen hohen Gehalt an unverseifbarem Fett (48,24%) auszeichnete. Ein zweiter Rückstand bestand zum Teil aus Leinöl und Eisen, der von einem Anstrich mit Eisenfarbe herrührte. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 227–28.)

BRAHM.

Maryan Wielezynski, *Destillationsversuche mit Boryslawer Masut*. Vergleichende Verss. im Großen ergaben, daß bei der Crackdest. ein Paraffinöl von durchschnittlich 11,84% Paraffingehalt, E. 49,6°, erhalten wird, dagegen bei der Dampfdest. ein solches von 23,95%, E. 51,6°. (Chem.-Ztg. 31. 499. 15/5.)

RÜHLE.

Arthur Weinschenk, *Die Naphthole als Gerbstoffkomponenten und die Naphtholleder*. Vf. berichtet über Leder, das nach den DRP. 184449 u. 185050 mittels α - und β -Naphthol und Aldehyden gegerbt worden ist. Besondere Bedeutung besitzt der *Formaldehyd*, dessen Wrkg. darin bestehen soll, daß er die Naphthole physikalisch in der Haut niederschlägt u. sich dann mit den Naphtholen zu Gerbstoffen verbindet. Naphtholleder kann mit Diazolsg. gefärbt werden. (Chem.-Ztg. 31. 549–50. 29/5. Mainz.)

FRANZ.

Felice Garelli, *Anwendung von neuen gebenden Materialien und Beitrag zur Kenntnis der Mineralgerbung*. Die bisher bei der Mineralgerbung gebrauchten Materialien sind sämtlich Salze von Sesquioxiden, wie Cr, Fe und Al. Das Wesen der Mineralgerbung besteht hauptsächlich in einem Niederschlagen von Metall

hydraten oder basischen Salzen auf den Fasern der Haut, so daß also es sich nicht um eine spezifische Wrkg. der Salze handelt, sondern diese wohl allgemein den Salzen zukommt, die in wss. Lsg. durch Hydrolyse Hydrate oder basische Salze liefern können. Vf. hat daher andere dreiwertige Metalle, so die Salze der seltenen Erden, die richtiger „*Edderden*“ genannt werden sollten, auf ihre Verwendbarkeit zur Mineralgerbung geprüft, indem gewogene Mengen Hautpulver mit Lsgg. der *Nitrate* von La^{III} , Di^{III} und Ce^{III} , die vorher behufs Entfernung der sauren Rk. mit $MgCO_2$ durchgeschüttelt waren, behandelt wurden. Dabei ergab sich kein Unterschied gegenüber den Salzen von Cr und Al, was übrigens auch für die Dreiwertigkeit der seltenen Erden spricht. Wie bei Al-Salzen liefert ein Zusatz von 2–3% Salz die besten Resultate, d. h. begünstigt die Hydrolyse. Auch Ce^{IV} , Th und Zr, die sämtlich leicht hydrolysierbare Salze geben, wurden geprüft, indem wie vorher Hautpulver mit Lsgg. von *Ceriumammoniumnitrat*, *Thorium-* und *Zirkonnitrat* behandelt wurden. Auch diese Verss. ergaben befriedigende Resultate; eine Anwendung von NaCl ist beim Gerben mit Cerisalzen allerdings nicht zugänglich wegen der Entw. von Chlor, das die Haut angreifen würde. Ein Teil des Cerisalzes wird gleichzeitig reduziert, und gerade diese Reduktion, die bei den Salzen der Edderden nicht zu beobachten ist, hat Bedeutung, da nach FAHRION (Ztschr. f. angew. Ch. 1903. 665; C. 1903. II. 534) zur Darst. eines guten stabilen Leders erforderlich ist, daß die Haut eine gewisse Menge O absorbiert. Das mit Cerisalzen gegerbte Leder erwies sich weit widerstandsfähiger gegen W. als das mit den anderen seltenen Erden bereitete. Auch die aus dem rohen Handelsceroxalat gewonnenen Cersulfatlsgg., indem die Oxalate behufs Überführung von Ce^{III} in Ce^{IV} geglüht und die Oxyde dann in Sulfate umgewandelt wurden, zeigten ein starkes Gerbungsvermögen im Verhältnis zu ihrem Cerigehalt; schon ein Gehalt von 3% an Cerioxyd ist genügend. Man wird daher auch an eine technische Verwendung der Verss. vom Vf. denken können, zumal es an einer rationellen Verwertung der so billigen unreinen Cerioxalate fehlt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 532–38. 7/4. Ferrara. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Patente.

Kl. 12p. Nr. 183857 vom 20/10. 1904. [19/4. 1907].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren*. Es wurde gefunden, daß man die *Dialkylmalonester* mit *Biuret* in der Weise kondensieren kann, daß unter Abspaltung des Restes $CO-NH_2$ sich *Dialkylbarbitursäuren* bilden. Es hat sich ferner gezeigt, daß eine ganz analoge Rk. wie beim *Biuret* (dem Carbonamide des Harnstoffs) auch beim *Allophansäureester* (dem Carbonester des Harnstoffs) vor sich geht, indem die Gruppe CO_2R abgespalten wird. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus *Allophansäureester* oder aus *Biuret* und *Diäthylmalonsäureester*.

Kl. 12p. Nr. 184693 vom 21/3. 1906. [6/5. 1907].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung einer beim Erhitzen in Isatin übergehenden Verbindung aus o-Nitromandelsäure*. Läßt man auf *o-Nitromandelsäure* in ammoniakalischer oder sodahaltiger Lsg. Zinkstaub in Ggw. von Salmiak einwirken und behandelt alsdann die so erhaltene Reaktionslauge mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. mit Mineralsäuren, so entsteht eine Verb., die wahrscheinlich als *Anhydrohydroxylaminmandelsäure*, also als Deri-

vat der *Hydroxylaminmandelsäure*, $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CH(OH)CO}_2\text{H} \\ \text{NH(OH)} \end{matrix}$, anzusprechen ist. Sie kristallisiert in gelblichweißen, derben Krystallen, die bei 162° unscharf unter Bräunung schm.; sie ist ll. in A., Bzl. und in verd. Sodalag.; beim Erhitzen geht sie in *Isatin* über.

Kl. 12. p. Nr. 184694 vom 21/3. 1906. [3/5. 1907].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Isatin*. Die gemäß Patent 184693 (vorstehend) aus *o-Nitromandelsäure* erhaltliche Verb. (*Anhydrohydroxylaminmandelsäure*) gibt beim Erhitzen *Isatin*. Bessere Ausbeuten erzielt man, wenn man die Verb. mit Mitteln behandelt, welche einerseits wasserentziehend und andererseits umlagernd wirken. Solche Mittel sind z. B. Essigsäureanhydrid oder wss. Alkalien.

Kl. 78. Nr. 181489 vom 22/10. 1905. [21/2. 1907].

The eastern dynamite company, Wilmington (V. St. A.), *Verfahren zur Beschleunigung der Abscheidung des Nitroglycerins bei der Nitroglycerinherstellung*. Die langsame Abscheidung des Nitroglycerins aus dem Säuregemisch wird verursacht durch einen Gehalt des letzteren an *gallertartigen Silicaten*, bezw. solcher *Kieselsäure*, welche die Emulsion unterstützen. Um die Abscheidung zu beschleunigen, wird nun dem Nitriergemisch oder dessen Bestandteilen *Flußsäure*, zweckmäßig ihrer Alkalisalze, zugesetzt, wodurch der Gehalt des Nitriergemisches an gallertartiger Kieselsäure gebunden und die Dauer des Emulsionszustandes wesentlich verkürzt wird.

Kl. 78. Nr. 181754 vom 22/2. 1906. [28/2. 1907].

Conrad Claessen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Tetranitroglycerin*. Erhitzt man das gewöhnliche *Glycerin* des Handels unter gewöhnlichem Druck längere Zeit, etwa 5—6 Stunden, zum Sieden derart, daß das W. abdestilliert, die Glycerindämpfe sich aber wieder verdichten, so bildet sich *Diglycerin* als wasserhelle, sehr zähe Fl., die sehr süß schmeckt wie Glycerin und ebenso begierig W. aus der Luft anzieht. Nitriert liefert sie eine zähfl., schwach gelbe Fl., die unl. in W., ll. in organischen Solvenzien ist u. das *Tetranitroglycerin* von der Formel $C_6H_{10}N_4O_{13}$ ist. Mit Kieselgur im Verhältnis 25 : 75 vermischt und unter den Prüfungsbedingungen für Gurdynamit in TRAUZLSchen Bleiblock geschossen, ergab es eine Ausbauschung von 348 ccm (Nitroglycerin, unter den gleichen Bedingungen geschossen, bewirkt eine Ausbauschung von 398 ccm). Es ist schwer zum Kristallisieren zu bringen und erstarrt erheblich schwieriger als Nitroglycerin und wirkt, letzterem zugesetzt, in der Art, daß es auch dessen *Gefrierbarkeit* vermindert. Solche schwer gefrierende Gemenge kann man nicht nur durch Zusatz von *Tetranitroglycerin* zu Nitroglycerin erzielen, sondern auch durch Nitrierung eines Gemisches von Glycerin und Diglycerin, das man in der beschriebenen Weise durch Erhitzen von Glycerin erhalten kann.

Kl. 78. Nr. 182030 vom 21/6. 1903. [13/3. 1907].

Dynamit-Aktien-Gesellschaft vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg, *Verfahren zur Erhöhung der Plastizität von Nitroglycerinsprengstoffen mit 30—40% gelatinisiertem Nitroglycerin*. Die schwächeren *Gelatinedynamite* mit nur 30—40% gelatinisiertem Nitroglycerin besitzen nicht die nötige Plastizität, um in den gebräuchlichen Patroniermaschinen patroniert werden zu können. Diese wird nun dadurch erreicht, daß der *Sprenggelatine* während ihrer Herst. ganz oder teilweise in W. l. amorphe *Kohlehydrate* (*Stärke*, *Dextrin*, *Gummiarten* und dergleichen) an Stelle der üblichen, wasserunl. Kohlenstoffträger zugesetzt werden, so daß die aus dem Nitroglycerin

und der Kollodiumwolle entstehende Gelatine durch die in und mit ihr gleichzeitig erwärmten, aufquellenden Kohlehydrate verlängert wird.

Kl. 80b. Nr. 181504 vom 28/9. 1905. [22/2. 1907].

Christoph Thümmel, Hof, Bayern, *Verfahren zum Härten von Dach- und Wandbekleidungsplatten aus Zement und ähnlichen Bindemitteln sowie Faserstoffen mittels Kieselfluorwasserstoffsäure*. Die Härtung erfolgt in der Weise, daß die einzelnen in bekannter Weise auf der Pappmaschine hergestellten papierdünnen Lagen der Zementfasermasse beim Aufwickeln auf den Pappmaschinenzylinder mit *Kieselfluorwasserstoffsäure* übersprüht werden, so daß das sich bildende Kieselfluorcalcium als Kitt- und Härtungsmittel für die einzelnen Lagen der Platte dient.

Kl. 80b. Nr. 181644 vom 3/10. 1905. [22/2. 1907].

Alwine Olschewsky geb. Heydemann, Coswig i. A., *Verfahren zur Herstellung wasserdichter und säurebeständiger Kalksandsteine*. Die *Kalksandsteine* werden bei der Formgebung mit *Asphaltbelag* versehen und dann gedämpft.

Kl. 89c. Nr. 180620 vom 29/4. 1905. [25/1. 1907].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität des französischen Patentes 346856 vom 7/10. 1904 gewährt.)

Auguste Pagniez, Caudry, Frankreich, *Verfahren und Apparat zur andauernden Saturation von Zuckersaft*. Nach dem neuen Verf. wird der gekalkte Zuckersaft durch die unter geringem Druck eingeführte Kohlensäure oder schweflige S. emulgiert, indem sich das Gas in der Fl. in einer großen Menge von äußerst kleinen Bläschen verteilt. Hierdurch wird eine starke Abnahme der D. der Fl. herbeigeführt. Dies hat zur Folge, daß die emulgierte Fl. wegen ihres Dichteunterschiedes gegenüber dem mit Kalk behandelten Saft in einem Rohr, in welchem die Emulsion erzeugt wird, aufsteigt. Während der Aufwärtsbewegung des Saftes wirkt das emulgierte Gas auf den Zuckersaft ein u. saturiert ihn. Diese Wirkung kann noch dadurch unterstützt werden, daß man die Emulsion auch nach dem Verlassen des Rohres eine Zeitlang zusammenhält, indem man sie sich z. B. in einem anderen Rohre im geschlossenen Strom nach abwärts bewegen läßt.

Kl. 89k. Nr. 180830 vom 29/3. 1906. [6/2. 1907].

The Arabol Manufacturing Co., New-York, *Verfahren, Stärke in kaltem Wasser quellfähig zu machen*. Dieses Verf. besteht hauptsächlich darin, trockene Handelsstärke mit einem fl. *KW-stoff*, welcher unl. in W. ist, oder aber mit fl., in W. unl. Derivaten von *KW-stoffen* zu mischen, die gegenüber Stärke chemisch unwirksam sind. Zu diesem Gemisch wird *Ätzkali* hinzugesetzt und der *KW-stoff* schließlich durch Verdampfung abgeschieden.

Um eine neutrale Stärke mit ähnlichen Eigenschaften zu erhalten, wird eine entsprechende Menge einer S., vorteilhaft irgend einer organischen S., z. B. von Essigsäure, Citronensäure, Kleesäure oder Weinsäure oder wss. Lsgg. dieser SS. der, z. B. mit *Kohlenstofftetrachlorid*, welches am besten geeignet ist, versetzten Stärke und ungefähr 1 Stunde später das *Ätzkali* hinzugefügt und alsdann event. das *Kohlenstofftetrachlorid* abdestilliert. Die so hergestellte Stärke, gleichviel ob sie neutral oder alkalisch ist, zerplatzt, sobald sie in Berührung mit W. kommt und *quillt* leicht in k. W. derart auf, daß sie eine klebrige M. bildet, die dem Tragantgummi ähnlich und für die meisten Zwecke geeignet ist, für welche der Tragantgummi benutzt wird.