Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II. Nr. 7. 14. August.

Apparate.

Ludwig H. Zeller, *Neue Halterformen für Kolben, Probiergläser, Thermometer u. a.* Es werden 5 federnde Gefäßhalter aus Draht beschrieben und durch Abbildungen erläutert; sie sind gesetzlich geschützt u. von dem wissenschaftlichen Institut für Laboratoriumsbedarf, LUDWIG H. ZELLER, Leipzig-R., Ostplatz 5, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 31. 630. 22/6.) MEISENHEIMER.

H. Schlemmer, *Neue Destillieraufsätze für leicht siedende Flüssigkeiten.* Die beiden nachfolgend beschriebenen und im Original abgebildeten App. sind so konstruiert, daß sich in ihnen gleichzeitig mehrere Kondensate von stufenweise abfallendem Siedepunkt ansammeln, die ihrerseits wieder sieden, so daß gewissermaßen mehrere Destst. in einer Operation ausgeführt werden. Der eine App. besteht aus derart übereinander angeordneten Kugeln, daß sich zunächst in der untersten das erste Kondensat ansammelt. Die nachfolgenden heißeren Dämpfe streichen durch bis nahe auf den Boden der Kugel gehende Röhren durch das Kondensat und bringen dieses zum Sieden, und während sie selbst ihre schwerer flüchtigen Bestandteile an dieses abgeben, gelangen sie mit den am leichtesten flüchtigen Anteilen des Kondensats durch seitliche Röhrchen in die nächste Kugel, wo sie das zweite Kondensat bilden etc. In jeder höheren Kugel sammelt sich so ein tiefer siedendes Kondensat, alle Kondensate sieden, und die Dämpfe müssen sämtliche Kondensate durchstreichen, ehe sie in den Kühler gelangen. Damit die Kugeln nicht mehr als halbvoll werden können, führt von der Mitte jeder Kugel ein Abflußröhrchen nach der nächsttieferen. Beim Wegnehmen der Heizquelle entleeren sämtliche Kugeln ihren Inhalt selbsttätig in das Siedegefäß.

Der zweite App. besteht nur aus einer einzigen, mehrmals gebogenen Röhre. Die verschiedenen Kondensate sammeln sich in den unteren Schenkeln an, welche genau so gebogen sind, daß während der Dest. jeder untere Winkel durch Fl. gerade eben abgesperrt ist, die Dämpfe also durch das Kondensat streichen müssen, während im Ruhezustand der Abschluß nicht vollkommen ist. Bei zu starker Kondensation fließt der Überschuß an Kondensat immer in den nächst tieferen Winkel ab. (Chem.-Ztg. 31. 692. 10/7. Wiesbaden.) BLOCH.

F. Stähli, *Über die Empfindlichkeit moderner Meßinstrumente.* Vergleiche der Empfindlichkeit der menschlichen Sinne mit derjenigen der physikalischen Apparate, Wage, Horizontalpendel, Mikroskop u. Ultramikroskop, Spektralapparate, Chromoskope etc., in zusammenfassender Darst. (Apoth.-Ztg. 22. 558—59. 3/7. 566—67. 6/7. Bern.) LÖB.

H. Rebenstorff, *Weitere Verwendung der Senkwage mit Zentigrammspindel.* Vf. beschreibt eingehend die Verwendung seiner *Senkwage* (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 19. 10; C. 1906. I. 699) zur Best. der D. von Stofftypen, wie Pt u. anderen

Metallen, sowie Kork und Holz, ferner ihre Benutzung als empfindliches Aräometer für Fll. u. bei der Abmessung kleiner Mengen der in W. unl. Gase. Für letzteren Zweck schließt man das Glas in ein dickwandiges Reagensglas ein u. wägt dieses unter W. mittels der Senkwage. In Betracht kommt diese Art der Volumenbest., vor allem bei *Gasanalysen*, wo ein Gasbestandteil absorbiert wird, und Vf. teilt im Anschluß an die Beschreibung einer Luftanalyse unter anderen noch mit, wie er den *O der Luft* mit dünnen P-Stangen absorbiert oder mit einer Pyrogallussäure-Ätzalkalilsg., die er aus unten umgebogenem Scheidetrichter in das Reagensrohr strömen läßt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 153—57. Mai. Dresden.) LEIMBACH.

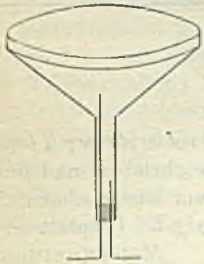


Fig. 5.

B. Szilárd, *Über ein praktisches Insolationsgefäß.* Für das Studium photochemischer Rkk. wird das durch nebenstehende Fig. 5 erläuterte Gefäß empfohlen. Die Beleuchtung erfolgt von oben durch den völlig ebenen Boden, Zu- und Abführung von Fll. oder Gasen geschieht durch die beiden in dem Stopfen angebrachten Röhren. Zur Beleuchtung mit farbigem Licht braucht das Gefäß nur mit einer entsprechend gefärbten Glasplatte bedeckt zu werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **5**. 203—5. Juni. [23/4.] Paris.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Raffaele Nasini, *Das wichtigste Problem der Chemie. Mit bezug auf eine Publikation von Franz Wald.* WALD hat gegen eine Arbeit des Vf. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 540; C. **1906**. II. 740) polemisiert und Äußerungen des Vf. mißverstanden. Die einschlägigen Publikationen der letzten Zeit werden durchgegangen. Die Phasenregel erlaubt uns nicht, a priori die Grundgesetze der Chemie abzuleiten, doch ist sie von größtem Nutzen bei der Ableitung des Begriffes: chemische Verb. u. homogene Mischung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 847 bis 853. 19/5.) W. A. ROTH-Greifswald.

Fréd. Swarts, *Über eine neue Atomgewichtsgrundlage.* Bei dem zunehmenden Ineinandergreifen chemischer und physikalischer Wissenschaft erscheint es Vf. von Vorteil, ein absolutes Atomgewichtssystem zu wählen, das Beziehung zu dem C. G. S.-System hat, und er schlägt vor, das Mol.-Gew. eines Körpers zu definieren als die Menge Stoff, ausgedrückt in g, welche in völlig gasförmigem Zustand durch einen Druck, ein Volumen und eine Temperatur bestimmt ist, wie es die Gleichung $\frac{PV}{T} = R = 10^n$ verlangt, wo P u. V in Dynen und ccm gemessen sind. Setzt man als Energieeinheit das Joule, so wird $n = 1$, und die Mol.-Geww. müssen mit $10 : 8{,}318 = 1{,}2022$, rund 1,2 multipliziert werden. Das Atomgewicht des O wäre also 19,2, das des H 1,21. Das Volumen des Grammoleküls bei 0° und 760 mm wäre 26943 ccm, das elektrochemische Äquivalent 116,141 Coulombs. Ein zweites, aber nicht so direkt ableitbares absolutes System der Atomgewichte ließe sich auf elektrochemischer Grundlage aufbauen, wenn man als elektrochemisches Äquivalent die Menge eines Elementes annimmt, die 10^n Coulombs entspricht. Für $n = 5$ müßte man die heute gebrauchten Atomgewichte mit 1,0359 multiplizieren, um die absoluten zu bekommen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 212 bis 216. Juli. [2/3.*].) LEIMBACH.

A. J. J. Vandevelde, *Über Salzlösungen und Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.* In einer Unters. der Rkk. gewisser Salzlsgg. beweist Vf., daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht abhängt von dem Ionisationsgrad, wohl aber von der Art der Ionen, welche in Lsg. sind. (Chemisch Weekblad **4.** 381—85. 15/6. Gent. Gemeindelab.) LEIMBACH.

David W. Horn, *Die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen.* Die vom Vf. angegebene sehr einfache Methode ist zur Best. von Gleichgewichten zwischen festen u. gasförmigen Stoffen anwendbar. Die betreffende dissoziationsfähige Verb. wird in ein Reagensrohr gebracht, durch dessen doppelt durchbohrten Stopfen ein Thermometer und ein Gasableitungsrohr geführt sind. Dann wird ein bestimmter Druck vorgelegt u. konstant gehalten und das Rohr auf eine Temperatur gebracht, die nicht die zu diesem Druck gehörige Umwandlungstemperatur ist. Durch Aufnahme der Abkühlungs (oder Erwärmungskurve) mit der Zeit erhält man dann in der bei Schmelzpunktsbeststs. üblichen Weise die dem vorgelegten Druck entsprechende Gleichgewichtstemperatur. Auf diese Weise wurden die folgenden Umwandlungstemperaturen bestimmt:

Stoff			p	t^0
$Cu(NO_3)_2 5NH_3$	$\rightleftharpoons$	$Cu(NO_3)_2 4NH_3 + NH_3$	76 cm	15,30—15,32
$Na_2B_4O_7 10H_2O$	$\rightleftharpoons$	$Na_2B_4O_7 5H_2O + 5H_2O$	2 „	47,0 —48,0
$2NaHCO_3$	$\longrightarrow$	$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$	2 „	90,4 —90,48
$AgCl 3NH_3$	$\longrightarrow$	$AgCl + 3NH_3$	76 „	19,4

(Amer. Chem. Journ. **37.** 619—28. Juni.) SACKUR.

B. Gossner, *Das spezifische Gewicht bei isomorphen Reihen.* Die Molekularvolumina (Mol.-Gew. : D.) isomorpher Körper sind nicht gleich, sondern nur mehr oder minder ähnlich, ihre DD. ordnen sich nicht in allen Fällen nach den Molekulargewichten. Es erklärt sich dies damit, daß von zwei isomorphen Körpern mit ähnlicher Größe des chemischen Moleküls dasjenige mit dem kleineren Molekulargewicht die größere D. haben kann. Derartige Fälle machten TOPSOE, CHRISTIANSEN und TUTTON (isomorphe Doppelseleniate und -sulfate der Formel $(SO_4)_2R^{II}R_2^{I}\cdot 6H_2O$) bekannt. Letzterer beschrieb (Ztschr. f. Krystallogr. **27.** 212) die Reihe $(SO_4)_2K_2R^{II}\cdot 6H_2O$ (R^{II} = Ni, Co, Cu, Zn). Vf. fand (Ztschr. f. Krystallogr. **42.** 474; C. **1907.** I. 2), daß sämtliche untersuchte Ni-Salze höhere D. haben als die entsprechenden Co Salze, während die Atomgewichte das Umgekehrte erwarten lassen. Als neues Beispiel führt er $SO_4Co\cdot 6H_2O$ mit D. 2,000 u. $SO_4Ni\cdot 6H_2O$ mit D. 2,036 an. Gleiches zeigt eine Reihe von kieselfluorwasserstoffsauren Salzen u. eine solche von fluorwasserstoffsauren Zinkdoppelsalzen. In der folgenden Anführung ist allemal in Klammern zuerst das Atomgewicht, an 2. Stelle die D. (Schwebemethode mit Acetylentetrabromid und Toluol mit Hilfe der MOHR-WESTPHALschen Wage) gesetzt. In $SiF_6R^{II}\cdot 6H_2O$ war R^{II} = Ni (58,7, 2,134), Co (59, 2,087), Cu (63,6, 2,222), Zn (65,4, 2,139). In $RF_6Zn\cdot 6H_2O$ war R = Si (28,4, 2,139), Ti (48,1, 2,106), Zr (90,6, 2,258), Sn (119,0, 2,445). Daß, wie Vf. l. c. angegeben, die Mischbarkeit isomorpher Salze bei großen Differenzen im Molekularvolumen begrenzt ist, wird an folgenden Beispielen weiter belegt: $SiF_6Ni\cdot 6H_2O$ und $SiF_6Zn\cdot 6H_2O$ bilden eine kontinuierliche Mischungsreihe, $SiF_6Co\cdot 6H_2O$ u. $SiF_6Cu\cdot 6H_2O$ aber sind begrenzt mischbar, indem die Mischkrystalle auf Seiten des Co-Salzes bis 70% des Cu-Salzes, die von der Form des Cu-Salzes bis 10% des Co-Salzes enthalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 2373—76. 30/5. München.) ETZOLD.

E. C. Bingham, *Löslichkeit.* 1. Es werden eine große Anzahl von anorganischen

und organischen, festen und fl. Stoffen auf ihre gegenseitige Mischbarkeit, bezw. auf das Auftreten oberer oder unterer kritischer Lösungspunkte hin untersucht. Die Ergebnisse werden in einer Übersichtstabelle mitgeteilt, genaue Zahlen werden jedoch nicht gegeben. Es zeigt sich, daß das Molekularvolumen von großem Einfluß auf die gegenseitige Mischbarkeit eines Stoffpaares ist, indem sich Stoffe mit kleinem Molekularvolumen mit solchen von großem Molekularvolumen häufig nicht mischen. Doch treten auch Ausnahmen von dieser Regel auf. Die Anwesenheit von kleinen Mengen von W. genügt unter Umständen, die Nichtmischbarkeit zweier Stoffe zu erklären. Daher kann diese Tatsache zur Prüfung von Feuchtigkeitsspuren empfohlen werden. (Amer. Chem. Journ. **37**. 549—57. Juni 1907. [Juni 1906.] Cavendish Lab. Cambridge, England.) SACKUR.

Karl Fuchs, *Über die Van der Waalssche Formel.* Vf. wendet sich gegen die Angriffe von O. LEHMANN (Ann. der Physik **22**. 469; C. **1907**. I. 1299) und sucht sie zu widerlegen oder auf Mißverständnisse zurückzuführen. (Ann. der Physik [4] **23**. 385—91. 13/6. [19/4.] Preßburg.) SACKUR.

Raphael Ed. Liesegang, *Über die bei Diffusionen auftretenden Schichtungen.* Wird auf eine Schicht von mit $K_2Cr_2O_7$-Lsg. versetzter und erstarrter Gelatinelsg. ein Tropfen $AgNO_3$-Lsg. gebracht, so diffundiert er unter B. von rotem *Silberdichromat* hinein, und dieses bildet scharfe, konzentrische Linien. Diese Erscheinung ist von OSTWALD und Anderer durch Übersättigung der Lsg. an nascierendem Silberdichromat erklärt worden. Dagegen sprechen Verss., die Vf. unternommen hat, u. bei welchen nach Erzeugung der Silberdichromatlinien auf die noch nicht trockene Gallertschicht ein Tropfen $K_2Cr_2O_7$-Lsg. aufgesetzt wurde. Dabei bilden sich neue konzentrische Linien um den neuen Kreis, und bei einigen Verss. kreuzen sich die beiden Systeme, offenbar ohne einander zu beeinflussen. Das läßt sich durch die Übersättigungstheorie nicht recht erklären. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 444—47. 11/6.) BRILL.

Günther Schulze, *Über das Verhalten von Tantalelektroden.* Der Vf. hat das Verhalten von Aluminiumanoden durch die B. einer Gashaut erklärt (Ann. der Physik [4] **21**. 929; **22**. 543; C. **1907**. I. 1018. 1174) u. untersucht, ob sich Tantalelektroden, die nach einem Patent von SIEMENS & HALSKE ebenfalls Ventilwirkung zeigen, derselben Erklärung fügen. Als Material dienten Stäbe aus Tantal, die Methoden waren dieselben wie in den früheren Unterss. Im allgemeinen ergab sich eine vollkommene Analogie zwischen beiden Metallen, doch ließen sich folgende charakteristische Unterschiede feststellen: Die Tantalelektroden formieren sich rascher u. zeigen die Ventilwrkg. in allen untersuchten Elektrolyten, am stärksten in den Lsgg. von Alkalicarbonaten, bei denen Spannungsabdrosselungen von 1000 Volt beobachtet wurden. Diese Wirksamkeit sank in allen untersuchten Elektrolyten stark mit wachsender Konzentration. Der schädliche Einfluß der Erwärmung ist beim Tantal wesentlich geringer als beim Al, dagegen ist der von Stromunterbrechungen hervorgerufene größer. Wiederum scheint der Sitz des Spannungsgefälles sich im wesentlichen in einer dünnen Gashaut zu befinden. Außer dem Tantal u. Aluminium zeigen auch Niob, Vanadin u. Magnesium starke Ventilwkrg., andere Metalle nur unter besonders günstigen Umständen und in geringem Maße. (Ann. der Physik [4] **23**. 226—46. 13/6. [10/4.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

G. Athanasiadis, *Bestimmung des Widerstandes und der Kapazität mit Gleichstrom und Telephon.* Als Stromquelle bei der WHEATSTONEschen Brückenkombination kann man auch Gleichstrom benutzen, wenn dieser, wie gewöhnlich bei einer

Stadtleitung, von einem Gleichstromdynamo herrührt und undulatorisch ist. Das Telephon muß dementsprechend einen passenden Widerstand besitzen. Bei der Best. des Widerstandes von Elektrolyten wird zur Vermeidung der Elektrolyse ein Kondensator eingeschaltet. (Ann. der Physik [4] **23**. 392—94. 13/6. [3/4.] Athen.) SACKUR.

P. Villard, *Über die elektrische Entladung in Gasen.* Vf. hat 1900 gezeigt, daß die elektrische Entladung in einem Gas auf zwei deutlich verschiedene Arten vor sich gehen kann: in Form der gewöhnlichen Entladung in einer GEISSLERschen Röhre und in einer zweiten Form, bei der das ganze Gas lebhaft leuchtet, die Kathodenphänomene verschwunden sind, und die wie ein Kurzschluß zwischen den Elektroden wirkt. Der Übergang der ersten Form der Entladung mit steigender Kondensatorspannung in die zweite, sowie besonders die zweite Form selbst werden nunmehr studiert. Während für geringe Intensitäten sich das positive Licht, der dunkle FARADAYsche Raum und die kathodische Strahlung unterscheiden lassen, scheint bei einer bestimmten Intensität das positive Licht die Kathodenstrahlung zu überwinden, und indem die Elektroden durch die positive Lichtsäule wie durch einen Leiter kurz geschlossen werden, verschwindet der FARADAYsche Raum. Nimmt der Strom nun zu, so wird die Länge der positiven Lichtsäule verringert, der Spannungsabfall wird Null: es entstehen Schwingungen und der Lichtbogen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1261—64. [10/6.*]) BRILL.

Erich Barkow, *Versuche über die Entstehung von Nebel bei Wasserdampf und einigen anderen Dämpfen.* Zur Unters der Nebelbildung, die durch eine äußere Einw. auf übersättigten Wasserdampf hervorgerufen wird, diente die Entspannungsmethode. Durch ein starkes elektrisches Wechselfeld wird ein schön irisierender Nebel erzeugt, der sich nach einiger Zeit absetzt und einen sehr feinen, blauen Nebel zurückläßt. Dieser ist nur bei sehr starker seitlicher Beleuchtung sichtbar. Er tritt auch ohne Entspannung auf, besonders wenn das elektrische Feld sehr stark ist. Dasselbe ergab sich bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, während Röntgenstrahlen und die elektrische Spitzen u. Funkenentladung nur den gewöhnlichen homogenen starken Nebel hervorriefen. Offenbar wird der blaue Nebel durch das Entstehen eines Stoffes verursacht, der eine sekundäre Wrkg. der Bestrahlung ist. Dieser Stoff scheint eine Stickstoff-Sauerstoffverb. zu sein; Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd sind, wie Verss. zeigen, als Ursache des blauen Nebels nicht wahrscheinlich. Jedenfalls ist die Anwesenheit von Luft für die Entstehung des blauen Nebels notwendig. In Benzoldämpfen lassen sich Nebel nur sehr schwer herstellen, dagegen umso leichter in Schwefelkohlenstoff, besonders im Licht; auffallenderweise ist allerdings das elektrische Wechselfeld in diesem Falle unwirksam. (Ann. der Physik [4] **23**. 317—44. 13/6. [17/4.] Marburg. Phys. Inst.) SACKUR.

David Leonard Chapman, Samuel Chadwick u. John Edwin Ramsbottom, *Chemische Vorgänge in Gasen unter der Einwirkung von ultraviolettem Licht.* Die Unters. der chemischen Wrkg. von ultraviolettem Licht wird im allgemeinen dadurch erschwert, daß die kurzen Wellenlängen von den meisten Stoffen, auch von den farblosen Gasen, stark absorbiert werden. Deswegen ist es wünschenswert, daß die wirksamen Strahlen auf dem Wege zum Reaktionsgemisch durch nichts anderes als durch ein Vakuum oder durch Quarzglas gehen. Dies erreichen die Vf. dadurch, daß sie das Quarzrohr, das die Reaktionsgase enthält, in das Innere einer Quecksilberbogenlampe einbauen. Der Fortschritt der Rk. konnte durch die Änderung des Druckes verfolgt werden. Zur Prüfung der Wirksamkeit der Anordnung wurde zunächst Sauerstoff ozonisiert und nach 10 Minuten bei 8—9° eine Umwandlung von 3,5% O_2 in O_3 erzielt. Dies ist die größte Ausbeute, die je auf diesem Wege er-

halten worden ist. Mit Gemischen von *Kohlenoxyd* u. *Sauerstoff* wurden interessante Beobachtungen gemacht. Die Geschwindigkeit der Druckänderung war unabhängig von dem Gehalt der Gase an Wasserdampf, doch stieg die Ausbeute an Kohlendioxyd mit wachsender Feuchtigkeit, während die Ozonbildung zurückging. Dies läßt sich dahin deuten, daß immer die gleiche Menge von O_2-Molekeln in Atome gespalten werden, und diese sich je nach dem Wassergehalt entweder zu O_3 vereinigen oder das CO oxydieren. Auffallender Weise ist Ozon in Ggw. von Kohlenoxyd gegen ultraviolettes Licht ziemlich stabil, während es nach WARBURG durch gewisse Wellenlängen zersetzt wird. *Kohlendioxyd* wird durch ultraviolettes Licht zersetzt, jedoch nur, wenn es ganz trocken ist. Bei Atmosphärendruck betrug die Zers. etwa 3%, bei 36 mm dagegen 46%. Daraus folgt die wichtige Tatsache, daß bei photochemischen Rkk., die zu einem Gleichgewicht führen, dieses von der Ggw. eines Katalysators, hier des Wasserdampfes, abhängen kann. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 136. [2/5.*]; Journ. Chem. Soc. London **91**. 942—52. Mai. University of Manchester.) SACKUR.

A. Grau und F. Russ, *Über das Verhalten des elektrischen Flammenbogens in einigen Gasen.* In Fortsetzung einer Arbeit über die Luftverbrennung im elektrischen Flammenbogen (Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Wien IIa. 115. 1581. 1906) wurden Messungen über den Zusammenhang zwischen Spannung und Stromstärke an Lichtbögen in verschiedenen Gasen vorgenommen. Die Spannung wurde elektrostatisch am Voltmeter, die Stromstärke am Hitzdrahtgalvanometer abgelesen. Die 5 cm langen Bogen brannten in Quarzröhren. Zur Verwendung kamen Luft, N_2 (Linde), O_2 (Linde), O_2 (rein), O_2 (elektrolytisch), CO_2 (Handelsware), CO_2 (rein), H_2, CO u. SO_2. Stets sank, wie die beigegebenen Kurventafel zeigten, die Stromstärke mit wachsender Spannung (2000—3500 Volt); doch sind die zu gleichen Stromstärken gehörigen Spannungen ganz verschieden. Sie ordnen sich mit steigender Spannung in der Reihefolge N_2, Luft, CO, SO_2, O_2, CO_2 und H_2. Geringe Beimengungen zu reinem O_2 u. CO_2 verschieben die Spannungswerte bedeutend. Beim CO_2 fällt die Spannung mit wachsender Stromstärke am meisten ab, offenbar weil eine Dissoziation in CO u. O_2 eintritt. Auch SO_2 wird zerlegt, und zwar in S und O_2. Auch das Aussehen der Flammen variiert stark von Gas zu Gas. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 345—48. 21/6. [Mai.] Wien. Technol. Gewerbe-Museum.) SACKUR.

Pietro Doglio, *Über die Dauer der Emission der Kathodenstrahlen in Vakuumröhren.* Die Entladungsdauer beträgt 0,0002—0,0003 Sekunden u. hängt in komplizierter Weise von den Verhältnissen im Stromkreise ab. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**. I. 868—74. 19/5. Pisa. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Laub, *Über sekundäre Kathodenstrahlen.* Beim Auftreffen von Kathodenstrahlen auf ein erdabgeleitetes Metall findet eine sekundäre Emission von sehr langsamen Kathodenstrahlen statt, deren Geschwindigkeit bei allen Metallen von der gleichen Größenordnung ist. Die Abhängigkeit der Strahlungsmenge von dem Einfallswinkel der Primärstrahlen ist nur eine scheinbare. Offenbar bewirkt jedes auffallende Elektron eine Emission der gleichen Anzahl von sekundären Elektronen. Die Energie der Sekundärstrahlen entstammt nicht der Energie der Primärstrahlen, sondern ist schon im Inneren der Metallatome vorhanden, so daß die Wrkg. der Primärstrahlen nur als eine auslösende aufzufassen ist. (Ann. der Physik [4] **23**. 285—300; Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 61—87. 13/6. [S/5.] Würzburg. Physik. Inst.) SACKUR.

Christian Füchtbauer, *Über Sekundärstrahlen.* Die von dem Vf. früher mitgeteilten Ergebnisse (Ber. Dtsch. Phys. Ges. **4**. 394; C. **1907**. I. 606) lassen sich

dahin deuten, daß die Geschwindigkeit der sekundären Elektronen durch die Energie der getroffenen Metallatome bedingt wird. Ebenso wie die Gasmolekeln werden die Metallatome in positive Ionen und negative Elektronen zerlegt, deren Geschwindigkeit nicht durch die ionisierende Strahlung beeinflußt wird. Die Vergrößerung der Emission bei schiefem Einfallswinkel der Primärstrahlen wird durch die vergrößerte Absorption erklärt. (Ann. der Physik [4] **23**. 301—7. 13/6. [3/4.] Würzburg. Physik. Inst.) SACKUR.

P. Walden, *Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. VIII. Teil. Lichtbrechungsvermögen und elektrolytische Dissoziation.* (Cf. Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 683; **58**. 479; **59**. 192; C. **1906**. II. 483; **1907**. I. 1379. 1611). Aus dem bisherigen Material folgt, daß die Anomalien in der Refraktion und Dispersion keineswegs fortfallen, wenn keine elektrolytische Dissoziation vorhanden ist, sondern gerade bei Nichtelektrolyten je nach der Natur des Solvens mehr oder weniger stark hervortreten. Auch bezüglich des Zusammenhanges zwischen Refraktionsdispersion und elektrolytischer Dissoziation sind noch nicht alle Schwierigkeiten behoben. Der Vf. untersucht sein „Normalsalz" *Tetraäthylammoniumjodid* in W., Methylalkohol, Amylalkohol, Benzylalkohol, Glykol, Formamid, Furfurol, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, Epichlorhydrin, Acetonitril, Methylrhodanid, Benzylcyanid, Nitromethan und Chinolin refraktometrisch bei 25,0° (n_D). Ferner werden Tetrapropylammoniumjodid u. Phenyläthyldimethylammoniumjodid in 6, bezw. 7 Lösungsmitteln untersucht. Die Eigenrefraktion der Lösungsmittel liegt zwischen 1,327 u. 1,625, die DEK. zwischen 5 und 82, der Assoziationsfaktor zwischen 0,8 (Chinolin) u. 3,8 (W.). Die D.D. der Lsgg. werden genau bestimmt. Zur Best. der Brechungsindices dient ein PULFRICHsches Refraktometer neuester Konstruktion. Die einfache Formel: $\frac{n-1}{d}$ und die Formel: $\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{d}$ werden benutzt, um die Refraktion des Gel zu berechnen; sie werden für die Konzentrationsangabe Gramm Substanz in 100 ccm Lsg. umgeformt. Die Refraktionswerte der Lösungsmittel stimmen mit BRÜHLs Daten sehr gut überein.

Das molekulare Brechungsvermögen des Tetraäthylammoniumjodids in ein und demselben Lösungsmittel ist von der Konzentration (die sich bei den Verss. in maximo im Verhältnis 1 : 4 ändert) unabhängig, aber hängt von der Natur des Lösungsmittels ab. Nach der Quadratformel ist das molekulare Brechungsvermögen z. B. in Glykol 58,18, in Methylrhodanid 61,49, während sich für den nicht ionisierten Körper 58,15, für den ionisierten 60,63 berechnet. Diese spektrochemischen Anomalien hängen augenscheinlich mit der dissoziierenden Kraft der Lösungsmittel nicht zusammen, wie sich aus dem Gange der Molekularrefraktionen mit der Verdünnung der Lsgg. und den DEK. der Lösungsmittel ergibt. Zu dem gleichen Schluß führt eine Diskussion des Leitvermögens.

Ähnliches gilt für das *Tetrapropylammoniumjodid* (Molekularrefraktion gefunden 76,95—78,77, berechnet für den nicht dissoziierten Körper 76,54, für den dissoziierten 79,04) und das *Phenyläthyldimethylammoniumjodid* (63,97—67,06 in W. u. Methylrhodanid).

Das spektrochemische Verhalten der drei gelösten Salze liefert also kein eindeutiges Kriterium für die ionisierende Kraft des Lösungsmittels.

In jedem Lösungsmittel wächst der Brechungsexponent proportional der Konzentration, aber der Zuwachs, bezw. bei Tetraäthylammoniumjodid in Chinolin und Zimtaldehyd die Abnahme pro Proz. hängt durchaus vom Lösungsmittel ab; der Zuwachs ist um so kleiner, je größer das Eigenbrechungsvermögen des Lösungsmittels ist. Bei einem Brechungsvermögen des Lösungsmittels von 1,605 brechen Lösungsmittel und Lsg. gleich stark, d. h., das Brechungsvermögen des gelösten

Tetraäthylammoniumjodids ist 1,605, das des gelösten Tetrapropylammoniumjodids 1,578, wie sich durch Interpolation und Verss. mit Gemischen von Lösungsmitteln ergibt. Die aus dem Verf. des Vf. folgende graphische Methode, das Brechungsvermögen einer gel. Substanz zu bestimmen, ist allgemein anwendbar.

$(n_D - 1) \frac{M}{d}$ ist der Zeitverlust, den der gelbe Lichtstrahl erleidet, wenn er in verschiedenen Lösungsmitteln die gleiche Anzahl von Molekülen des betreffenden gel. Stoffes durchsetzt. Diese Molekularrefraktion hängt mit dem Volumen des gel. Stoffes zusammen, ebenso mit dem Kovolumen des Lösungsmittels. Die Annahme liegt nahe: Je kleiner das Kovolumen des Lösungsmittels, umso größer das Molekularvolumen des gel. Stoffes, und umso geringer der Zeitverlust. Das Molekularvolumen wird unter der Annahme berechnet, daß nur der gel. Körper eine Volumenänderung erleidet, doch ist die Annahme unsicher. Eine Berechnung der Größen ergibt, daß das Molekularvolumen eines gel. Stoffes vom Lösungsmittel stark, von der Konzentration wenig abhängt, daß in der Tat Molekularrefraktion und Molekularvolumen im allgemeinen im umgekehrten Verhältnis stehen; daß das größte Molekularvolumen in dem Lösungsmittel mit dem kleinsten Kovolumen vorkommt. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 385—415. 11/6. [6/4.] Riga. Polytechn.) W. A. Roth-Greifsw.

P. Walden, *Über das Drehungsvermögen in Lösungen.* Erwiderung auf die Arbeit von Patterson und Thomson (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1243; C. **1907**. I. 1377), wo sich weitere Literaturangaben finden. Patterson und Thomson deuten die Ansichten des Vfs. in mißverstandener Weise. Eine strenge Proportionalität zwischen Mol.-Gew. und Drehungsvermögen erwartet der Vf. nicht. Das Hineinziehen der „konstitutiven Faktoren" seitens des Vfs. ist eine Arbeitshypothese. Nichtelektrolyte geben oft selbst in 1-n. Lsgg. noch Werte für das Mol.-Gew., die mit der osmotischen Theorie im Einklang sind; die Lsgg., die der Vf. gemessen hat, sind nicht so konz. Die prozentuale Menge der hydratisierten Molekeln ist in verd. Lsgg. von der Konzentration unabhängig. In den optisch untersuchten Lsgg. liegen komplizierte Gemische von einfachen, assoziierten und „hydratisierten" Molekeln vor. Der Vf. spricht von „Solvatation", die man in konz. Lsgg. osmotisch nachweisen kann, in verd. Lsgg. kann man nur Polymerisation und Depolymerisation nachweisen. Beide Vorgänge beruhen auf der Wirksamkeit latenter Valenzen, und müssen auch die optischen Konstanten variieren. Die Wrkg der konstitutiven Faktoren beider Lösungsgenossen, die mit der Anwesenheit gewisser polyvalenter Elemente zusammenhängt, ist neben dem Mol.-Gew. des gel. optisch-aktiven Körpers zu beachten. Der Vf. gibt auf Grund der Richardsschen Anschauungen von der Kompressibilität der Atome ein Bild, wie diese chemischen Eingriffe in das optisch-aktive Molekül das Verhalten desselben gegen den polarisierten Lichtstrahl beeinflussen können. Der Vf. diskutiert eine Reihe seiner früher angegebenen Daten nochmals bezüglich des Parallelgehens in den Änderungen des Mol.-Gew. und der Rotation und findet wieder Parallelität, aber nicht Proportionalität, welch letztere gar nicht erwartet werden kann, weil nicht das Mol.-Gew. allein mitspielt. Ein Operieren mit unendlich verd. Lsgg. ist mißlich. Bei Lsgg. in CS_2 z. B. mißt man dann polarimetrisch die Wrkgg. der Doppelverb. zwischen CS_2 und der optisch-aktiven Substanz, wobei die enorm steigernde Rolle des S zur Geltung kommt, osmotisch hingegen ermittelt man nur die Größe der teilweise polymerisierten Moleküle des optisch-aktiven Gel. Einzelne ebullioskopische Messungen von Patterson und Thomson werden beanstandet. Hauptsächlich aber wendet sich der Vf. dagegen, daß jene Forscher seine Arbeitshypothese als Theorie behandelt und als solche scharf kritisiert haben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2463—81. 8/6. [1/5.] Riga. Polytechnikum.) W. A. Roth-Greifswald.

Frederick Lafayette Shinn, *Über das optische Drehungsvermögen von Salzen in verdünnten Lösungen.* Nach der OUDEMANSschen Regel müssen Salze, die ein aktives Ion enthalten, in völlig dissoziierten äquivalenten Lsgg. gleiches Drehungsvermögen besitzen, unabhängig vom inaktiven Ion. Zur genauen Prüfung dieser schon von HÄDRICH bestätigten Beziehung untersucht Vf. auf Anregung KAHLENBERGs das Drehungsvermögen einer Reihe von aktiven Salzen in sehr großer Verdünnung.

Verss. mit den *Tartraten* von K, Li, Ba, NH_4 u. *Butylamin* zeigen, daß die Drehungsvermögen (mit Ausnahme von Ba- und Butylamintartrat) bei vergleichbaren Konzentrationen nahezu dieselben sind und mit wachsender Verdünnung abnehmen. Da die Drehungen dieser Salze zu gering sind, um sie in größerer Verdünnung als $^1/_{40}$-n. zu untersuchen, werden diese Verss. unterbrochen u. die spezifischen Drehungen von *Alkaloidsalzen*, u. zwar der salzsauren, schwefelsauren und salpetersauren Salze von *Strychnin, Brucin, Cinchonidin, Morphin* und *Chinin* bestimmt. Diese Salze hat schon HÄDRICH untersucht, und Vf. findet Werte von gleicher Größenordnung, arbeitet aber in größerem Verdünnungsbereich, nämlich von $^1/_{20}$-n. bis $^1/_{1280}$-n. Die *Brucinsalze* zeigen alle stetig abnehmende Rotation. Von *Strychninsalzen* zeigt das Nitrat konstante Molekularrotation für verschiedene Verdünnungsgrade; dagegen Chlorid und Sulfat schwaches Wachstum der Drehung bis zu einem Maximum. Die Rotationen aller anderen untersuchten Salze erreichen in ca. $^1/_{80}$-n. Lsgg. ein Maximum und nehmen dann mehr oder weniger rasch ab. Dadurch werden z. B. die Drehungen von *Morphinsulfat* u. *Morphinnitrat* mit zunehmender Verdünnung mehr und mehr verschieden. *Saures salzsaures Chinin* verhält sich ähnlich wie das neutrale Salz. Auch die Drehungen von *Chininoleat* (ölige, zähe Fl.) in Chlf.-Lsgg., also in einem nichtionisierenden Lösungsmittel wachsen mit steigender Verdünnung analog wie bei den anderen Salzen in wss. Lsg.

Aus diesen Resultaten schließt Vf., daß die OUDEMANSsche Regel zwar für mäßig verd. Lsgg. scheinbar zutrifft, in sehr verd., also noch vollständiger dissoziierten Lsgg. aber, große Abweichungen auftreten. Es wird kein Vers. zur Erklärung gemacht, sondern Vf. glaubt, daß sich diese Resultate nicht mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie in Einklang bringen lassen. (Journ. of Physical Chem. **11**. 201—24. März 1907. [Dez. 1906.] Madison. U. S. A. Univ. of Wisconsin Lab. of Phys. Chem.) BRILL.

C. Fredenhagen, *Über die Emissionsursache der Bunsenflammenspektren.* (*Entgegnung auf eine Kritik des Herrn E. Baur.*) BAUR hat in seinem Buch: Kurzer Abriß der Spektroskopie und Colorimetrie FREDENHAGENs Ansicht, daß der Sauerstoff die Alkalienspektren hervorbringe (Ann. der Physik [4] **20**. 133; C. **1906**. II. 158) zurückgewiesen, weil im Inneren der Bunsenflamme kaum Sauerstoff vorhanden sei. Der Vf. hält seine Ansicht aufrecht, weil die betreffenden Elemente in sauerstofffreien Flammen gar keine oder andere Spektren geben. Ein Element, dessen Affinität zum Sauerstoff der des Wasserstoffs gleich oder überlegen ist, findet im Inneren der Bunsenflamme genügend Sauerstoff, da es das Wassergleichgewicht verschiebt, während ein edleres Element nur im äußeren Mantel der Flamme oxydiert werden kann und somit die Flamme färbt. Verss. mit einem Bunsenbrenner werden beschrieben, bei dem durch ein übergeschobenes weites Glasrohr die beiden Verbrennungszonen weit voneinander getrennt sind. Läßt man durch Gasentw. in einem untergestellten, die betreffenden Lsgg. enthaltenden Schälchen Salzteile in die Flamme gelangen, so färbt Cu-Lsg. nur den äußeren, Li-Lsg. fast nur den inneren, auch wenn beide Salze nebeneinander vorhanden sind. Die Flammenspektren des Bunsenbrenners stellen also Reaktionsluminescenzspektren dar, während die z. B. im Lichtbogen auftretenden Linien im mittleren Teil des

Spektrums wirkliche Metallinien sind. Eine Zunahme der Lichtintensität mit steigender Temperatur ist auch bei Reaktionsspektren selbstverständlich. Es liegt kein einwandsfreies Experiment vor, das die Auffassung der Bunsenflammenspektren als Thermoluminescenz rechtfertigt. (Physikal. Ztschr. 8. 404—7; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2858—61. 15/6. 22/6. [3/5.] Leipzig. Theoretisch-physik. Inst. d. Univ.)
W. A. Roth-Greifswald.

M. Cantone, *Das Emissionsspektrum verdünnter Gase bei der Temperatur der flüssigen Luft.* Ein und dasselbe Rohr wird bei gewöhnlicher Temperatur und bei der Temperatur der fl. Luft untersucht. Eine Stickstoffröhre zeigt im Rot, Gelb und Grün bei beiden Temperaturen dasselbe Spektrum. Das eigentliche Bandenspektrum aber geht, wenn die Röhre ganz in die fl. Luft eintaucht, in ein Linienspektrum über, wobei eine Verschiebung nicht sicher zu konstatieren ist. An eine Dissoziation der Moleküle ist bei der tiefen Temperatur kaum zu denken. Die hellste Linie des Nordlichtes (5570 Ångstr.) kann nicht als Emission von sehr kaltem Stickstoff erklärt werden, da bei der Temperatur der fl. Luft in jenem Gebiet keine Linie auftritt. Sauerstoff emittiert in fl. Luft nur 4 Linien (635, 615, 544, 534 $\mu\mu$, von denen die zweite die hellste ist) und drei ziemlich schmale Banden. Die Linie 635 $\mu\mu$ tritt bei gewöhnlicher Temperatur auch nicht bei sehr starker Entladung auf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 901—5. 1/6. Neapel. Physik. Inst. d. Univ.)
W. A. Roth-Greifswald.

H. Euler, *Gleichgewicht und Endzustand bei Enzymreaktionen.* Als neue Stützpunkte für die früher gegebene Darst. *katalytischer Rkk.* werden angeführt, daß die Verb. zwischen Ester, bezw. Rohrzucker und Mineralsäure, welche die reagierenden Moleküle (Ionen) bei der Hydrolyse dieser Körper ausmacht, sich bei der katalytischen Aufspaltung des Glycinanhydrids nachweisen ließ, sowie daß racemischer Weinsäureester durch optisch-aktive SS. asymmetrisch gespalten wird, ein Resultat, das nur so gedeutet werden kann, daß sich die Verbb. des optisch-aktiven Katalysators mit den beiden Antipoden durch ihre Konzentration u. Reaktionsfähigkeit unterscheiden. Auch die *Ezymwrkgg.* werden nach der Ansicht zahlreicher Forscher durch Verbb. zwischen Enzym und Substrat vermittelt.

Enzymatische, monomolekulare Spaltungen sind zum Unterschied von den durch anorganische Katalysatoren bewirkten nicht nur von der Konzentration des Katalysators (Enzyms), sondern auch von dessen Verhältnis zur Substratmenge abhängig; ist die Substanz im Überschuß, so ist die Geschwindigkeit ungefähr proportional der Enzymkonzentration; ist das Enzym im Überschuß vorhanden, so wird die Geschwindigkeit der Substanzkonzentration annähernd proportional. In jedem Falle scheint die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des Zwischenprod. proportional zu sein. Andererseits werden auch die Reaktionsprodd. durch die Enzympräparate gebunden. Unter der Annahme, daß sowohl die Verb. Enzymsubstrat, als die Verb. Enzymreaktionsprodd. am Gleichgewicht beteiligt ist, und daß der Endzustand infolge der erhöhten Reaktionsfähigkeit dieser Molekülarten in erster Linie von ihrer Konzentration abhängig ist, ergibt sich folgende Formel für die Gleichgewichtskonstante:

$$R = \frac{K_1\, n\,[\text{Substrat}]}{K_2\, m\,[\text{Reaktionsprodukt}]^2}, \text{ wobei}$$

$$K_1 = \frac{[\text{Enzym-Substrat}]}{[\text{Enzym}]\,[\text{Substrat}]}; \qquad K_2 = \frac{[\text{Enzym-Reaktionsprodukt}]}{[\text{Enzym}]\,[\text{Reaktionsprodukt}]^2}$$

und n und m die reagierenden Enzymsubstrat-, bezw. Enzymreaktionsproduktmoleküle in % angeben. Nach dieser Gleichung fällt der numerische Wert des enzymatischen Endzustandes mit dem des durch anorganische Katalysatoren bewirkten

Endzustandes nur dann zusammen, wenn $K_1 \cdot n = K_2 \cdot m$; im allgemeinen also werden die Enzyme zu einem anderen Endzustand führen als anorganische Katalysatoren. Das ist in der Tat nach Verss. von TAMMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. **16**. 281; C. **92**. I. 755) und von BODENSTEIN u. DIETZ (Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 605; C. **1906**. II. 1043) der Fall.

Unabhängig davon, ob das Enzym sich nach BODENSTEIN und nach HENRY zwischen Substrat und Reaktionsprodd. verteilt oder nach ARRHENIUS gleichzeitig beide zu dissoziierbaren Komplexen addiert, liegt die Möglichkeit der gegenseitigen Dissoziationsbeeinflussung durch Substrat und Reaktionsprodd. vor. Es ist also eine Abhängigkeit des enzymatischen Gleichgewichts sowohl von der Konzentration des Enzyms als der Reaktionskomponenten zu erwarten. Auch mit dieser Folgerung stimmen Verss. von TAMMANN überein.

Nach der erwähnten Annahme von BODENSTEIN u. HENRY ist bei gegebener Konzentration des Enzyms und Substrats Konstanz des Endzustandes zu erwarten. Werden dagegen Substrat und Reaktionsprodd. an verschiedene Stellen desselben Enzymmoleküls gebunden, so kann die eine der beiden Gruppen durch irgend welche Einflüsse inaktiviert werden. Letztere Auffassung läßt also die Existenz ausschließlich spaltend, bezw. synthetisierend wirkender Enzymmoleküle zu; in diesem Falle ist der Endzustand variabel u. beruht auf der relativen Konzentration beider Enzymarten. Die Enzyme stellen dann vielleicht im allgemeinen Gemische rein spaltender u. rein synthetisierender Moleküle, von Enzymen u. Antienzymen dar. Für diese Hypothese werden Beobachtungen über die Antienzyme des normalen Blutserums herangezogen; auch die bisher bekannten Tatsachen über Reversionswirkung von Enzymen stehen mit ihr im Einklange. Auf Grund der neuen Auffassung ist vielleicht auch die jetzt herrschende Ansicht über Antienzymbildung im Organismus in entsprechender Weise zu modifizieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 146—58. 20/6. [16/5.] Stockholm. Chem. Lab. d. Hochschule.) MEISENHEIMER.

Wilhelm Mitlacher, *Über Mikrophotographien.* Vortrag über einige technische Gesichtspunkte für die Anfertigung wissenschaftlicher Mikrophotographien, sowie ihre Bedeutung als Illustrations- u. Demonstrationsmittel in der Vorlesung. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **45**. 311—13. 25/5. [24/4.] Wien. Pharmakognost. Inst. der Univ.) LÖB.

Ch. A. François-Franck, *Die Mikrophotographie in Farben mit den autochromen Platten von A. und L. Lumière.* Vf. empfiehlt diese Platten für die Mikrophotographie in Farben namentlich von *histologischen* Objekten, aber auch für Aufnahmen von *Krystallen* mit polarisiertem Licht. Über Einzelheiten der Aufnahmen und Vorsichtsmaßregeln ist das Original einzusehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1340—42. [17/6.*].) BRILL.

Anorganische Chemie.

A. Leduc, *Anwendung der Formeln für die spezifischen Volumina auf die Berechnung der Änderung des Dampfdruckes des Wassers mit der Temperatur.* Zur weiteren Prüfung seiner empirischen Formeln für die Abhängigkeit des spezifischen Volumens von Gasen von Druck und Temperatur (cf. Ann. Chim. et Phys. **1898—1899**) bedient sich Vf. der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung $l = T(V - V')\, dp/dT$. Das spezifische Volumen des *Wasserdampfes* bei 99,60° hat Vf. früher zu $V =$ 1700 ccm berechnet. Danach wird $dp/dT = 26{,}62$ mm Hg in der Nähe von 100°. Nun hat zwar REGNAULT $dp/dT = 26{,}93$ gefunden, aber die genaueren

Verss. des Vfs. und von CHAPPUIS ergeben in sehr guter Übereinstimmung mit der berechneten Zahl $dp/dT = 26{,}62$. Daraus schließt Vf., daß seine Formeln richtig sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1259—61. [10/6.*].) BRILL.

Friedrich Kohlrausch, *Über die Ionenbeweglichkeiten in Wasser.* Die Abhandlung von DRUCKER (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 81; C. **1907**. I. 1092) gibt dem Vf. Veranlassung, seine Ansichten über die Berechnung von Ionenbeweglichkeiten ausführlich darzulegen. Es ist richtig, daß die früher gegebenen Zahlen einer Korrektur bedürfen, besonders da sich unsere Kenntnisse der Überführungszahlen verdünnter Lsgg. wesentlich vermehrt haben. An der theoretischen Grundlage aber, dem Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen und der Annahme vollständiger Dissoziation bei unendlicher Verdünnung ist festzuhalten. Die größte Schwierigkeit bietet wohl die Best. des Gangwertes Λ_0. Die Annahme DRUCKERS daß dieser schon bei $^1/_{10000}$-n. Lsgg. erreicht ist, ist wohl nicht richtig, weil erfahrungsgemäß für Salze einwertiger Ionen die Beziehung $\Lambda_0 - \Lambda = P\sqrt{\eta}$ (η = Konzentration) gerade in Lsgg. von $^1/_{1000}$—$^1/_{10000}$-n. sehr genau gilt. Diese Gleichung bietet vielmehr die einzige Möglichkeit, Λ_0 zu berechnen. Für konzentriertere Lsgg. gilt eine Gleichung: $\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda^k} = C\sqrt{\eta}$.

Durch Kombination mit den neusten Überführungszahlen wird folgende Tabelle für die Ionenbeweglichkeiten bei 18° gewonnen:

Cs	Rb	K	Na	Li	Ag	Tl
68	67,5	64,6	43,5	33,4	54,3	66,0

J	Br	Cl	F	SCN	NO_3	ClO_3	JO_3
66,5	67,0	65,5	46,6	56,6	61,7	55,0	33,9.

Die Beweglichkeiten mehrwertiger Ionen sind weniger gut bekannt:

$^1/_2$ Ba	Sr	Ca	Mg	Cd	Zn	Pb	Cu	SO_4	C_2O_4
55	51	51	45	46	46	61	46	68	63.

Die Richtigkeit der Werte ergibt sich dadurch, daß mit ihrer Hilfe das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen geprüft und bestätigt werden kann. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 333—44. 21/6. [13/5.] Marburg.) SACKUR.

Fr. Hoffmann und **R. Rothe**, *Bemerkung zu der Arbeit: „Über den amorphen Schwefel IV." der Herren A. Smith und C. M. Carson* (Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 685; C. **1907**. I. 927). Daß unter gewöhnlichen Verhältnissen ein isothermer Umwandlungspunkt des Schwefels bei 160° nicht vorliegt, haben Vff. (Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 113; C. **1906**. I. 1219) schon vor SMITH gezeigt. Dieser hat vorher einen ganz entgegengesetzten Standpunkt vertreten und nimmt nun plötzlich die Auffassung der Vff. an, ohne aber deren Priorität zu konstatieren. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 448—50. 11/6. [April.] Charlottenburg.) BRILL.

Charles Kenneth Tinkler, *Studien über Perhalogensalze. I.* Die B. von *Perjodid* beim Zusammengeben einer J-Lsg. und der Lsg. eines Jodids läßt sich mit Hilfe des ultravioletten Absorptionsspektrums feststellen. Denn während weder eine $^1/_{100}$-n. J-Lsg. noch die verd. wss. Lsgg. von Jodiden irgend eine charakteristische Absorption zeigen, gibt die J-Lsg. nach Zusatz verschiedener Jodide immer dasselbe Spektrum, welches durch starke allgemeine Absorption und zwei Absorptionsbänder ausgezeichnet ist. So sind die Spektra von $^1/_{1000}$-n. J-Lsg. nach Zusatz von überschüssigem NaJ, KJ, BaJ_2, MgJ_2, CdJ_2, AlJ_3, HJ, NH_4J u. $N(CH_3)_4J$ iden-

tisch. Der Zutritt eines Jodids ruft auch einen deutlich sichtbaren Farbenwechsel von Rotbraun in Gelb hervor. Das völlig gleichartige Verhalten dieser Lsgg. läßt darauf schließen, daß in ihnen dasselbe Ion, wahrscheinlich J_3 (DAWSON, Journ. Chem. Soc. London **79**. 238; C. **1901**. I. 557), enthalten ist. Nach DAWSON läßt sich nun berechnen, daß in einer $^1/_{1000}$-n. J-Lsg. in Ggw. von 0,5% KJ nur $^1/_{30}$ des J nicht gebunden ist; fügt man aber mehr KJ hinzu, so ist nur eine kleine Veränderung im Spektrum zu beobachten; es scheint also die weitere B. von Perjodid auf das Spektrum nur geringen Einfluß zu haben, wenn bereits eine größere Menge desselben vorhanden ist. Vergleicht man die Spektra einer J-Lsg. mit kleinem KJ-Gehalt und einer solchen mit überschüssigem KJ, so läßt sich aus der relativen Dicke der beiden Flüssigkeitsschichten, welche dasselbe Spektrum ergeben, annähernd die Menge des gebundenen Jods berechnen. In gleicher Weise läßt sich die Existenz von *Bromidperjodiden* u. *Chloridperjodiden* nachweisen.

Bestimmt man die Menge des gebundenen Jods aus dem Spektrum, so findet man, daß KJ vielmehr J zu binden vermag, als die äquivalenten Mengen KBr u. KCl. Prüft man ferner äquimolekulare Gemische von je zweien dieser Salze, so ergibt sich, daß immer fast die Gesamtmenge des J vom Salz mit dem höheren Mol.-Gew. gebunden ist. Hiernach scheint die Beständigkeit der Perjodide mit dem Mol.-Gew. des vorhandenen Halogenids zuzunehmen. In Übereinstimmung hiermit löst sich Jod in einem Jodid leichter, als im entsprechenden Bromid, u. in diesem leichter als im Chlorid. Ferner bewirken die Fluoride des K, Na oder NH_4 keine Veränderung im Spektrum einer J-Lsg., so daß unter solchen Bedingungen Fluoridperjodide nicht zu entstehen scheinen. — Während alle drei Halogenwasserstoffe in W. Perjodide bilden, vermag HJ allein auch in Chlf. u. A. J zu binden; diese Lsgg. verlieren aber ihre charakteristischen Spektra, sobald HJ im großen Überschuß vorliegt. — Die B. des blauen Stärkejodids scheint von der Anwesenheit von Perjodiden abhängig zu sein, wenngleich K_2SO_4 oder Na_2SO_4 beispielsweise nach ihrem Absorptionsspektrum so geringe Mengen Perjodid bilden, daß diese für die Blaufärbung der Stärke kaum in Betracht kommen. Es ist aber möglich, daß stets bei dieser Rk. genügend Jodid als Verunreinigung vorliegt, um die Blaufärbung zu bewirken, da schon $^1/_{1000000}$ g KJ eine sichtbare Verstärkung der blauen Farbe der Jodstärke hervorruft. Auf der anderen Seite bringt Stärkelsg. die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen der Perjodide zum Verschwinden. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 137. 11/5.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 996—1003. Juni. Birmingham. Univ.) FRANZ.

W. Spring, *Über die Veränderungen, die einige Phosphate infolge einer Pressung oder einer mechanischen Deformation erleiden.* (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 193—211; Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 188—202. Juli. — C. **1907**. I. 1383.) LEIMBACH.

F. Paschen, *Über den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffs.* Die Verss. wurden durch die Beobachtungen von STARK angeregt (Ann. der Physik [4] **21**. 401), der einen Dopplereffekt bei Kanalstrahlen beobachtet hatte. Die Kanalstrahlen, die in mit Wasserstoff gefüllten Röhren auftreten, wurden spektrophotographiert. Außerdem wurde der Kathodenfall durch eine eingeführte Sonde gemessen. Die Ergebnisse der Messungen haben im wesentlichen physikalisches Interesse, es mag daher an dieser Stelle nur der Hinweis genügen. (Ann. der Physik [4] **23**. 247—60. 13/6. [27/3.].) SACKUR.

F. Paschen, *Über den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Sauerstoffs.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Am Serienspektrum des Sauerstoffs, das die Kanal-

strahlen sehr deutlich zeigen, konnte keine Andeutung eines Dopplereffektes gefunden werden. Doch zeigte sich dieser bei einer Reihe von Linien, die gewöhnlich dem „elementary line spectrum" zugeschrieben werden. Auch negative Sauerstoffionen, die sich in der Richtung der Kathodenstrahlen bewegen könnten, weisen keinen Dopplereffekt auf. (Ann. der Physik [4] **23**. 261—67. 13/6. [27/3.].) SACKUR.

Guido Niccolai, *Weitere Untersuchungen über den spezifischen elektrischen Widerstand einiger reiner Metalle bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen* (cf. S. 283). Der Vf. gibt tabellarisch und graphisch die mit Al, Ag, Fe, Mg, Ni, Au, Pb, Pt, Cu erhaltenen Resultate. Die Metalle sind meist reine Präparate von KAHLBAUM. Die Hypothese von CLAUSIUS gilt für keines der Metalle, am besten gehorchen ihr noch Ag, Au, Pt und Cu; bei den anderen findet man beträchtliche Abweichungen. Beim Fe und Ni sind die Widerstandsänderungen mit der Temperatur besonders groß und wachsen mit steigender Temperatur. Beim absol. Nullpunkt würde der Widerstand zwar nicht Null, wohl aber sehr klein sein. Beim Cu würde der Widerstand schon oberhalb -273^0 Null werden. Das Verhältnis der Widerstände bei $+400$ und -189^0 ist für Ni >26, für Fe >16, für Cu >12, für Al 12, am geringsten für Pt, 7. Verschiedene Kurven schneiden sich. So hat Cu und Ag bei -70^0 den gleichen Widerstand, oberhalb leitet Ag, unterhalb Cu besser. Bei $+25^0$ leiten Pt und Fe gleich gut, unterhalb leitet Fe ein wenig besser als Pt, während das Pt bei höheren Temperaturen weit besser leitet als Fe. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 906—9. 1/6. Pisa. Physik. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Max von Wogau, *Die Diffusion von Metallen in Quecksilber*. Die Versuche wurden nach der Methode von GRAHAM ausgeführt, die auf dem Übereinanderschichten von Lsg. und Lösungsmittel u. Analysieren räumlich getrennter Schichten beruht. Da aber wegen der geringen Dichtedifferenz zwischen Amalgam u. Quecksilber das Übereinanderschichten Schwierigkeiten macht, so wurde zu diesem Zwecke ein besonderer App. konstruiert. Derselbe besteht im wesentlichen aus einer Reihe planparalleler übereinandergelegter Glasplatten, die mit Bohrungen versehen sind. Durch einen Exzenter können die Platten so geschoben werden, daß die Bohrungen übereinander stehen und eine zylindrische Röhre bilden, andererseits kann diese Röhre in mehrere Teile zerlegt werden, ohne daß Konvektion in der die Röhre füllenden Fl.-Säule entsteht. Der ganze App. konnte auch auf die Temperatur von 100^0 erwärmt werden. Nach eingetretener Diffusion wurden bei den Amalgamen von Zn, Cd, Sn, Pb und Tl die einzelnen Schichten durch Messung ihrer EMK. gegen das ursprünglich verwendete Amalgam analysiert, die Alkali- und Erdalkaliamalgame wurden mit HCl zersetzt und die überschüssige S. zurücktitriert. Der Temperaturkoeffizient konnte nur bei Zn, Cd und Pb bestimmt werden, weil die anderen Amalgame das Glas angriffen. Die nach der STEFANschen Gleichung berechnete Diffusionskonstante k stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit älteren Bestimmungen von G. MEYER überein (Ann. der Physik [3] **61**. 225). Weder das Produkt $k \times s$ (s = spezifisches Gewicht), noch das Produkt $k\sqrt{M}$ (M = Mol.-Gew.) ist konstant, vielmehr erweisen sich die Diffusionskoeffizienten k als periodische Funktionen der Atomgewichte. Eine theoretische Berechnung von k gelingt unter der Annahme, daß die Metalle im Hg einatomig sind u. die Atome die Gestalt von Kugeln besitzen; die berechneten Werte stimmen mit den gefundenen bei allen Amalgamen befriedigend überein mit Ausnahme von Zn, Cd, Pb, Cu, bei denen die berechneten Werte doppelt so groß sind wie die gefundenen. Die Ursache dieser Abweichung ist noch nicht aufgeklärt. Folgende Tabelle gibt die gefundenen Werte von k $\frac{qcm}{Tag}$:

Li	8,2°	0,66	Zn	11,5°	2,18
Na	9,6°	0,64	Zn	99,2°	2,90
K	10,5°	0,53	Cd	8,7°	1,45
Rb	7,3°	0,46	Cd	99,1°	2,96
Cs	7,3°	0,45	Pb	9,4°	1,50
Ca	10,2°	0,54	Pb	99,2°	1,92
Sr	9,4°	0,47	Sn	10,7°	1,53
Ba	7,8°	0,52	Tl	11,5°	0,87

(Ann. der Physik [4] **23**. 345—70. 13/6. [30/4.] Freiburg i/B. Phys.chem. Institut.)
SACKUR.

E. Rudolfi, *Über die Bildung von Calciumcyanamid und Calciumcarbid.* Vf. behandelt nach einer historischen Einleitung im ersten Teil der Arbeit die Einw. von Stickstoff auf Rohcarbid mit u. ohne Zusätze, im zweiten Teil die Darst. von Calciumcyanamid aus den Komponenten Kalk, Kohle und Stickstoff und außerdem die Frage nach der B. von CaC_2, da die von ROTHMUND bestimmte Gleichgewichtslage bei der B. von CaC_2 aus $CaO + C$ wesentlich zu niedrig ist.

I. Bei den Verss. von Calciumcarbid und Stickstoff wurden beide Stoffe im elektrisch geheizten Porzellanrohr miteinander zur Einw. gebracht. Es zeigte sich, daß mit wachsender Einwirkungszeit eine verstärkte Stickstoffaufnahme statthat. Durch trocknen N werden bessere Ausbeuten, als mit feuchtem erzielt. Unter 700° wird N_2 nicht gebunden. Die Stickstoffaufnahme wird durch Zusatz von $CaCl_2$ stark erhöht, ebenso bei Steigerung der Reaktionstemperatur und bei verlängerter Einw. Da neben $CaCl_2$ (F. 780°) auch Verss. mit $100\,CaCl_2 + 16{,}5\,CaF_2$ (F. 660°) und $100\,CaCl_2 + 16{,}7\,CaF_4 + 8\,CaJ_2$ (F. 580°) vorgenommen wurden, so konnte Vf. feststellen, daß die gesteigerte Stickstoffaufnahme mit der Verflüssigung des Zusatzes im engen Zusammenhange steht (vergl. dazu die graphische Darstellung im Original).

II. Die Verss., $CaCN_2$ aus Kalk, Kohlenstoff, Stickstoff herzustellen, konnten nur mit Anwendung eines Kohlerohres zur Ausführung gebracht werden. Zunächst studiert Vf. die Carbidbildung für sich. Er fand, daß merkliche CaC_2-Bildung erst zwischen 1800—1819° eintritt bei einem Partialdruck von $^1/_5$ Atmosphäre CO. Die nach NERNSTs Formel aus Dissoziationswärme berechnete Temperatur ist 1990°. Hierauf sollte die Bildungstemperatur von $CaCN_2$ aus CaO, C, N_2 ermittelt werden. Sie lag nach den Verss. zwischen 1738—1753°. Diese niedrigere Temperatur ist aber offensichtlich darin begründet, daß der Partialdruck des CO nur $^1/_{10}$ Atmosphäre betrug. Es folgte hiernach, daß $CaCN_2$ sich nicht direkt aus CaO, C, N_2 bildet, sondern daß erst CaC_2 gebildet werden muß.

Es wurden noch Verss. gemacht, $CaCN_2$ durch CO zu zers. Nach 10 Min. waren bei ca. 1700° 75% zers. Im Zersetzungsprod. fand sich CaC_2. (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 170—84. 17/6. [17/4.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie der Univ.)
MEUSSER.

Arrigo Mazzucchelli, *Über die Hydrate von Aluminiumfluorid.* Die Angaben in der Literatur über das *Fluoraluminium* und seine Hydrate bedürfen noch in mancher Hinsicht der Ergänzung und Berichtigung. Entgegen OSTWALD (Grundlinien der anorganischen Chemie, II. Aufl., S. 572) ist die wl. Form, in die alle anderen sich umzuwandeln suchen, nicht das wasserfreie Fluorid, sondern das Hydrat $Al_2F_6 + 6H_2O$. Zur Darst. konz. Lsgg. von AlF_3 verwendet Vf. 42 g Aluminiumacetat mit 54% Al_2O_3 in etwa 100 ccm W. und erhält nach Zusatz von 66 g 40%ig. HF durch kurzes Kochen eine vollständige Lsg. Bei der Filtration konz. Lsgg. bedeckt sich das Filterpapier mit einer gelatinösen Schicht, die sich allmählich in eine weiße, gummiartige M. verwandelt, die sich in W. nur zum Teil

löst. Dasselbe Verhalten zeigt eine Lsg. auch beim Stehen, je nach der Konzentration und der Temperatur tritt die B. der gelatinösen Schicht mehr oder weniger schnell ein. Die sich abscheidende Verb. entspricht etwa der Zus. des beständigen Hydrats $Al_2F_6 + 6H_2O$. Bei Anwendung von 42 Tln. Acetat, 66 Tln. HF und nur 75 Tln. W. entstehen Aggregate durchsichtiger Krystalle der Zus. $Al_2F_6 + 17H_2O$, die auch aus verd. Lsgg. unter 0° erhalten werden. Dieses Hydrat hält sich nicht lange und erleidet, selbst vor der Luft geschützt, eine Umwandlung in ein wasserärmeres Hydrat, wohl in die stabile Form $Al_2F_6 + 6H_2O$. Die Resultate von BAUD (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 1103; C. **1903**. I. 277) kann Vf. in qualitativer Hinsicht bestätigen, aber auch das von BAUD beschriebene Hydrat scheint in Berührung mit W. in $Al_2F_6 + 6H_2O$ überzugehen. In trockenem Zustande scheint das BAUDsche Hydrat unverändert zu bleiben. Beim Eindampfen irgend welcher Lsgg. von Aluminiumfluorid, besonders verdünnter, zur Trockne wurde ein Hydrat $Al_2F_6 + 2H_2O$, völlig l. in w. W., erhalten. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 775—84. 5/5. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Max Gröger, *Über normale Kaliumdoppelchromate* (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **51**. 348; C. **1907**. I. 221 u. frühere Arbeiten). Wie bei den früheren Verss. ließ Vf. K_2CrO_4-Lsg. (fast gesättigt) auf Metallsalzlsg. einwirken und erhielt dabei folgende z. T. schon bekannte Verbb.: *Kaliumbariumchromat*, $BaK_2(CrO_4)_2$, in kleinen, blaßgelben Körnchen, die etwas K_2CrO_4 adsorbiert enthielten. — *Kaliumstrontiumchromat*, $SrK_2(CrO_4)_2$, klumpiger, gelber, aus polygonalen Krystallkörnern bestehender Nd. — *Kaliumcalciumchromat*, $CaK_2(CrO_4)_2 + 2H_2O$, hellgelbe, dünne Krystallnadeln. — *Kaliummagnesiumchromat*, $MgK_2(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$, hellgelbe, prismatische Krystalle. — *Kaliumzinkchromat*, $ZnK_2(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$, hellgelbe, prismatische Krystalle, neben kleinen Körnchen von basischem Kaliumzinkchromat. Das erstere Salz wird durch langes Waschen mit h. W. in $Zn_4(OH)_6 \cdot CrO_4$ umgewandelt. — *Kaliumcadmiumchromat*, $CdK_2(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$, hellgelbe, durchsichtige Krystallkörner. — *Kaliumsilberchromat*, es ist zweifelhaft, ob der erhaltene Nd. als wahre chemische Verb. betrachtet werden darf, oder ob vielmehr ein Gemenge von Kalium- und Silberchromat vorliegt. — *Kaliummercurochromat*, $Hg_2K_2(CrO_4)_2$, glänzende, goldgelbe Flitterchen, die durch W. zu basischem Mercurochromat zers. sind. — *Kaliumbleichromat*, $PbK_2(CrO_4)_2$, mattgelber Nd. mit einem Stich ins Orange durch Fällung einer Bleiacetatlsg. mit K_2CrO_4. Aus Bleinitratlsg. entstehen Mischungen mit Nitraten. (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 185—95. 17/6. [19/4.] Wien. Chem. Lab. d. K. K. Staatsgewerbeschule) MEUSSER.

G. Hüfner, *Über die Aufnahme von Stickoxyd durch Lösungen von Ferro-, Nickelo-, Kobalto- und Manganosalzen.* Gelegentlich der Arbeit von MANCHOT und ZECHENTMAYER über die Absorption von Stickoxyd durch Ferrosalze (LIEBIGS Ann. **350**. 368; C. **1907**. I. 608) berichtet Vf. über ähnliche Verss., in denen er zum gleichen Resultat gelangte, nämlich, daß die Absorption für das Verhältnis 1 NO : 1 Fe ein Maximum erreicht. Die Absorption wurde für verschiedene Drucke und verschiedene Eisenkonzentrationen gemessen. Eine „irgendwie festere Bindung" eines dem obigen Verhältnis entsprechenden Teiles NO an das Ferrosalz ließ sich nicht nachweisen. Alles vorher aufgenommene Gas entweicht wieder im Vakuum, und die zurückbleibende Lsg. zeigt schließlich wieder den ursprünglichen Titer.

Ähnlich wie Lsgg. von Ferrosalzen absorbieren Lsgg. von Nickelo-, Kobalto- oder Manganosalzen NO reichlich, allerdings ohne Farbenveränderung. Es wird die Absorption von NO in Lsgg. von *Nickelsulfat*, *Kobaltsulfat* und *Manganchlorür* gemessen. Unter gleichen Verhältnissen wirken die Lsgg. in folgender Reihenfolge

absorbierend: am meisten Co-Salz, dann Ni, Fe, Mn. Offenbar steigen die Dissoziationsdrucke der vermuteten NO-Verbb. der verschiedenen Metallsalze in dieser Reihenfolge. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 416—23. 11/6.) BRILL.

Louis J. Cohen, *Einige neue Doppelphosphate des (Ferri-) Eisens und des Aluminiums.* Nach unveröffentlichten Unterss. von J. L. DANZIGER entsteht beim Zusatz von viel überschüssigem Diammoniumphosphat zu einer mit HCl stark angesäuerten $FeCl_3$-Lsg. ein weißes Pulver, dessen Zus. der Formel $NH_4H_2PO_4 \cdot FePO_4$ entspricht. Vf. hat dieses *Ammoniumferriphosphat* eingehender untersucht. Zur Darst. desselben wird eine 20 g $FeCl_3$, 80 ccm HCl (D. 1,2) u. 300 ccm W. enthaltende Lsg. auf 70° erhitzt u. allmählich unter beständigem Rühren mit einer h. Lsg. von 120 g Ammoniumdiphosphat in 200 ccm W. versetzt. Die Färbung der Fe-Lsg. verschwindet allmählich, u. es entsteht dann ein cremefarbiger Nd., der bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade vollkommen weiß und pulverförmig wird. Die Zus. entspricht der angegebenen Formel. Das Ammoniumdoppelphosphat löst sich in HCl mit gelber Farbe, während mit HNO_3, H_2SO_4 u. H_3PO_4 farblose Lsgg. erhalten werden. Durch k. verd. NH_3 wird das Salz teilweise, durch kaustische Alkalien vollkommen hydrolysiert. Beim Erhitzen mit viel überschüssigem NH_3 geht das Salz vollkommen in Lsg. Aus der rotbraunen Lsg. wird durch 95%igen A. ein *basisches Ammoniumferriphosphat* als brauner, voluminöser Nd. gefällt, dessen Zus. der Formel $2(NH_4)_2HPO_4 \cdot 3FePO_4 \cdot 3Fe(OH)_3$ entspricht. Vf. sieht das Ammoniumferriphosphat als Derivat einer komplexen Phosphoreisensäure, $H_3Fe(PO_4)_2$, an, und zwar besonders deshalb, weil Fe aus einer Lsg. des Doppelsalzes in Phosphorsäure durch NH_3 nicht gefällt werden kann. Wird eine solche Lsg. tropfenweise mit NH_3 versetzt, so färbt sie sich zunächst gelb. Allmählich vertieft sich die Färbung, es tritt aber auch, wenn die Lsg. stark ammoniakalisch ist, keine Fällung ein. Versetzt man eine $FeCl_3$-Lsg. tropfenweise mit verd. Phosphorsäure, bis der zuerst entstandene Nd. wieder gelöst ist, so entsteht eine Lsg. von Ferriphosphat, die sich gegen NH_3 ebenso verhält, wie die Lsg. des NH_4-Doppelsalzes.

In entsprechender Weise wie beim Fe-Doppelsalze kann ein *Ammoniumaluminiumphosphat*, $NH_4H_2PO_4 \cdot AlPO_4$, dargestellt werden. Dieses gleicht in seinen Eigenschaften dem Fe-Salze bis auf sein Verhalten gegen Alkalien, in denen es, wie Aluminiumphosphat, vollkommen l. ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 714—21. Mai. [Febr.] Columbia Univ., HAVEMEYER Lab.) ALEXANDER.

F. O. Doeltz u. C. A. Graumann, *Versuche über die Reduktion von Zinkoxyd.* I. Zinkoxyd u. Kohle. 1. ZnO u. Zuckerkohle (von bekanntem Aschengehalt u. von bekannter Verbrennungsgeschwindigkeit), entspr. der Gleichung $ZnO + C = Zn + CO$ gemengt, wurden im Schiffchen im Platinwiderstandsröhrenofen auf 900, 950 und 1000° erhitzt und die Gewichtsabnahme des ZnO nach Verbrennen der Zuckerkohle bestimmt. Fig. 6 zeigt die Zunahme der reduzierten Menge mit der Temperatur bei einseitig geschlossenem Rohre links, bei beiderseits offenem Rohre rechts. — II. Zinkoxyd, mit überschüssiger Zuckerkohle gemengt, wurde in einem gut glasierten Marquartrohr im N-Strom auf 800, 850, 900 und 1000° im Platinwiderstandsröhrenofen erhitzt, CO_2 u. CO durch reinen N ausgetrieben, ersteres durch Barytwasser bestimmt, letzteres mittels CuO zu CO_2 oxydiert u. dieses ebenfalls durch Barytwasser bestimmt. Die Mengen von gebildetem CO_2 u. CO sind im Original angegeben, die Reduktion des ZnO, auf die Stunde bezogen, zeigt Diagramm 7. Die aus ZnS u. $ZnCO_3$ dargestellten Zinkoxyde reduzierten sich recht gut. — III. Zinkoxyd u. Kohlenoxyd. Reines CO wurde über geglühtes ZnO geleitet und die Temperatur mittels Nickelplatinthermoelement gemessen. Die Ge-

wichtsabnahme des Zinkoxyds zeigt Diagramm 8. (Metallurgie 4. Heft 10. 4 SS.

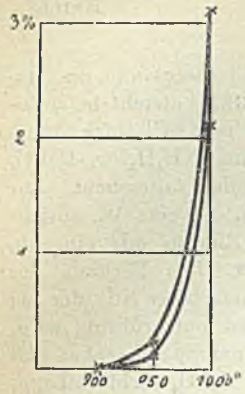


Fig. 6.

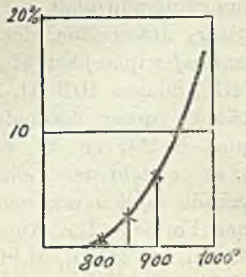


Fig. 7.

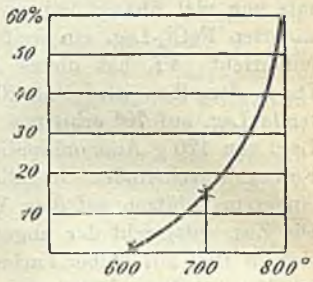


Fig. 8.

22/5. Sep. von den Vff. Berlin. Techn. Hochsch. Metallhüttenmänn. Lab.) BLOCH.

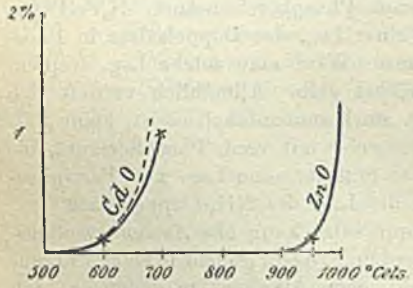


Fig. 9.

F. O. Doeltz und **C. A. Graumann**, *Versuche über die Reduktion von Cadmiumoxyd.* 0,2 g von bei 700° im Platinwiderstandsofen zu beständigem Gewicht gebrachten CdO wurden im Schiffchen mit 0,03 g Zuckerkohle überdeckt oder damit gemengt und das Schiffchen $^1/_2$ Std. lang verschiedenen Temperaturen im Platinwiderstandsröhrenofen ausgesetzt. Die Resultate und vergleichsweise die Resultate der Reduktion von ZnO zeigt Fig. 9. (Metallurgie 4. Heft 12. 1 Seite Sep. von den Vff. Berlin. Techn. Hochsch. Metallhüttenmänn. Lab.) BLOCH.

William Ramsay, *Radiumemanation.* Vf. gibt eine kurze, vorläufige Mitteilung über Verss., die er in Fortsetzung seiner Entdeckung der Umwandlung von Radiumemanation in Helium unternommen hat. Es wurde nunmehr die Einw. von Emanation auf W. und wss. Lsgg. von Metallsalzen untersucht.

Die Resultate sind kurz folgende: Während Radiumemanation für sich allein (oder in Berührung mit H_2 und O_2) Helium bildet, geht sie in Berührung mit Wasser in *Neon* über. Neben Neon wird in diesem Falle nur spurenweise Helium gebildet.

Wird hingegen Radiumemanation mit Kupfersulfat- oder Kupfernitratlsg. in Berührung gelassen, so entsteht hauptsächlich *Argon* (vielleicht daneben noch spurenweise Neon), aber kein Helium.

Das *Kupfersulfat*, bezw. *Kupfernitrat* der Lsg. erfährt dabei gleichfalls, offenbar durch die ungeheure Energiemenge, die die Emanation bei ihrem spontanen Zerfall abgibt, eine Umwandlung. Aus der Lsg. wurde das Cu ausgefällt, das Filtrat eingedampft und spektroskopisch untersucht. Es zeigen sich die Na- und Ca-Linien; daneben schwach, aber deutlich die rote Linie des *Lithiums.* Natür-

lich wurden alle erdenklichen Vorsichtsmaßregeln angewendet und die Verss. öfters wiederholt. Da die blinden Verss. mit Wasser und mit $Cu(NO_3)_2$-Lsg., die nicht mit Emanation in Berührung gebracht worden war, nie die Ggw. von Li zeigten, liegt offenbar Umwandlung von Kupfer in Lithium durch den Einfluß der Emanation vor. Ob bei dieser Zers. auch K u. Na gebildet werden, bleibt vorerst noch unentschieden.

Bemerkenswert ist, daß die beim Zerfall von Radiumemanation gebildeten Gase (je nach den äußeren Umständen: Helium, Argon oder Neon) zu derselben Gruppe (zu den nonvalenten Elementen) gehören, wie die Emanation selbst. Analog werden bei der „Zersetzung" des Kupfers eines oder mehrere der niedrigsten Elemente der Gruppe des Kupfers gebildet. (Nature **76**. 269. 18/7. [11/7.] London.) BRILL.

William Ramsay, *Die chemische Wirkung von Radiumemanation. Teil 2. Wirkung auf destilliertes Wasser.* Es ist bekannt, daß Radiumemanation dauernd Wärme entwickelt, und daß sie Wasser in seine Bestandteile zersetzt. Beide Erscheinungen wurden näher untersucht. 2 in 0,1° geteilte Thermometer werden in Vakuumgefäßen nebeneinander aufgestellt, die Kugel des einen enthielt einen Hohlraum, der mit Wasserstoff und Emanation gefüllt war. Diese letztere zeigte nach Füllung mit frischer Emanation eine höhere Temperatur; die Differenz nahm im Verlaufe von Tagen entsprechend der Zerfallsgeschwindigkeit der Emanation ab u. wurde nach etwa 14 Tagen Null. Ferner wurden verschiedene Proben sehr reinen Radiumbromids in W. aufgelöst und die entwickelte Gasmenge aufgefangen. 0,1 g ergaben im Mittel in 100 Stunden etwa 32 ccm, die nach der Explosion einen Überschuß von etwa 5% Wasserstoff aufwiesen. Wurde das Gas über Hg aufbewahrt, so war der Überschuß an Wasserstoff bedeutend größer, weil das Hg in Ggw. von Ra durch Sauerstoff oxydiert wird. Eine Ursache für den Überschuß an H_2 bei Abwesenheit von Hg konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die folgenden Möglichkeiten, die das Verschwinden von O_2 erklären könnten, wurden experimentell widerlegt: Oxydation des Bromids zu Bromat, B. von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd, Zers. des $RaBr_2$ in Ra und 2 Br. Auch der Ausweg, daß H_2 ein Zersetzungsprodukt des Ra ist, ist sehr unwahrscheinlich, weil die stark aktiven Mineralien, wie Thorianit, nur sehr geringe Mengen H_2 enthalten. Ebenso wie durch Radiumbromid wird Wasser durch die Emanation allein zersetzt, und wiederum entsteht ein Überschuß von Wasserstoff. Selbstverständlich sind alle diese Verss. in Abwesenheit von Hahnfett angestellt, das sehr leicht durch geringe Mengen Sauerstoff oxydiert wird. Die zur Zers. des W. notwendige Energie ist viel geringer, als die gleichzeitig von dem Radiumpräparat abgegebene Menge. Läßt man Radiumemanation auf ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff einwirken, so tritt eine teilweise Vereinigung ein, die Wrkg. der Emanation ist also eine reversible. Schließlich wurden Versuche angestellt, ob die Geschwindigkeit, mit der eine bestimmte Emanationsmenge W. zersetzt, in einer einfachen Beziehung zur Zerfallsgeschwindigkeit der Emanation ständen. Diese fielen jedoch negativ aus, und es ist auch wenig Aussicht vorhanden, eine solche zurzeit aufzufinden. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 931—41. Mai.) SACKUR.

A. S. Eve u. Frank D. Adams, *Der Einfluß von Druck auf die Strahlung von Radium.* 1 g Barium-Radium-Chlorid wurde in einem Nickelstahlzylinder Drucken bis zu 3000 Atm. pro ccm ausgesetzt. Es konnte keine Änderung in der γ-Strahlung konstatiert werden. Danach wird die Radioaktivität oder die Geschwindigkeit der Umwandlung von Ra in Ra A, Ra B und Ra C durch Drucke, die etwa denen ca. 80 km unterhalb der Erdoberfläche entprechen, nicht beeinflußt. Selbst in solchen Tiefen strahlt also Ra dieselbe Wärmemenge aus wie an der Oberfläche der Erde.

Danach würde sich unter der Annahme, daß das *Radium* in der Erde gleichmäßig verteilt ist, ein viel größerer Temperaturgradient der Erde berechnen als er tatsächlich gefunden wurde. Man muß also diese Annahme fallen lassen u. schließen, daß die Schichten etwa 50 km unterhalb der Erdoberfläche viel weniger Ra enthalten als die Oberflächenschicht. (Nature **76**. 269. 18/7. [28/6.] Montreal. Mc Gill-Univ.) Brill.

Rudolf Schenck u. W. Rassbach, *Über die chemischen Gleichgewichte bei der Reaktion zwischen Bleisulfid und seinen Oxydationsprodukten. II.* Vff. hatten (S. 209) beim Erhitzen von PbS, PbO und Pb bei ansteigender Temperatur eine andere SO_2-Tensionskurve erhalten, als bei fallender Temperatur und diese Erscheinung auf die Sättigung des geschmolzenen PbO an $PbSO_4$ zurückgeführt. Der hohe Schmelzpunkt des PbO, 906°, veranlaßt die Vff., in der vorliegenden Arbeit diese Annahme dahin zu korrigieren, daß es sich um eine Sulfatoxydlsg. handelt, welche nicht an Sulfat, sondern an Oxyd gesättigt ist und mit festem Oxyd im Gleichgewicht steht. Nach den Verss. scheinen aber auch die Gleichgewichte an mit Sulfat gesättigten Lsgg. der Beobachtung zugänglich zu sein. Vff. entwerfen auf Grund ihrer Verss. u. Überlegungen ein Gesamtdiagramm, das im Original einzusehen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2947—50. 22/6. [10/6.] Aachen. Physik.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Löb.

A. Lottermoser, *Ein Beitrag zur Darstellung von Hydro- und Organosolen der Metallsulfide.* Bei der Herstellung des *Hydrosols des Mercurisulfids* nach Winssinger (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **15**. 390) durch Fällung von $HgCl_2$ mit H_2S und Peptisierung des gut ausgewaschenen Geles bei Ggw. von W. durch abermalige reichliche Zuleitung von H_2S wird bis zur Sättigung der Lsg. mit H_2S keine Spur des Hydrosols gebildet, die Solbildung beginnt erst bei diesem Punkt, nimmt dann langsam zu und ist erst nach langem Einleiten von H_2S beendigt; es entsteht eine tiefbraune, undurchsichtige Fl., die beim Stehen einen Bodensatz bildet. — Man erhält ein Hydrosol auch so, daß man aus sehr verd. $HgCl_2$-Lsg. mit verd. Alkali gefälltes und sorgfältig ausgewaschenes Mercurioxd in W. aufschlämmt und lange Zeit mit H_2S behandelt; doch bleibt, weil der HgO-Nd. durch Auswaschen nicht ganz von die Solbildung erschwerendem Alkali zu befreien ist, u. weil der Oxydniederschlag sich wegen seiner Schwere am Boden absetzt, ein großer Teil des Sulfids unpeptisiert, und zwar um so mehr, je grobflockiger das verwendete Oxyd war. — Eine weit bessere Darstellungsform des Mercurisulfidhydrosols ist die Zers. einer k. gesättigten Lsg. von *Mercuricyanid*, welche in 100 ccm ungefähr 12 g enthält, durch H_2S. Zur Reindarst. wendet man die Dialyse an, indem man in das Dialysatorwasser einen schwachen Strom von H_2S leitet und nach Beendigung der Dialyse den größten Teil des Überschusses au H_2S durch CO_2 austreibt; oder man entfernt den Cyanwasserstoff aus dem Hydrosol durch Abdest. unter stark vermindertem Druck in einer H_2S-Atmosphäre, wobei das Hydrosol im Gegensatz zur ersten Reinigungsart in seiner Beständigkeit anscheinend nicht beeinträchtigt wird. Es entsteht so eine tiefbraune, schon in starker Verdünnung undurchsichtige, unverdünnt dargestellt wie Öl am Glase haftende Fl. von D^{17}_{17}. 1,0638, welche aber rasch sinkt, z. B. nach eintägigem Stehen auf 1,0370. Das spezifische Gewicht des HgS im Hydrosol würde sich aus dieser D. und dem Gehalt an HgS zu 8,148 berechnen, wird aber durch den Gehalt an H_2S u. CO_2 und durch das im komprimierten Zustand darin enthaltene Wasser herabgedrückt. Auch bei diesem Hydrosol ist die Neigung zur B. eines Bodensatzes vorhanden, doch ist diese bei Winssingers Hydrosol größer als hier, weil hier die Teilchen kleiner sind als bei Winssingers Hydrosol. Die Farbe der Beugungsscheibchen ist durchweg bläulichweiß, das Hydrosol ist also an die Seite des Platinhydrosols zu stellen.

Elektrolyte fällen das Sol sofort zum Gel, beim Sieden ist es beständig, in CO_2-gesättigtem Zustand gelatiniert es spontan. Beim Vers., aus der ungereinigten Fl. die HCN durch Kochen bei Atmosphärendruck auszutreiben, fällt das Gel aus.

Cuprisulfidhydrosol erhält man, wenn man in die kaltgesättigte Lsg. von in W. reichlich löslichem *Glykokollkupfer* H_2S einleitet; man erhält eine tiefbraune Fl., aus welcher Elektrolyte, z. B. HCl, das Gel des CuS abscheiden. Ohne weiteres verwandelt sich eine sd. gesättigte Lsg. durch H_2S in das Hydrosol, das bedeutend gehaltreicher, aber tief olivengrün gefärbt ist. Auch verd. Lsgg. von Glykokollkupfer geben in der Hitze mit H_2S ein olivgrünes Hydrosol, und das in der Kälte gewonnene braune wird beim Erhitzen grün. (Auch aus k. Cu-Lsg. gefälltes Gel ist rein braun, in h. Lsg. erzeugtes hat deutlich grünen Farbenton.) Durch die braunen Sole beginnt die Absorption vom violetten Teile des Spektrums u. schreitet mit zunehmender Dicke der Schicht oder Konzentration des Hydrosols durch das Blau bis in den Anfang des Grüns, während das Rot ganz intakt bleibt; die grünen Hydrosole dagegen weisen diese Absorption, als auch eine mit steigender Schichtdicke zunehmende Absorption vom roten Teile des Spektrums her auf. Die braunen Hydrosole enthalten fast nur mikroskopische Teilchen, das grüne zeigt unverd. eine unendliche Zahl sehr heller Lichtpunkte. Nach seinem Verhalten ist das Cuprisulfidhydrosol dem Silberhydrosol an die Seite zu stellen.

Mit Hilfe der beiden Salze kann man auch Organosole dieser Sulfide gewinnen, z. B. Alkoholsole aus alkoh. $Hg(CN)_2$-, resp. Glykokollkupferlsgg. Noch besser geeignet zu *Organosolen des Cuprisulfids* ist *Kupferacetessigester*, mittels welches der Vf. das Ätherosol des CuS erhalten hat. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 293—306. 11/4. Dresden. Org.-chem. Lab. d. techn. Hochsch.) BLOCH.

F. F. Fitzgerald, *Reaktionen in flüssigem Ammoniak.* (*Kaliumammonozinkat, Cupronitrid und ein ammonobasisches Mercuribromid.*) (Vgl. FRANKLIN, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 820; C. **1905**. II. 603.) Cuprinitrat löst sich in fl. NH_3 unter B. einer blauen Lsg. Wirkt Kaliumamid auf diese Lsg. ein, so entsteht ein olivengrüner Nd., der beim Erhitzen im Vakuum auf 160° in Cupronitrid, Cu_3N, übergeht. Die Reaktion entspricht der Gleichung:

$$3\,Cu(NO_3)_2 + 6\,KNH_2 = Cu_3N + 6\,KNO_3 + 4\,NH_3 + N.$$

Der grüne Nd. ist wahrscheinlich Cuproamid oder -imid, das unter Abgabe von NH_3 in das Nitrid übergeht. Letzteres bildet eine schwarze, amorphe M., die durch W. unter beträchtlicher Wärmeentw. zers. wird. Durch H_2SO_4 wird sie in äquivalente Mengen Cuprisulfat u. metallisches Cu umgewandelt. In HCl ist sie vollkommen l. Sie explodiert leicht beim Erhitzen an der Luft, widersteht aber im Vakuum ziemlich hohen Temperaturen.

Bei Einw. von Kaliumamid auf überschüssiges Mercuribromid entsteht, wie schon aus Verss. von FRANKLIN (l. c.) hervorzugehen schien, *ammonobasisches Mercuribromid* (*Mercuribromnitrid*), Hg : N·Hg·Br. Die B. erfolgt entsprechend der Gleichung: $2\,HgBr_2 + 3\,KNH_2 = Hg_2NBr + 3\,KBr + 2\,NH_3$.

Auf metallisches Zink wirkt eine Lsg. von Kaliumamid in fl. NH_3 in analoger Weise ein, wie wss. KOH. Es wird ein gut krystallisiertes *Kaliumammonozinkat* gebildet. Dieselbe Verb. entsteht bei Einw. von Kaliumamid auf Zinkamid. Die analytischen Resultate stimmen nicht ganz auf eine einfache Verb., doch entspricht die Zus. wahrscheinlich der Formel $Zn(NHK)_2 \cdot 2\,NH_3$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 656—65. Mai. Leland STANFORD JR. Univ.) ALEXANDER.

R. D. Hall, *Vereinigungen der Sesquioxyde mit den sauren Molybdaten.* SMITH u. dessen Mitarbeiter (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1229; **26**. 1474; C. **1904**.

I. 502; **1905**. I. 142) haben Verbb. beschrieben, bei denen Oxyde vom Typus R_2O_3 in den sauren Anteil von Wolframaten eingetreten sind. Ähnliche Vereinigungen von Alkalimolybdaten mit Sesquioxyden sind seit längerer Zeit bekannt (vgl. FRIEDHEIM u. SAMELSON, Ztschr. f. anorg. Ch. **24**. 65; C. **1900**. II. 88; STRUVE, Journ. f. prakt. Ch. **61**. 449. ? Der Ref.). Durch die vorliegenden Unterss. sollte der Nachweis erbracht werden, daß in diesen Salzen tatsächlich Derivate komplexer SS. ($R_2O_3MoO_3$) und keine Doppelmolybdate der basischen Oxyde R_2O u. R_2O_3 vorliegen. Dies sollte geschehen: 1. durch Darst. von Alkalisalzen, welche das gleiche Verhältnis von R_2O_3 u. MoO_3, aber eine größere Menge der Base enthalten, 2. durch Darst. einer Reihe von Salzen durch doppelte Umsetzung, 3. durch Darst. der freien S., und 4. durch Unters. des Verhaltens von Lsgg. dieser Salze bei der Dialyse.

Ammoniumchromicomolybdat, $3(NH_4)_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3 + 20H_2O$, wurde nach der Methode von STRUVE (Kochen der Oxydhydrate mit Alkalitrimolybdat) und durch Kochen von Ammoniumchromalaun mit Ammonium-p-molybdat dargestellt. Blaßrote Krystalle (aus W.). Analog entsteht aus Kaliumchromalaun und Kalium-p-molybdat *Kaliumchromicomolybdat*, $3K_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MnO_3 + 20H_2O$. Auch *Ammoniumaluminicomolybdat*, $3(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12MoO_3 + 19H_2O$, *Kaliumaluminicomolybdat*, $3K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12MoO_3 + 20H_2O$, *Ammoniumferricomolybdat*, $3(NH_4)_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 12MoO_3 + 19H_2O$, *Kaliumferricomolybdat*, $3K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 12MoO_3 + 20H_2O$, wurden in ähnlicher Weise dargestellt. Außer den Oxyden der seltenen Erden verbleiben von Sesquioxyden, die im allgemeinen einen basischen Charakter haben, u. mit Alkalimolybdaten in Verb. treten könnten, noch Ni_2O_3, Co_2O_3, Bi_2O_3 u. Mn_2O_3. Ein Wismutammoniummolybdat ist von RIEDERER (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 907; C. **1903**. II. 1212) und von MILLER u. FRANK (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 919; C. **1903**. II. 1213) beschrieben worden. Unterss. über Molybdate, die Manganoxyd enthalten, sind von STRUVE (l. c.), PECHARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 29), ROSENHEIM u. ITZIG u. FRIEDHEIM u. SAMELSON (l. c.) ausgeführt worden. Vf. hat diese Unterss. z. T. wiederholt. Lsgg. von Kaliumtrimolybdat u. Manganosulfat wurden bei Ggw. verschiedener Oxydationsmittel aufeinander einwirken gelassen. Der Mn-Gehalt der entstandenen Verbb. variiert mit der Menge des angewandten Manganosulfats. Bei Darst. des Ba-Salzes durch doppelte Umsetzung zeigte es sich aber, daß das als MnO_2 vorhandene Mn nicht durch Ba ersetzt werden kann, und daß aus den verschiedenen Prodd. ein Ba-Salz von der konstanten Zus. $3BaO \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3 + 12H_2O$ entsteht. Vf. schließt daraus, daß alle diese Salze dem Typus $3K_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3$ entsprechen, und daß in den Salzen, die mehr als 1 Mn auf 1 aktives O enthalten, K durch Mn ersetzt ist. *Kaliummanganosomolybdat*, $3K_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3$, entsteht, wenn die Ggw. überschüssigen Manganosulfats vermieden wird. (4 g K_2MoO_4, 6 g MoO_3 u. 1 g $MnSO_4 + 5H_2O$ werden zusammen gekocht und mit Bromwasser oxydiert.) *Bariummanganosomolybdat* fällt als rötlichgelber Nd. aus, wenn die wss. Lsg. des K-Salzes mit $BaCl_2$ versetzt wird. Durch $AgNO_3$ wird *Silbermanganosomolybdat*, $3Ag_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3 + 6H_2O$, gefällt.

Läßt man in analoger Weise Kaliummolybdat u. Nickelsulfat aufeinander einwirken, so erhält man bei Anwendung von H_2O_2 Chlor oder Brom als Oxydationsmittel, ebenso wie ohne Oxydationsmittel, ein hellgrünes Doppelmolybdat von K u. zweiwertigem Ni von der Zus. $5K_2O \cdot 3NiO \cdot 16MoO_3 + 21H_2O$ (l. in W.). Wird dagegen Kaliumpersulfat als Oxydationsmittel angewendet, so entsteht *Kaliumnickelosomolybdat*, $3K_2O \cdot NiO_2 \cdot 9MoO_3 + 6^1/_2H_2O$, als dunkelbrauner, fast schwarzer Nd., der beim Kochen mit W. feinkrystallinisch wird. In analoger Weise werden das NH_4-Doppelsalz, $5(NH_4)_2O \cdot 3NiO \cdot 16MoO_3 + 16H_2O$ u. *Ammoniumnickelosomolybdat* (feine, dunkelpurpurne Krystalle, wl. in W.) erhalten. Aus der wss. Lsg. des letzteren wird durch $BaCl_2$ das entsprechende Ba-Salz, $3BaO \cdot$

$NiO_2 \cdot 9MoO_3 + 12H_2O$, als brauner Nd. gefällt. — Analog wie beim Ni-Salze konnte auch *Kaliumkobaltosomolybdat*, $3K_2O \cdot CoO_2 \cdot 9MoO_3 + 6^1/_2 H_2O$, als grünes Salz gewonnen werden. Die Formeln dieser Derivate von Ni u. Co entsprechen den Formeln der MnO_2 enthaltenden Salze, während sie von den Verbb. des Cr, Fe u. Al abweichen. Das Verhältnis des aktiven O zu Ni oder Co ist 1 : 1. Vf. hält die angegebenen Formeln für die richtigen, obgleich Superoxyde dieser Elemente bisher nicht bekannt sind. Faßt man die Verbb. als Permolybdate auf, so gelangt man zu sehr komplizierten Formeln.

Von den Salzen, welche Alkalimolybdat in Vereinigung mit einem Sesquioxyd enthalten, sind die mit Cr_2O_3 u. Al_2O_3 die beständigsten. Es wurde deshalb eine Lsg. von Kaliumchromicomolybdat dargestellt und mit Lsgg. verschiedener Salze versetzt. Lsgg. von Pb, Ag, Hg′, Ba, Bi, Cs, Rb u. Fe gaben Ndd., dagegen nicht die l. Salze von Ni, Al, Mn, Cr, Ur, Co, Cd, Cu, Sr, Ca, Zn, Mg, Hg″ u. Li. Alle diese Ndd. (mit Ausnahme des durch Ferrisalze beim Kochen hervorgerufenen) enthalten Cr, und zwar ist das Verhältnis $Cr_2O_3 : MoO_3$ wie bei den Alkalisalzen 1 : 12. Wird Kaliumchromicomolybdat aus H_2SO_4 enthaltenden Lsgg. krystallisiert, so tritt, solange der Säuregehalt nicht mehr als 3 Mol. auf 1 Mol. des Salzes beträgt, keine Änderung ein (nur der Krystallwassergehalt verändert sich, da sich aus der sauren Lsg. ein Salz mit $24H_2O$ ausscheidet). Bei größerem Säuregehalt wird die Ausbeute an Kaliumchromicomolybdat geringer, u. neben diesen Salzen scheidet sich ein sehr saures Kaliummolybdat und schließlich Kaliumchromalaun aus. In keinem Falle entstand ein weniger K, aber die gleiche Menge Cr u. Mo enthaltendes Salz. Dagegen entstanden beim Krystallisieren aus KOH enthaltenden Lsgg. an K_2O reichere Salze ($7K_2O \cdot 2Cr_2O_3 \cdot 24MoO_3 + 32H_2O$ u. $4K_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3 + 15H_2O$). Dialysierungsverss. mit Kaliumchromicomolybdat ergaben, daß das dialysierte Salz dieselbe Zus. besitzt, als das ursprüngliche Salz, so daß angenommen werden muß, daß das Salz sich als $3K_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3$ in Lsg. befindet. Analoge Verss. mit Salzen der Aluminicomolybdänsäure führten zu entsprechenden Resultaten. Es muß deshalb als festgestellt gelten, daß in diesen Verbb. tatsächlich Derivate komplexer SS. vorliegen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 692—714. Juni. Madison. Univ. of Wisconsin.) ALEXANDER.

R. F. Weinland und **Ludwig Storz**, *Über chlorierte und bromierte Niobate und über chlorierte Tantalate.* Die dargestellten Niobate leiten sich alle vom Nioboxychlorid, $NbOCl_3$, ab u. enthalten auf 1 Mol. $NbOCl_3$ 1 oder 2 Mol. Metallchlorid. Den meisten chlorierten Tantalaten liegt gleichfalls das im freien Zustande nicht bekannte Tantaloxychlorid, $TaOCl_3$, zugrunde. Die Nb-Salze entstehen aus einer 1%ig. Lsg. der Nb-Säure in konz. HCl oder HBr u. dem Metallchlorid, sind farblos oder schwach grünlichgelb und regulär krystallisiert, wie die von chlorierten zweibasischen SS. vierwertiger Elemente, z. B. $[Pt(Sn)Cl_6]R_2$. Nb-Jodide ließen sich nicht darstellen. Ein von RENZ beschriebenes Jodidpyridinjodhydrat erwies sich als frei von Nb.

Die später beschriebenen Tantalate wurden aus alkoh. salzsauren Lsgg. des Tantalpentachlorids erhalten. Die Salze enthalten Krystallalkohol, sind farblos u. in verd. HCl l.

Die Verbb. sind nach WERNER als Chloro-(bromo)-niobanate und Chlorotantalate zu bezeichnen.

Experimenteller Teil. In diesem beschreiben die Vff. die Darst. der Niob-, resp. Tantalsäure, bei der sie im wesentlichen MARIGNACs Angaben folgten. — Chlorierte Niobate. Eine Lsg., hergestellt durch Eintragen von hydratischer Niobsäure in rauchende HCl u. Sättigen der Suspension mit HCl-Gas bei 0° diente als Ausgangslsg.

Cs-Salz, $NbOCl_3 \cdot 2CsCl$, blaßgelbe, teilweise mit Würfeln kombinierte Oktaeder. — *Rb-Salz*, $NbOCl_3 \cdot 2RbCl$, gelbe, reguläre, weniger beständige Oktaeder. — *Chinolinsalze*, $NbOCl_3 \cdot C_9H_7N \cdot HCl$, farblose Nadeln oder grünlichgelbe, flache Prismen. — $NbOCl_3 \cdot 2C_9H_7N \cdot 2HCl$. B. aus alkoh. salzsaurer Lsg. von Nioboxychlorid, in w. A. l. Nadeln. — *Pyridinsalz*, $NbOCl_3 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$, grünlichgelbe Kryställchen. — $NbOCl_3 \cdot C_5H_5N \cdot HCl \cdot H_2O$, farblose, seidenglänzende Nadeln aus alkoh. Lsg. — $NbOCl_3 \cdot 2C_5H_5N \cdot 2HCl \cdot H_2O$, farblose, durchsichtige Prismen.

Bromierte Niobate. Eine orangerote Lsg. von $NbOBr_3$ stellten die Vff. durch Eintragen hydratischer Niobsäure in HBr und Einleiten von gasförmigem HBr bei 0° dar. — *Cs-Salz*, $NbOBr_3 \cdot 2CsBr$, ziegelrote, zers. Oktaeder. — *Rb-Salz*, $NbOBr \cdot 2RbBr$, dunkelrote, gegen Feuchtigkeit empfindliche Oktaeder. — *Chinolinsalz*, $NbOBr_3 \cdot C_9H_7N \cdot HBr$, flache, gerade abgeschnittene, orangerote Prismen oder, wenn die Ausgangslsgg. stärker erwärmt werden, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln. — *Pyridinsalz*, $NbOBr_3 \cdot C_5H_5N \cdot HBr$, orangerote Krystallskelette.

Chlorierte Tantalate. Zur Darst. der chlorierten Tantalate gingen die Vff. von einer Lsg. von $TaCl_5$ in wss. oder alkoh. HCl aus. In diesen Lsgg. entstehen auf Zusatz von Chinolin-, Pyridin-, Calcium- u. Rubidiumchlorid feinpulverige Abscheidungen, die nur durch mehrmaliges Dekantieren mit starker HCl und Ausschütteln der wss. HCl mit salzsaurem und schließlich reinem Ä. von der Mutterlauge befreit werden konnten. Die erhaltenen Prodd. sind pulverig, aber nicht einheitlich. Aus alkoh. Lsg. konnten krystallisierte Verbb. gewonnen werden. — *Chinolinsalz*, $TaOCl_3 \cdot 2C_9H_7N \cdot 2HCl \cdot 2C_2H_5OH$, farblose Nadeln. — *Pyridinsalz*, $TaOCl_3 \cdot 2(C_5H_5N \cdot HCl) \cdot 2C_2H_5OH$, farblose, schmale Täfelchen. — $2TaOCl_3 \cdot 3(C_5H_5N \cdot HCl) \cdot 2C_2H_5OH$, farblose, perlmutterglänzende Blättchen. — $Ta_2O_3Cl_4 \cdot (4C_5H_5N \cdot HCl)$, farblose, sechsseitige Säulchen mit teilweise aufgesetzten Pyramiden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 223—43. 17/6. [19/4.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

R. F. Weinland und **Hugo Kühl**, *Über Verbindungen von Stannisulfat mit Metallsulfaten.* Die Salze wurden mit Ausnahme derjenigen der seltenen Erden aus Lsgg. von Zinnsäure und dem Metallsulfat in konz. H_2SO_4 bei langsamem Abrauchen erhalten. Die Salze der seltenen Erden wurden durch Erhitzen der Sulfate mit einer Lsg. von Zinnsäure in H_2SO_4 dargestellt. Die α-Zinnsäure muß in der Kälte gefällt sein. Alle Salze werden durch W. unter Abscheidung von Zinnsäure zers. Man wird sie als Stannate auffassen, deren Sauerstoff durch SO_4 ersetzt ist. Weiteres über die Konstitution im Original. — *Calciumsalz*, $Sn(SO_4)_3Ca \cdot 3H_2O$, farblose, reguläre Würfel. — *Strontiumsalz*, $Sn(SO_4)_3 \cdot Sr \cdot 3H_2O$, wie voriges. — *Bariumsalz*, $Sn(SO_4)_3Ba \cdot 3H_2O$, reguläre Würfel. — *Bleisalz*, $Sn(SO_4)_3Pb \cdot 3H_2O$, reguläre Würfel. — *Silbersalz*, $Sn(SO_4)_3Ag_2 \cdot 3H_2O$, farblose Nadeln. — *Kaliumsalz*, $Sn(SO_4)_3K_2$, sehr feine Nadeln. — *Rubidiumsalz*, $Sn(SO_4)_3Rb_2$, sechsseitige Blättchen. — *Cersalz*, $Sn(SO_4)_4CeH$, farbloses, mikrokrystallines, in sehr verd. HCl l. Pulver. — *Lanthansalz*, $Sn(SO_4)_4LaH$, sechsseitige Täfelchen. — *Yttriumsalz*, $Sn(SO_4)_3Y_2(SO_4)_3$, mikrokrystallines Salz. — *Thorsalz*, $Sn(SO_4)_4Th \cdot 2H_2O$, feine Nadeln. — *Wismutsalz*, $Sn(SO_4)_3Bi(OH)$, rhombische Blättchen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 244—52. 17/6. [7/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ. MEUSSER.

R. F. Weinland und **Hugo Kühl**, *Über Verbindungen des Titansulfats mit Erdalkalisulfaten.* Ebenso wie Stannisulfat (s. vorstehendes Ref.) vermag Titansulfat mit Erdalkalisulfaten gut krystallisierende Verbb. zu liefern, die Salze sind alle wasserfrei und werden durch W. unter Abscheidung von Titansäure zers. — *Calciumsalz*, $Ti(SO_4)_3Ca$, würfelförmige, nach SOMMERFELDT pseudokubische Krystalle. — *Strontiumsalz*, $Ti(SO_4)_3Sr$, pseudokubische Krystalle. — *Bariumsalz*,

$3Ti(SO_4)_2 \cdot 2BaSO_4$, feine Nadeln. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 253—55. 17/6. [6/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Hugo Kühl, *Über Verbindungen von Antimonsulfat mit Erdalkalisulfaten und mit Silbersulfat.* Die Verbb. wurden im Anschluß an die in den vorstehenden Reff. beschriebenen hergestellt. Im Gegensatz zu den bekannten Alkalisalzen enthalten die Erdalkalisalze 6 Mol. W., die sich bei längerem Erhitzen auf 110—120° verflüchtigen. — *Calciumsalz*, $Sb_2(SO_4)_4Ca \cdot 6H_2O$, feine, seidenglänzende Nadeln. — *Strontiumsalz*, $Sb_2(SO_4)_4Sr \cdot 6H_2O$, seideglänzende Nadeln. — *Bariumsalz*, $Sb_2(SO_4)_4Ba \cdot 6H_2O$, feine Nadeln. — *Silbersalz*, $Sb(SO_4)_2Ag$, farblose, würfelähnliche, nach SOMMERFELDT doppeltbrechende Krystalle. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 256—58. 17/6. [6/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

R. F. Weinland und **Hugo Kühl**, *Über Verbindungen von Molybdänaten mit Sulfaten.* Molybdänsäure aus Ammoniummolybdatlsg. durch H_2SO_4 (5—8 Mol.: 1 Mol. Molybdänsäure) gefällt, löst sich wieder auf und gibt beim Eindunsten einheitliche Krystallisationen. Ein analoges Kaliumsalz erhält man, wenn man Kaliummolybdänatlösung in gleicher Weise behandelt. Anders zusammengesetzte Sulfatmolybdänate erhält man durch Auflösen von Molybdänsulfat, MoO_2SO_4, in konz. Lsgg. von K- oder NH_4-Sulfat. Alle diese Verbb. bilden feine Nadeln, die durch Wasser unter Abscheidung von Molybdänsäure zers. werden, als isomorphe Mischungen aber nicht angesehen werden können, weil sie aus Lsgg. sehr verschiedener Zus. krystallisieren. $SO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot K_2O \cdot 2H_2O$, resp. $6H_2O$, seidenglänzende, farblose, an der Luft sich blau färbende, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. — $SO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot (NH_4)_2O \cdot 4H_2O$, resp. $9H_2O$. Das wasserreichere entsteht aus der molybdänsulfatärmeren Lsg. — $3SO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot (NH_4)_2O \cdot 10H_2O$, farblose, zu Warzen vereinte Nadeln. — $3SO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot K_2O \cdot 6H_2O$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 259—64. 17/6. [7/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Marcello von Pirani, *Notiz über den spezifischen Widerstand und den Temperaturkoeffizienten des Tantals.* BOLTON hat den spez. Widerstand von Tantal zu 0,165 ± 5% angegeben. (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 45; C. 1905. I. 586). Die Ungenauigkeit rührte daher, daß verschiedene Drähte ganz verschiedene Werte gezeigt hatten. Wurden diese jedoch im Vakuum 100—200 Stunden lang auf 1900° erhitzt, so war der Widerstand bei allen Proben übereinstimmend auf 0,146 ± 0,001 gesunken; gleichzeitig war der Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100° von 0,3 auf 0,33 gestiegen. Bei der Temperatur der Tantallampe, etwa 1750°, ist der Widerstand etwa 6 mal so groß wie bei Zimmertemperatur. Diese neuen Werte dürften für reines Tantal charakteristisch sein. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 344 bis 345. 21/6. [Mai.] Charlottenburg. Glühlampenwerk von SIEMENS & HALSKE.) SACKUR.

Léon Guillet, *Beziehungen zwischen Diagramm und Biegsamkeit binärer Legierungen.* Es werden folgende Fälle unterschieden: I. Die Metalle scheiden sich in reinem Zustand ab. Der Liquidus wird durch zwei Äste eine Kurve mit eutektischem Punkt, der Solidus durch eine einzige Horizontale gebildet. Sind dann beide Metalle biegsam, so sind es auch die Legierungen (Pb-Cd); sind beide Metalle nicht biegsam, so sind es auch die Legierungen nicht. (Bi-Zn in der Kälte.) Ist das eine Metall biegsam, das andere nicht, so ist das Eutekticum, wenn es näher zum biegsamen Metall zu liegt, biegsam (Pb-Sb); im anderen Falle unbiegsam (Pb-Bi). — II. Die Metalle sind im festen Zustande nur bei großem Überschuß eines der Metalle mischbar und bilden keine Verb.; der Solidus bildet eine Horizontale und zwei Kurvenäste. Ist dann eines der Metalle biegsam, so sind die an diesem

Metall reichen Mischungen immer biegsam (Cu-Ag; Ni-Au). — III. Die beiden Metalle bilden Verbb. oder feste Lsgg., die bei konstanter Temperatur erstarren; der Liquidus zeigt ein oder mehrere Maxima. Die Legierungen, die diesen reinen Verbb. oder reinen festen Lsgg. entsprechen, sind nicht biegsam. (Cu-Al, Ni-Sb, Ni-Sn, Mg-Al, Au-Sn etc.) Von den anderen Mischungen sind nur diejenigen nahe den beiden Endpunkten des Diagrammes biegsam.

IV. Die Legierungen bilden Verbb. oder feste Lsgg., die sich beim Schmelzen zersetzen. Diese Verbb. oder festen Lsgg. sind nicht biegsam (Ni-Sn, Cu-Sn). — V. Die Metalle sind in allen Verhältnissen mischbar. Sind die beiden isomorphen Metalle biegsam, so sind es alle Legierungen (Cu-Ni, Ni-Co, Cu-Pd, Ag-Au); sind die Metalle nicht biegsam, so sind es auch die Legierungen nicht (Bi-Sb). — VI. Die Legierungen erleiden im festen Zustande Umwandlungen. Dann gelten analoge Regeln wie in Fall III. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1273—75. [10/6.*].)

BRILL.

Organische Chemie.

M. J. Stritar u. R. Fanto, *Zur Theorie des Verseifungsprozesses.* (III. Mitteilung.) Die Auffassung der Vff. (LIEBIGS Ann. **351**. 332; C. **1907**. I. 1488), der zufolge bei Einw. von alkoh. Lauge auf Glyceride neben Umesterung (*Umesterung* = Umwandlung eines Esters, z. B. eines Glycerids, in einen anderen, z. B. einen Alkylester, wohl besser als *Esterumsetzung* u. *Esteraustausch*) und Verseifung von Ester auch Verseifung von Glycerid in hervorragendem Maße stattfindet, steht im Widerspruch zur Anschauung von KREMANN (Monatshefte f. Chemie **26**. 783; **27**. 607; C. **1905**. II. 887; **1906**. II. 1391), nach der eine Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester ausgeschlossen ist. Bei größeren Mengen von Alkali ist die Umesterung momentan, und die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit erweist sich als die der Esterverseifung. Bei geringerem Alkalizusatz hingegen kann man den dann bedeutend verlangsamten Prozeß bequem messend verfolgen. Bei Triacetin muß man auf etwa 3% der zur vollständigen Verseifung nötigen Alkalimenge herabgehen, bei *Rüböl* ist nur ein Sinken von 16 auf 7% Alkaligehalt der Lsg. notwendig. (Zahlen u. Resultate siehe Tabelle im Original.) Man darf wohl annehmen, daß eine Verseifung von Glycerid ohne vorgängige Umesterung im homogenen System dann im merklichen Maße stattfindet, wenn das Verhältnis der Glyceridkonzentration zur Esterkonzentration während eines entsprechenden Teiles der Reaktionsdauer einen gewissen Wert nicht unterschreitet, vorausgesetzt, daß hier ein ähnliches Verhältnis gilt wie für alkoh. Lsgg. Die Beschleunigung der Verseifung eines *Triacins* (statt Triglycerids) auf dem Umwege über den langsamer verseifbaren Ester ist wohl nur so zu erklären, daß die Umesterung die B. eines homogenen Systems ermöglicht; von dem Moment der Klärung ab dürfte sich das Alkali auf Ester und Glycerid nach Maßgabe der Geschwindigkeit der beiden Rkk. verteilen; abgesehen von der Umesterung, über deren stufenweisen Verlauf eine Angabe von LEWKOWITSCH vorliegt, ist es von vornherein wahrscheinlich, daß die Glyceridverseifung in diesem homogenen System sich als praktisch stufenweise herausstellt, während sie in inhomogener Lsg. praktisch direkt verläuft.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen und zur präzisen Erklärung ihrer früheren Anschauung nennen die Vff. n-molekular (z. B. quadrimolekular) solche Rkk., bei denen gleichzeitig n Moleküle aufeinander wirken, hingegen Rkk., bei denen n Molekülgattungen ihre Konzentrationen ändern, Rkk. n^{ter} Ordnung.

Um festzustellen, ob im Verlauf der Rk. mit alkoh. Kali Zwischenprodd. in analytisch bestimmbaren Mengen auftreten, verfolgten die Vff. nachstehende Über-

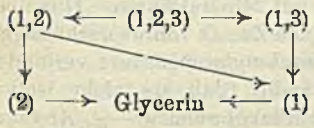
legung: Wird die Einw. des Kalis im gewünschten Augenblick durch Zusatz einer bekannten Menge Essigsäure unterbrochen, deren Überschuß durch Rücktitration gemessen wird, so erfährt man die Menge des zur Verseifung gebrauchten OH. Wird nun die im Reaktionsgemisch enthaltene Seife durch Essigsäure zersetzt u. die abgeschiedene Fettschicht nach dem Verjagen von Alkohol u. Äther, durch Waschen mit W. von Glycerin, Salzen etc. befreit und im sorgfältig getrockneten Rückstand Alkohol und Glycerin bestimmt, so wird im Falle, als beide Rkk. praktisch direkt verlaufen, Zwischenprodd. also nicht auftreten, wenn s die Summe des verbrauchten Hydroxylions, a das Hydroxyläquivalent des gefundenen Alkohols, g des gefundenen Glycerins, e die *Esterzahl* (die zur vollständigen Verseifung der in 1 g Fett enthaltenen Glyceride nötige Menge OH-Ion in mg) des ursprünglichen Neutralfettes bedeutet, $s + a + g = e$ sein.

$$a = \text{gefundene Alkoholmenge} \times \frac{\text{Verbindungsgewicht des Hydroxyls}}{\text{Verbindungsgewicht des Alkohols}},$$

$$g = \text{gefundenes Glycerin} \times \frac{\text{Verbindungsgewicht des Hydroxyls} \times 3}{\text{Verbindungsgewicht des Glycerins}},$$

s = Hydroxylverbrauch zur Verseifung, sämtliche Zahlen in mg für 1 g Öl. Ist aber $s + a + g > e$, so verläuft wenigstens eine der beiden Rkk. stufenweise.

Der Vers. mit Rüböl hat nun das Vorhandensein reichlicher Mengen von Zwischenprodd. ergeben. — Die Vff. geben dann eine annähernde Berechnung des Rückstandes und eine Berechnung der Zus. für direkten Verlauf. Die Zusammenstellung zeigt einen beträchtlichen Überschuß des gefundenen Alkohols (oder Esters) über den für direkten Verlauf berechneten. Das im Rückstand enthaltene Glyceridgemenge zeigt etwa die Zus. eines Diacins. — Es verläuft somit wenigstens eine der beiden Rkk. im homogenen System stufenweise, und zwar sehr ausgesprochen. Und da $g + a > e$ ist, so vollzieht sich die Umesterung stufenweise. Danach wird die Hoffnung, durch Verfolgung des Reaktionsverlaufes in alkoh. Lsg. den Mechanismus der Verseifung im homogenen System aufklären zu können, ziemlich aussichtslos, besonders auch deshalb, weil je zwei isomere Di- u. Monacine (1,2- u. 1,3-Diacin und 1- u. 2-Monacin) angenommen werden müssen, mithin die Umesterung sicher, die Verseifung möglicherweise nach nebenstehendem Schema verläuft. Jede Gruppe setzt sich daher aus 7 Teilrkk. zusammen, so daß einschließlich der Esterverseifung mit 15 Rkk. gerechnet werden muß, deren Konstanten größtenteils unbekannt sind. (Monatshefte f. Chemie **28**. 383 bis 396. 11/5. [7/2.*] Wien. Chem. Lab. d. Hochschule f. Bodenkultur.) BLOCH.



James Codrington Crocker und **Frank Harald Lowe**, *Die Geschwindigkeit der Hydrolyse aliphatischer Amide durch Alkali.* (Forts. von S. 291.) Nach ARRHENIUS (Ztschr. f. physik. Ch. **28**. 320; C. **99**. I. 866) ist der Mechanismus der Esterverseifung durch Alkali nicht derselbe, wie durch SS. Es war daher von Interesse, die Einw. von Alkali und S. auf die Hydrolyse der Säureamide zu untersuchen und das früher begonnene Werk fortzusetzen. Die Methode war dieselbe, die in der früheren Mitteilung beschrieben wurde. Bei allen untersuchten Amiden, nämlich bei *Formamid*, *Acetamid*, *Propionamid*, *Buttersäureamid*, *iso-Buttersäureamid*, *Valeriansäureamid*, *Capronsäureamid*, verlief die Rk. streng bimolekular und proportional der zugesetzten Menge von OH'-Ionen (NaOH). Zwischen 40 und 96° galt die Gleichung:

$$\log K = \log K_0 + B\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + C\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)^2.$$

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur ist kleiner, als bei der Verseifung durch SS. Die Geschwindigkeitstemperaturfunktion läßt sich im Anschluß an ARRHENIUS so deuten, daß von allen Molekeln nur ein mit der Temperatur ansteigender Bruchteil „aktiv" ist. Möglicherweise spielen hierbei Elektronenladungen eine Rolle. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 135. [2/5.]; Journ. Chem. Soc. London **91**. 952—62. Mai. Chemical Department. Polytechn. Inst. Chelsea S.W.) SACKUR.

Hermann Steinmetz, *Über Berylliumacetate.* Vf. teilt die Ansicht GLASSMANNS über die Konstitution des Berylliumacetats (Chem.-Ztg. **31**. 8; C. **1907**. I. 707) und berichtet über seine eigenen Verss. mit diesem Salz. Als Ausgangsmaterial benutzte er das basische Carbonat aus Phenakit und Berylliumhydroxyd. Aus organischen Lösungsmitteln krystallisierte das Salz in isotropen Oktaedern, die bei Sublimation doppeltbrechende Prismen rhombischer Symmetrie lieferten. Diese sind für gewöhnliche Temperatur labil. Die große Löslichkeit des Salzes deutet auf eine Neigung zur Komplexbildung. Mit Pyridin (Py) entstehen einfach brechende Oktaeder, von 60° an ein Krystallmehl von mkr. kleinen, parallel auslöschenden Prismen der Zus. $Be_4(C_2H_3O_2)_6O \cdot 3C_5H_5N$. Py ist sehr lose gebunden, die Verb. in W. ll. Schmilzt man das Acetat mit der gleichen Menge Eg. und dem 5—6-fachen Gewicht Essigsäureanhydrid im Rohr ein und erhitzt 2 Stdn auf 140°, so erhält man das neutrale Acetat in mkr. doppeltbrechenden Blättchen in der Zus. $Be(CH_3CO_2)_2$. Das Salz ist im Gegensatz zu dem von URBAIN beschriebenen in W., Eg., A., Ä., Chlf. swl., F. über 300°, wobei glänzende Krystalle mit F. 284° sublimieren. Das normale Be-Acetat geht beim andauernden Kochen mit W. in Lsg. (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 217—22. 17/6. [2/4.] München. Chem. Lab. der min. Staatssammlung.) MEUSSER.

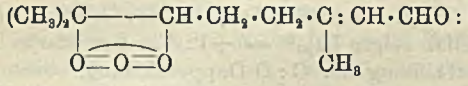
Thomas Campbell James und **John Joseph Sudborough**, *Die Addition von Jod an Acetylensäuren.* Die *Dijodide* der *Tetrolsäure* und der *Phenylpropiolsäure* entstehen in guten Ausbeuten, wenn man eine konz. wss. Lsg. von $CuSO_4$ (1 Mol.) unter gutem Umrühren langsam in eine wss. Lsg. des K-Salzes einer dieser SS, welche auch überschüssiges KJ enthält, einfließen läßt. Nach dem Anwärmen der Lsg. u. Abfiltrieren des CuJ, fällt man die Dijodide mit Mineralsäuren. Dieselben Verbb. erhält man, wenn man die Lsgg. der K-Salze nach Zusatz von überschüssigem J in KJ-Lsg. mehrere Tage stehen läßt. *o-* u. *p-Nitrophenylpropiolsäure* verbinden sich zwar mit J, die Dijodide sind aber so unbeständig, daß sie nicht isoliert werden können; stets wird das Ausgangsmaterial zurückgewonnen. — *Acetylendicarbonsäure* vermag sich nicht mit J zu verbinden; ebenso verhalten sich Olefinsäuren. Die Best. der Reaktionsgeschwindigkeiten ergibt, daß die Rkk. bimolekular sind. Die Anlagerung von J verläuft bei der Phenylpropiolsäure schneller als bei der Tetrolsäure und bei der Phenylpropiolsäure in W. schneller als in A. Phenylpropiolsäure u. ihr K-Salz haben dieselbe Additionsgeschwindigkeit, die in beiden Fällen durch anwesendes KJ stark vermindert wird. Die Rk. zwischen Phenylpropiolsäure und J in A. ist umkehrbar:

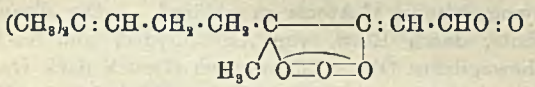
$$C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H + J_2 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CJ : CJ \cdot CO_2H;$$

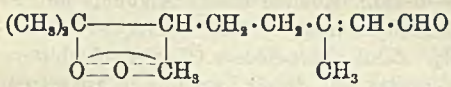
die Umkehrung hat allerdings bei 15° eine sehr geringe Geschwindigkeit. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 136. 11/5.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1037—44. Juni. Aberystwyth. Univ. College of Wales.) FRANZ.

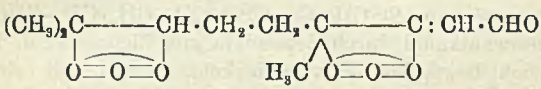
C. Harries u. **Alfred Himmelmann**, *Zur Kenntnis des Citrals.* In Gemeinschaft mit LANGHELD (LIEBIGS Ann. **343**. 351; C. **1906**. I. 542) war festgestellt worden, daß bei der *Einw. von Ozon* auf technisches *Citral* — ohne Verwendung

eines Lösungsmittels — sich 4 Atome O an ein Mol. Citral anzulagern scheinen. Im weiteren Verfolg dieser Unterss. trennten Vff. nunmehr das technische Prod. nach TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 117; **33**. 880; C. **99**. I. 492; **1900**. I. 1023) in Citral a und b und ozonisierten in Lösungsmitteln. Hierbei zeigte sich ein entscheidender Einfluß des verwendeten Solvens. Während nämlich in PAe. sirupöse Substanzen von der Zus. $C_{10}H_{16}O_5$ des LANGHELDschen *Citralozonidperoxyds* entstanden, bildeten sich in CCl_4 oder Eg. glasige Prodd. der Formel $C_{10}H_{16}O_7$, also *Citraldiozonide*. Im einzelnen gaben Citral a und b vollkommen gleiche Resultate; disse beiden Aldehyde dürften daher nicht Struktur-, sondern Stereoisomere sein. — Die Ozonidperoxyde lassen sich durch Lösen in Essigester u. Ausfällen mit PAe. reinigen; die so gewonnenen, nur wenig explosiven Verbb. sind in Essigester und CCl_4 ll., in A., Ä., Bzl. l., in PAe. wl. — In ihnen liegen aber auch nach der Reinigung keine einheitlichen Prodd., sondern anscheinend Gemische der normalen Monoozonide, $C_{10}H_{16}O_4$, mit Diozoniden, $C_{10}H_{16}O_7$, vor; denn wirkliche Monoozonidperoxyde, $C_{10}H_{16}O_5$, der Formeln I. oder II. müßten beim Waschen mit Wasser + $NaHCO_3$ 1 Atom O verlieren u. in Monoozonide der angegebenen Zus. übergehen. — Auch beim Erwärmen mit Wasser verhalten sich die Verbb. $C_{10}H_{16}O_5$ wie Gemische, in denen allerdings das auch durch die Aufnahmefähigkeit für Brom charakterisierte, ungesättigte Monoozonid III. überwiegt, da bei ersterer Reaktion, neben H_2O_2 u. anderen Prodd. *Acetonsuperoxyd* beobachtet wurde. Andererseits weist das gleichzeitige Auftreten von *Lävulinaldehyd*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, auf das Vorhandensein eines gesättigten *Diozonids* (IV.) hin. Letzteres gewinnt man in reiner Form durch Einwirkenlassen von Ozon auf CCl_4-Lsgg. von Citral a oder b und Reinigen des Prod. durch Ausfällen aus Essigester mit PAe. Wird im Vakuum fest und läßt sich dann pulverisieren; wenig explosiv; Br wird nicht entfärbt; im Gegensatz zu den Monoozoniden wl. in CCl_4. Zerfällt bei der Spaltung mit W. in *Lävulinaldehyd*, *Aceton* u. wahrscheinlich *Glyoxal*, OHC·CHO. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2823—26. 22/6. [31/5.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

I.


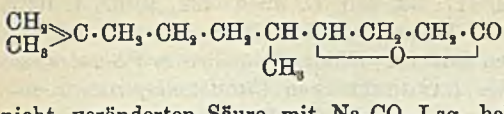
II.


III.


IV.


H. Rupe, S. Pfeiffer u. J. Splittgerber, *Über Kondensationen mit Citronellal.* [2. Mitteilung.] I. Über Citronellidenessigsäure (von S. Pfeiffer). Die von RUPE und LOTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2796; C. **1903**. II. 877) durch Kondensation von Citronellal mit Malonsäure bei Ggw. von Pyridin gewonnene *Citronellidenessigsäure* ist eine Fl. vom Kp_{14}. 175,5—177,5°. KNOEVENAGELs Schüler GRÜNHAGEN erhielt dann eine Verb. von der gleichen Zus. durch Kondensation von Malonsäure und Citronellal mit Piperidin als festen Körper vom F. 51—52°. — Es hat sich nun gezeigt, daß in der fl. S. von RUPE und LOTZ ein Gemisch von Isomeren vorliegt, in welchen, wie die Darst. des Lactons der betreffenden S. erkennen ließ, neben der erwarteten α,β- auch eine β-γ-ungesättigte S. anzunehmen ist. — Da hier eine Verschiebung der Doppelbindung selbst bei verhältnismäßig niederer Rk.-Temperatur eingetreten ist, so dürfte bei der Best. der Konstitution

ähnlicher, aus Estern α-bromierter SS. u. tertiären Basen dargestellter, ungesättigter SS. Vorsicht am Platze sein. — *Lacton der β,γ-ungesättigten Citronellidenessigsäure* (s. nebensteh. Formel), durch Einw. von sd. verd. H_2SO_4 auf die fl. S. von RUPE u. LOTZ. Das ausgeätherte Rk.-Prod. wird zur Entfernung der nicht veränderten Säure mit Na_2CO_3-Lsg. behandelt und das Lacton schließlich über das Ca-Salz gereinigt. Dickliche, zähe Fl. von unangnehmem Geruch; Kp_{18}. 161 bis 163°; wl. in W. Löst sich langsam in sd. NaOH oder Na_2CO_3-Lsg. — $CaC_{24}H_{42}O_6$, amorph.



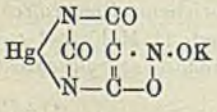
II. Über einen sekundären Alkohol und ein Keton aus Citronellal (von J. Splittgerber). Die Unterss. von RUPE u. LOTZ über Kondensationsprodd. des Citronellals hinsichtlich des *Einflusses der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen* wurden fortgesetzt. — Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Citronellal erhält man einen sekundären Alkohol, *2,6-Dimethylnonen-(1)-ol-(8)*, $CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Farblose Fl. von angenehmem Rosengeruch, bitterem Geschmack. Kp_{10}. 104—105°; D^{20}_4. 0,8578; $[\alpha]_D^{20} = +0{,}55°$ ($l = 1$ dm). Das benutzte Citronellal zeigte $[\alpha]_D^{20} = +12{,}3°$. Der starke Rückgang der Drehung ist durch die Aufhebung der C : O-Doppelbindung, sowie durch das Auftreten eines neuen asymmetrischen C-Atoms zu erklären. — Der *Essigsäureester*, $C_{13}H_{24}O_2$, dieses Alkohols, durch Einw. von Acetanhydrid und Na-Acetat erhalten, bildet ein leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch nach Geranylacetat; Kp_{14}. 118—119°. — Durch 5—6-stdg. Kochen dieses Alkohols mit 10%iger H_2SO_4 und A. erhält man das *2,6-Dimethylnonandiol-(2,8)*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Zähfl., geruchloses Öl von sehr bitterem Geschmack; Kp_{14}. 144—145°. Zll. in W.; wird aus dieser Lsg. durch Aussalzen abgeschieden. — *2,6-Dimethyl-1-nonen-(1)-on-(8)*, $CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, aus Dimethylnonenalkohol durch Behandeln mit Bichromat u. H_2SO_4 während 6 Stdn. bei 80°. Leicht bewegliche Fl. von starkem, an Rautenöl erinnerndem Geruch; Kp_{12}. 93—94°; D^{20}_4. 0,8650; $[\alpha]_D^{20} = +5{,}89°$ ($l = 1$ dm); $n_D^{20} = 1{,}144\,96$. Die höhere Drehung gegenüber dem Alkohol beruht auf der Ersetzung eines asymm. Komplexes durch eine C : O-Bindung. — *Semicarbazon* des Ketons, $C_{12}H_{23}ON_3$, Blättchen aus verd. A.; F. 82—83°; ll. in A.; wl. in W. — *Oxim*, $C_{11}H_{21}ON$, geruchloses Öl; Kp_{11}. 133—134°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2813—17. 22/6. [27/5.].) STELZNER

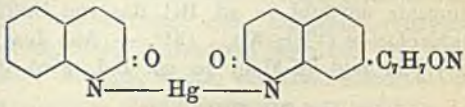
W. H. Keesom, *Beiträge zur Kenntnis der Van der Waalsschen ψ-Fläche. Isothermen von Mischungen aus Sauerstoff und Kohlendioxyd* (cf. Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **11**. 403; C. **1907**. I. 447). Der Vf. mißt die Kompressibilität von reiner *Kohlensäure* und Kohlensäure-Sauerstoffgemischen in einem weiten Temperaturgebiet. Aus der sehr ausführlichen und stark mathematisch gehaltenen Arbeit dürften am meisten die Isothermen der reinen Kohlensäure zwischen 25 und 60° und 60 und 140 Atmosphären interessieren. Das kritische Volumen der Kohlensäure wird zu 0,00443 bestimmt. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **12**. 1—109.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. B. Dains, *Über einige Ferrocyanide des Calciums, Bariums und Magnesiums.* Werden freies NH_3 oder NH_4-Salze enthaltende Lsgg. von Ca-, Ba- oder Mg-Salzen mit Kaliumferrocyanid versetzt, so entstehen wl. Ndd., über deren Zus. in der Literatur einander widersprechende Angaben enthalten sind. Nach Unterss. des Vfs. entspricht die Zus. des Nd., den Kaliumferrocyanid in einer Lsg. eines Ca-Salzes bei Ggw. eines großen Überschusses von Ammoniumchlorid oder -nitrat

hervorruft, der Formel $K_2CaFe(CN)_6 \cdot 4(NH_4)_2CaFe(CN)_6 \cdot 2H_2O$. Aus der Lsg. eines Ba-Salzes wird unter gleichen Bedingungen ein gelber, körniger Nd. gefällt, der aus h. W. umkrystallisiert werden kann. Die Zus. des lufttrockenen Salzes entspricht der Formel $K_2BaFe(CN)_6 \cdot 4(NH_4)_2BaFe(CN)_6 \cdot 15H_2O$. Der unter gleichen Bedingungen aus Mg-Salzen entstandene Nd. besitzt die Zus. $K_2MgFe(CN)_6 \cdot 5(NH_4)_2MgFe(CN)_6 \cdot 10H_2O$. Auch Cadmium bildet Verbb. von ähnlicher Zus. [$K_2CdFe(CN)_6 \cdot 4(NH_4)_2CdFe(CN)_6 \cdot 2H_2O$]. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 727—29. Mai. [16/2.] Topeka, Kan. Washburn Coll.) ALEXANDER.

S. J. Manson Auld, *Mercuriderivate von Pseudosäuren, welche die Gruppe ·CO·NH· enthalten.* (Vgl. PETERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 235; C. **1907**. I. 733.) Alle Pseudosäuren mit der Gruppe ·CO·NH· bilden, die Cyanursäure ausgenommen, nur N-Quecksilberverbb., in denen das Hg nicht durch Alkali oder KJ, allenfalls durch H_2S nachgewiesen werden kann. — *Harnsäure* löst in der Kälte HgO nicht auf und reduziert dasselbe beim Erwärmen. Durch Umsetzung ihres Na-Salzes mit Mercuriacetat entsteht ein weißer Nd., $C_5H_2O_3N_4Hg$, der mit NaOH kein HgO liefert, also ein N-Salz ist. — *3-Methylharnsäure* und *7-Methylharnsäure* bilden ebenfalls N-Salze. — *3,7-Dimethylharnsäure* liefert bei doppelter Umsetzung ein N-Salz, das in NaOH l. ist und aus dieser Lsg. durch SS. wieder gefällt wird. — *1,3,7-Trimethylharnsäure* vermag kein Hg-Derivat zu bilden; es scheinen nur die H in 1 und 3 durch Hg zu ersetzen zu sein. — *Pseudoharnsäure* reduziert HgO beim Erwärmen; durch doppelte Umsetzung entsteht die N-Hg-Verb. $Hg(C_5H_5O_4N_4)_2$. — *Methyluracil* gibt beim Erwärmen oder durch Salzumsetzung ein alkalibeständiges N-Hg-Salz. — Eine Lsg. des Na-Salzes der *Violursäure* gibt mit Mercuriacetat einen fleischfarbenen Nd. von $Hg \cdot C_4HO_4N_3$, der mit KOH das *K-Salz der Mercuriviolursäure* von tiefvioletter Farbe bildet; die Färbung des Salzes geht bei längerem Stehen, leichter beim Erwärmen in rote bis rötlichviolette Töne über; beim Erwärmen auf 110° verliert es je nach der Farbe verschiedene Mengen H_2O unter B. des blauen Salzes $K \cdot HgC_4O_4N_3$ (I.). Das Na-Salz hat dieselben Eigenschaften, wird aber durch H_2O langsam zers.; aus diesen Alkalisalzen machen verd. SS. die *Mercuriviolursäure* wieder frei. — *Dimethylviolursäure* reduziert HgO; bei doppelter Umsetzung bildet sie ein rotes, krystallinisches Hg-Salz, welches alle Hg-Rkk. zeigt, somit ein O-Salz ist, dessen B. verständlich ist, da alle NH-Gruppen alkyliert sind. — *Saccharin* gibt bei der Fällungsrk. einen gelatinösen Nd., der in Alkali l. ist u. durch CO_2 wieder gefällt wird; es konnte noch nicht entschieden werden, ob eine N-Verb. oder ein Kernsubstitutionsprod. vorliegt. — *Benzoylcyanamid* reagiert nicht mit HgO, gibt aber einen weißen, alkalibeständigen Nd. der Zus. $Hg(C_8H_5ON_2)_2$. — *Carbostyril* gibt beim Kochen mit HgO oder in A. bei Einw. von Mercuriacetat oder -chlorid die *Verb.* $Hg \cdot C_{27}H_{19}O_3N_3 = Hg(C_9H_6ON)_2 + C_9H_7ON$, l. in Pyridin oder im Gemisch von Aceton und Chlf.; sie wird von NaOH oder KJ nicht verändert, wohl aber durch H_2S, ist also ein N-Salz (II.) Verd. SS. zers. sie zu Hg-

I. 

II. 

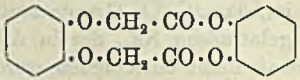
Salz und Carbostyril; sie löst sich in w. verd. NaOH und kann bei vorsichtigem Ansäuern unverändert wieder gefällt werden. Da aus dieser alkal. Lsg. H_2S das Hg nicht fällt, so hat letzteres vielleicht seine Bindungen verändert. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 151. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1045—49. Juni. Univ. Leipzig und East London College.) FRANZ.

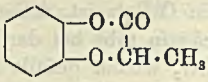
R. S. Morrell und A. E. Bellars, *Einige Verbindungen des Guanidins mit Zuckern.* I. Teil. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1010—32. Juni. Cambridge. Gonville und Caius College. — C. **1907**. II. 43) Franz.

C. A. Bischoff u. E. Fröhlich, *Versuche zur Darstellung ringförmiger Ester und Äther des Brenzcatechins.* Während vom Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon Oxalsäureester von der Form I (Bischoff, v. Hedenström, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3452; C. **1902**. II. 1304) bekannt sind, konnten Lactone der Form II. und Anhydride vom Typus III. bisher nur vom Brenzcatechin erhalten werden. Der Einfluß der Stellung der Hydroxyle (o, m, p) und der der Reste a und b (H, CH_3, C_2H_5, iso—C_3H_7) auf die B. der Verb. II. u. III. sollte aufgeklärt werden. —

I. $C_6H_4<\begin{matrix}O-CO\\|\\O-CO\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}O-C(a,b)\\|\\O-CO\end{matrix}$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}O-C(a,b)-CO\\O-C(a,b)-CO\end{matrix}>O$

Aus Brenzcatechin u. Chloressigsäure in wss. Lsg. wird in Ggw. von NaOH neben der *Brenzcatechinglykolsäure* (F. 133°), $C_6H_4(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$, die von Carter u. Lawrence (Journ. Chem. Soc. London **77**. 1223; C. **1900**. II. 1154) beschriebene *Brenzcatechin-bis oxyessigsäure*, $C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$, Krystalle aus W., F. 177—178°. — *Diäthylester*, aus Dinatriumbrenzcatechinat und Chloressigsäure erhalten; Kp_{10}. 221—224°. — *Chlorid*, $C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot COCl)_2$, aus der Säure und sd. Thionylchlorid. Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 49—50°; Kp_{41}. 213°, l. in Bzl., Chlf. — Die Umsetzung zwischen dem Chlorid und Dinatriumbrenzcatechinat verläuft quantitativ, liefert aber abweichend von ähnlichen Verkettungen ein in Xylol unl. Prod., aus dem durch Aceton das Verkettungsprod. (IV.) als Harz isoliert wird. Dieses gibt beim Lösen in verd. NaOH neben einer geringen Menge einer harzigen S. die Brenzcatechindiacetursäure. — α-Brompropionylbromid und Dinatriumbrenzcatechinat (2 Mol.) in sd. Bzl. liefern das *Bis-α-brompropionylbrenzcatechin*, $C_6H_4(O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3)_2$; Blättchen aus A., F. 62°; l. in Ä., Chlf., h. A. — Läßt man nur 1 Mol. des Bromids auf das Na-Salz einwirken, so entsteht das von Bischoff beschriebene *Brenzcatechin-α-oxypropionsäurelacton* (V.), das auch aus dem Bisbrompropionylbrenzcatechin und dem Na-Salz des Brenzcatechins in sd. Bzl. entsteht; Nadeln aus PAe., F. 51°; ll. in Bzl., Eg. — Das obige Lacton entsteht auch als Hauptprod.

IV. 

V. 

bei der Umsetzung der Propionylverb. mit dem Na-Salz des Resorcins, bezw. des des Hydrochinons; Umsetzungsprodd. der beiden letztgenannten Diphenole ließen sich nicht isolieren.

α-Brombutyrylbromid (2 Mol.) und Dinatriumbrenzcatechinat (1 Mol.) in sd. Bzl. geben das *Bis-α-brombutyrylbrenzcatechin*, $C_6H_4(O\cdot CO\cdot CHBr\cdot C_2H_5)_2$; Blättchen aus A., F. 75—76°; ll. in Chlf., Eg., h. A. — Aus 1 Mol. Bromid und 1 Mol. Dinatriumsalz entsteht in sd. Bzl. das von Bischoff beschriebene *Brenzcatechino-α-oxybutyrolacton* (VI.); Kp_{35}. 131°. — Aus dem Dinatriumsalz (1 Mol.) und α-Bromisobutyrylbromid (2 Mol.) in sd. Bzl. wird das *Bis-α-bromisobutyrylbrenzcatechin*,

VI. $C_6H_4<\begin{matrix}O-CH\cdot C_2H_5\\|\\O-CO\end{matrix}$ VII. $C_6H_4<\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}>CH_2$ VIII. $C_6H_4<\begin{matrix}O-CH_2\\|\\O-CH_2\end{matrix}$

$C_6H_4[O\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2]_2$, als Öl vom Kp_{20}. 195—200° erhalten. — Bei der Einw. von 1 Mol. Na-Salz auf 1 Mol. Bromid entsteht das bereits früher beschriebene *Brenzcatechino-α-oxyisobutyrolacton*, $C_{10}H_{10}O_3$; Blättchen, F. 50°, ll. in Bzl., A., Ä.;

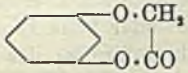
wl. in Lg. — *Bis-α-bromisovalerylbrenzcatechin*, $C_{16}H_{20}O_4Br_2$; Öl, Kp_{10}. 220—225°. — Das aus 1 Mol. Dinatriumsalz und 1 Mol. Bromisovaleriansäurebromid in sd. Benzol erhaltene *Brenzcatechinoxyisovaleriansäurelacton*, $C_{11}H_{12}O_3$, ist ein Öl vom Kp_{20}. 128°.

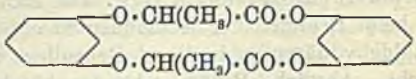
Verss. für die Darst. des *Methylen-* u. *Äthylenbrenzcatechins* (VII. u. VIII.) neue Verff. zu finden, verliefen erfolglos. — Bei der Einw. von Formaldehyd (in 34%ig. Lsg.) auf Brenzcatechin in Ggw. von HCl wird ein harziges Prod. erhalten, das auch beim Erhitzen der Komponenten ohne HCl auf 110° oder beim Einleiten von Formaldehyddämpfen in die sd. Benzollsg., bezw. die k. Chloroformlsg. des Diphenols entsteht. Ähnliche Prodd. gibt der Aldehyd mit Resorcin und Hydrochinon. — Der *Methylendiphenyläther*, $CH_2(O \cdot C_6H_5)_2$, wird aus Methylenjodid u. Phenolnatrium in sd. Bzl. in Ggw. von Cu gewonnen; F. 18°. — Beim Erhitzen mit Brenzcatechin auf 225—230° spaltet der Äther Phenol ab und liefert reichliche Mengen harziger Prodd. — Der *Äthylendiphenyläther*, $[C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2—]_2$, wird aus Äthylenbromid u. Phenolnatrium in Xyllollsg. dargestellt. Zusatz von Cu beschleunigt die Rk. — Mit Brenzcatechin spaltet der Äther kein Phenol ab. — Der *Bromäthylenphenyläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, wurde nach dem Verf. von WEDDIGE (Journ. f. prakt. Ch. [2] **24**. 242) dargestellt, jedoch statt im Dampfstrom im Vakuum dest. Die Ausbeute betrug 8—9% und steigerte sich bei Verwendung von Xylol an Stelle von A. auf 12—16%. — Der Äther setzt sich mit Mononatriumbenzoat auch in Ggw. von Cu nicht um. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2779—90. 22/6. [27/5.] Riga. Synth. Lab. des Polytechnikums.) SCHMIDT.

C. A. Bischoff u. E. Fröhlich, *Über halogenierte Fettsäureester des Resorcins und Hydrochinons.* Resorcinderivate der Typen $HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(a,b) \cdot CO_2H$ und $C_6H_4[O \cdot C(a,b) \cdot CO_2H]_2$ sind bereits bekannt (BISCHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 1676; C. **1900**. II. 198). Es wurde diese Gruppe durch die Verb. vom Typus $C_6H_4[O \cdot CO \cdot C(a,b)Br]_2$ vervollständigt und mit diesen, sowie dem Chlorid $C_6H_4[O \cdot CH_2 \cdot COCl]_2$ Umsetzungen ausgeführt, die wesentliche Unterschiede gegenüber dem Verhalten der entsprechenden Brenzcatechinderivate (vgl. vorstehendes Referat) ergaben. — Bei der Einw. von Chloressigsäureester auf Resorcinnatrium in sd. A. entsteht neben dem *Ester der Resorcinmonoxyessigsäure*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (CARTER, LAWRENCE), der *Diäthylester der Resorcindiacetsäure*, $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, die durch fraktionierte Dest. getrennt werden. — *Ester der Resorcinmonoacetsäure.* Monokline Säulen aus Bzl., F. 55°, unl. in k., l. in h. W., wird durch verd. NaOH zu der entsprechenden S. verseift. — *Diester der Resorcindiacetsäure.* Nadeln aus Ä., F. 39°; unl. in h. W. — *Resorcindiacetsäure.* F. 193°; flüchtig mit Wasserdampf. — *Dianilid*, $C_{22}H_{20}O_4N_2$. Nadeln aus Eg., F. 179—180°; l. in A., Bzl., Eg.; unl. in Ä., Lg. — *Chlorid*, $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot COCl)_2$, mittels Thionylchlorid erhalten; bräunliches Öl, sd. bei 232° unter 12 mm Druck unter teilweiser Zers.; unl. in Lg. — Das Chlorid gibt mit Resorcinnatrium in sd. Xylol Harze, die gegen Lösungsmittel und NaOH das gleiche Verhalten wie die aus den Brenzcatechinderivaten erhaltenen Verb. zeigten. Es wurde hier Resorcindiacetursäure zurückgewonnen. — Um die Frage nach der Existenz eines Resorcinmonoxyacetsäurelactons (I.) zu beantworten, wurde das Dinatriumsalz des Resorcins mit Bromäthylbromid in sd. Bzl. zur Rk. gebracht. Hierbei wurde ein Harz erhalten, das mit NaOH die Resorcindiacetsäure zurücklieferte. Die Umsetzung war nicht in dem erwarteten Sinne verlaufen.

Aus Dinatriumresorcinat u. Brompropionsäurebromid (2 Mol.) in Bzl. wird das *Bisbrompropionylresorcin*, $C_6H_4(O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3)_2$, erhalten; Krystalle aus A., F. 66°; Kp_{10}. 217—220°; ll. in Ä., Bzl., weniger in Chlf. — Bei der Umsetzung der Bromverb. mit Dinatriumbrenzcatechinat erfolgt eine Umsetzung zu 85%; das

Reaktionsprod. ist aber ein Harz, das bei der Zerlegung mit NaOH keinen Aufschluß über den Reaktionsverlauf lieferte. — Bei der Einw. der Bromverb. auf Dinatriumresorcinat in sd. Bzl. wurde bei einer Umsetzung von 75—93% ein Harz erhalten, das bei der Verseifung mit NaOH Resorcinbis-α-oxypropionsäure, $C_6H_4[O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H]_2$, und Resorcin gab. Demnach lag in dem primären Harz der erwartete Ring II. vor. — Mit Dinatriumhydrochinonat setzte sich die obige Brom-

I. 

II. 

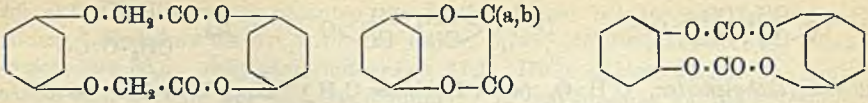
verb. zu 90, bezw. 57% um; das harzige Reaktionsprod. ließ aber Schlüsse auf den Verlauf der Rk. nicht zu. — Das aus Dinatriumresorcinat (1 Mol.) und α-Brombutyrylbromid (2 Mol.) in sd. Benzol erhaltene *Bis-α-brombutyrylresorcin*, $C_6H_4(O \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_2H_5)_2$, ist ein hellgelbes Öl vom Kp_{19}. 225—227°. — *Bis-α-bromisobutyrylresorcin*, $C_6H_4[O \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2]_2$. Krystalle aus A., F. 61°; Kp_{20}. 227—228°. — *Bis-α-bromisovalerylresorcin*, $C_6H_4[O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Hellgelbes Öl, Kp_{15}. 222—228°. — Die Verss., durch Einw. von Resorcinnatrium auf 1 Mol. Säurebromid zu den Lactonen von der Formel I. zu gelangen, ergaben zwar eine vollständige Umsetzung, die gesuchten Verbb. wurden aber nicht erhalten.

Die *Hydrochinondiacetursäure*, $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$, wird aus Hydrochinon, Chloressigsäure und NaOH erhalten; F. 250—251°; wl. außer in Eg. — *Chlorid*, $C_{10}H_8O_6Cl_2$. Krystalle, F. 84°; Kp_{12}. 240—250° unter Zers. — Das Chlorid liefert mit Dinatriumhydrochinonat bei einer Umsetzung von 84% das normale *Verkettungsprod.*, $C_{16}H_{12}O_6$ (III.), als amorphes, unl. Pulver, das durch NaOH zu Hydrochinon und Hydrochinondiacetursäure verseift wird. — *Bis-α-brompropionylhydrochinon*, $C_6H_4(O \cdot CO \cdot CHBrCH_3)_2$, aus dem Dinatriumsalz des Hydrochinons und α-Brompropionylbromid (2 Mol.) in Bzl. erhalten. Prismen aus Bzl.; F. 110°; l. in A., Ä., Bzl., Eg., h. Lg. — Dieser Körper gibt mit Brenzcatechinnatrium in sd. Xylol das in dem vorangehenden Referat erwähnte *Brenzcatechinoxypropionsäurelacton* u. ein unter Zers. destillierendes Öl, das den Hydrochinonrest enthalten muß. — Resorcinnatrium liefert ein zers., rötliches Öl, Hydrochinonnatrium ein Harz neben einer geringen Menge Krystalle. — Die Umsetzung von Hydrochinonnatrium mit Bromacetylbromid in sd Bzl. führt zu einem harzigen Verkettungsprod., das bei der Verseifung Hydrochinon, aber keine Hydrochinondiacetursäure liefert. — *Bis-α-brombutyrylhydrochinon*, $C_6H_4(O \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_2H_5)_2$, aus dem Na-Salz und Brombuttersäurebromid in Bzl. dargestellt. Blättchen aus Bzl. + Lg. F. 64—68°. — *Bis-α-bromisobutyrylhydrochinon*, $C_{14}H_{16}O_4Br_2$. Nadeln. F. 120°. — *Bis-α-bromisovalerylhydrochinon*, $C_{16}H_{20}O_4Br_2$, Blätter aus A., F. 53°.

Brenzcatechin und Resorcin geben im Gegensatz zum Hydrochinon bei der Darst. von Bisderivaten auch Monosubstitutionsverb. Bei der Halogenverb. sind für die Typen $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot COCl)_2$, $C_6H_4(O \cdot CHBr \cdot CH_3)_2$, $C_6H_4(O \cdot CHBr \cdot C_2H_5)_2$, $C_6H_4[O \cdot CBr(CH_3)_2]_2$ und $C_6H_4[O \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2]_2$ Kombinationen erhalten worden. Von Lactonen des Typus V. des vorhergehenden Referates, sowie der Typen I. u. IV. dieses Referates sind nur die des Brenzcatechins in normaler Rk. erhalten worden. Resorcin u. Hydrochinon liefern keine derartigen Verbb. Beim Resorcin erfolgt unter den für die B. von Lactonen gegebenen Versuchsbedingungen die B. von Bisderivaten. Die Lactonbildung ist beim Brenzcatechin als Ausweichreaktion überall dort begünstigt, wo sich dieses der B. größerer Ringe widersetzt. — Resorcindiacetursäure gibt beim Erhitzen kein Anhydrid, wie solche früher von den entsprechenden Brenzcatechinderivaten erhalten wurden. — Die Synthese gliederreicher Mittelringe führte nur beim Hydrochinon (Formel III.) zu einem reinen Prod., sonst wurden bei weitgehender Umsetzung harzige Verkettungsprodukte erhalten. Un-

symmetrische Kombinationen wie Formel V. wurden nicht erhalten; statt dieser

III. IV. V.



entstehen die oben erwähnten Lactone. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2790—2803. 22/6. [27/5.] Riga. Synth. Lab. d. Polytechnikums.) SCHMIDT.

C. A. Bischoff, *Ringester aus Äthylenglykol und aus Glycerin.* Die Äthylenester der Glykol- (I.) u. Oxalsäure (II.) (F. 31, bezw. 143°) sind früher von BISCHOFF und WALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 2940) beschrieben und als Verb. von einfachem Molekurgewicht aufgefaßt worden, während HENRY (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1902**. 558; C. **1902**. II. 1403) sie als Polymere obiger Formeln anspricht. Bei der Wiederholung der früheren Verss. wurde neben der bekannten niedrig schm. Form noch je eine höher schm. gefunden, die sich jedoch von der ersteren nicht völlig trennen ließ. Es wurden ferner die homologen Äthylenester der Milch-, α-Oxybutter-, -isobutter- u. -isovaleriansäure u. die entsprechenden Lactonverb. aus Glycerin dargestellt, bei denen keine Polymeren auftraten. — Ein Präparat des Esters I. hatte sich beim Aufbewahren in ein farbloses Polymeres von 80° verwandelt. — Verss., die beiden Körper in größerer Menge nach einem verbesserten Verf. zu erhalten, waren erfolglos. Das *Äthylenglykolat* (I.) wurde a) aus Glykolsäure u. Äthylenglykol, b) aus Mononatriumäthylenglykol u. Chloressigsäure in A. oder Bzl. gewonnen. Die Ausbeuten waren bei der Tendenz des Glykols, Bisderivate zu bilden, nicht besser als früher. Bei der Einw. von Bromacetylbromid auf das Dinatriumsalz des Glykols (vgl. vorstehende Reff.) erfolgte eine weitgehende Umsetzung, der gesuchte Ester wurde aber nicht erhalten (Unterschied von Brenzcatechin). — Das Mononatriumsalz des Glykols gab mit Bromacetylbromid als Hauptprod. die *Verb.* $[CH_2Br \cdot CO \cdot O \cdot CH_2—]_2$; ein Zwischenprod. $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br$ konnte nicht isoliert werden. — Die bevorzugte B. von Bisderivaten zeigte sich bei dem Glykol auch in der Entstehung von Dibenzoylprodd. unter Bedingungen die beim Brenzcatechin zu Monoverbb. führten.

Das früher aus Glykol und saurem Oxalsäureäthylester gewonnene *Äthylenoxalat* (II.) sollte nach dem von BISCHOFF u. v. HEDENSTRÖM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3431; C. **1902**. II. 1302) beschriebenen Verdrängungsverf. aus Glykol und Diphenylcarbonat, bezw. Diphenyloxalat dargestellt werden. Die Verss. waren erfolglos (Unterschied von Brenzcatechin). — Als geeignetes Ausgangsmaterial für die Darst. erwies sich der neutrale Oxalsäureäthylester. Beim Erhitzen von überschüssigem Ester mit Glykol wurde das Äthylenoxalat erhalten, das sich beim Umkrystallisieren aus Oxalsäureäthylester als die hoch schm., wl. Modifikation (F. 171—172°) erwies. Diese geht bei der Dest. in die niedrig schm. Form über, deren F. jetzt nach dem Umkrystallisieren aus Oxalsäureäthylester bei 149—150° gefunden wurde. Das frühere Präparat vom F. 143° erwies sich als nicht einheitlich. Die niedrig schm. Form wird direkt aus dem Diäthyloxalat und überschüssigem Glykol bei 180—190° erhalten; sie scheint labil zu sein. Die Äthylenoxalate sind gegen Br beständig, werden durch HBr in Oxalsäure übergeführt, sind in konz. H_2SO_4 l. u. werden von dieser beim Erhitzen unter CO-Entw. zers. HNO_3 (D. 1,54) in H_2SO_4 oder Acetanhydrid wirkt garnicht oder nur in geringem Grade ein; HNO_3 ohne Lösungsmittel oxydiert beim Erwärmen.

Zur Darst. der *Äthylenester der α-Oxyfettsäuren* wurde das aus Na und Glykol in Xylol erhaltene Mononatriumsalz mit den Estern der α-Bromfettsäure zur Rk.

gebracht. Die Ester vom Typus III. waren gelbliche, dicke Öle. — *α-Oxypropionsäureäthylenester*, $C_5H_8O_3$ (III. a = H, b = CH_3). Kp_{30}. 119—120°. — *α-Oxybuttersäureäthylenester*, $C_6H_{10}O_3$ (a = H, b = C_2H_5). Kp_{20}. 104—106°. — *α-Oxyisobuttersäureäthylenester*, $C_6H_{10}O_3$ (a = b = CH_3). Kp_{20}. 105°. — *α-Oxyisovaleriansäureäthylenester*, $C_7H_{12}O_3$ [a = H, b = $CH(CH_3)_2$]. Kp_{17}. 120—125°. — Die Umsetzung ist in allen Fällen eine weitgehende und für die n. S. auch normal. Die beiden Isoester lassen hier wie auch bei den unten beschriebenen Glycerinderivaten Nebenrkk. erkennen.

I. $O<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>O$ II. $O<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CO\end{matrix}>O$ III. $\begin{matrix}CH_2\cdot O\cdot C\ (a,\ b)\\ |\qquad\quad |\\CH_2\cdot O\cdot CO\end{matrix}$

Mononatriumglycerat, aus Na-Äthylat und Glycerin. Hygroskopisches Pulver nach dem Vertreiben des A. bei 35 mm und 170°. — Das Na-Salz gibt mit Brom- oder Chloressigsäureester das *Glycerinoxyessigsäurelacton* (IV.). Dickes, gelbliches Öl,

IV. $HO\cdot CH_2\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\cdot O\\O\cdot CO\end{matrix}>CH_2$ oder $HO\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\cdot O\\O\cdot CH_2\end{matrix}>CO$.

Kp_5. 170—175°; Kp_{18}. 183—185°. — *Glycerin-α-oxypropionsäurelacton* (V.), aus α-Brompropionsäureester erhalten. Kp_{10}. 200—210°; unl. in CS_2, wl. in k. Lg., sonst ll. — Aus den Vorlaufsfraktionen dieses Lactons schieden sich in Ä. wl. Blättchen vom F. 112° (vielleicht Lactid) aus. — *Glycerin-α-oxybuttersäurelacton* (VI.) Kp_{10}. 200

V. $HO\cdot CH_2\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\cdot O\\O\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot CH_3$ (?) VI. $HO\cdot CH_2\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\cdot O\\O\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot C_2H_5$ (?).

bis 215°. — Die entsprechenden *Lactone der Oxyisobutter-* und *Oxyisovaleriansäure* wurden auf analoge Weise erhalten (Kp_{18}. 170—175°, bezw. Kp_{16}. 165—170°), konnten aber nicht in reinem Zustande gewonnen werden. — Der quantitative Reaktionsverlauf ist hier ein ähnlicher wie bei den entsprechenden Glykolderivaten. Die Konstitution der Glycerinverb. ist noch nicht sichergestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2803—13. 22/6. [27/5.] Riga. Synth. Lab. d. Polytechnikums.) SCHMIDT.

J. W. Brühl, *Bemerkungen zu Otto Schmidts Beiträgen zur Spektrochemie des Stickstoffs.* Die von SCHMIDT (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 513; C. **1907**. I. 1676) zur Erklärung der Differenzen zwischen beobachteter und berechneter Mol.-Refr. bei *Anthranilsäurederivaten* herbeigezogene Hypothese, daß diese Verbb. sich in tautomere chinoide Formeln umwandeln, ist willkürlich und steht mit den eigenen Messungen SCHMIDTs in Widerspruch. Dagegen liefert die Annahme des Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3637; C. **1903**. II. 1331), daß diese abnorm hohen Mol.-Refrr. auf den erfahrungsgemäß erhöhenden Einfluß der Konjugation äthenoider mit Carbonyl- und Amingruppen zurückzuführen sind, eine einfache Erklärung. Daß diese Erhöhungen (Exaltationen) je nach dem chemischen Charakter der konjugierten Komplexe verschieden sein können, hat Vf. schon früher betont, u. das widerspricht durchaus nicht der obigen Annahme.

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ |\\NH\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}C\cdot CH_3\\ |\\N\end{matrix}>O$

Die von SCHMIDT verteidigte Formel I. für *Anthranil* ist unrichtig, da nach optischen und chemischen Unterss. das Anthranil das nächste Homologe des *Methylanthranils* (II.) ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 507—12. 11/6. [Mai.] Heidelberg.) BRILL.

John Joseph Sudborough und **Ebenezer Rees Thomas**, *Esterifizierungs-*

konstanten substituierter Acrylsäuren. II. Teil. (Vgl. SUDBOROUGH, ROBERTS, Journ. Chem. Soc. London **87**. 1840; C. **1906**. I. 549.) In derselben Weise wie früher wurden die Veresterungskonstanten mit Methylalkohol bei 15° von folgenden SS. bestimmt: *Zimtsäure* 0,481, *β-Äthylacrylsäure* 0,746, *Allylessigsäure* 19,94, *Phenylisocrotonsäure* 35,5, *Äthylidenpropionsäure* 37,1. Diese Zahlen zeigen den starken verzögernden Einfluß, den eine Doppelbindung in *α,β*-Stellung auf die Esterbildung ausübt. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 146. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1033—36. Juni. Aberystwyth. Univ. College of Wales.) FRANZ.

Arthur Lapworth u. Elkan Wechsler, *Die Reaktion zwischen Cyandihydrocarvon, Amylnitrit und Natriumäthylat.* Mischt man 59 g *Cyandihydrocarvon* (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1819; C. **1907**. I. 568) mit einer eiskalten Lsg. von 8 g Na in 200 ccm A. u. fügt bei 0° 43 g Amylnitrit allmählich hinzu, so entsteht an Stelle des erwarteten Isonitrosoderivates ein diesem isomeres *Lactam*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (I.). Man isoliert es aus dem Rk.-Prod. durch Eingießen in die 10-fache Menge W. u. Einleiten von CO_2; der Nd. wird aus A. oder W. umkrystallisiert; Nadeln, F. 138 bis 139°, ll. in A., Chlf., Aceton, Bzl., Eg., wl. in Ä., CCl_4, CS_2, swl. in PAe.; $[\alpha]_D^{15}$ = 121° (1 g in 25 ccm A.). Das Lactam löst sich in NaOH, entfärbt $KMnO_4$ und Br in Eg. in Ggw. von Natriumacetat, ist aber gegen alle Reagenzien, mit denen Oxime reagieren, indifferent. Läßt man seine Lsg. in k. gesättigter wss. HBr 30 Min. lang stehen u. gießt sie dann in W., so scheidet sich ein *isomeres Lactam* ab, Krystallpulver aus A. oder Bzl., F. 180° (unter Rotfärbung). Die entsprechende *Aminosäure* (II.) entsteht beim 5-stünd. Erwärmen einer Lsg. von 20 g Lactam in 160 ccm einer 10%ig. wss. Lsg. von NaOH; nach dem Abkühlen wird die S. mit verd. HCl gefällt. $C_{11}H_{16}O_3N_2$ bildet Prismen aus A., F. 155°, wl. in sd. W., ll. in A., Eg., fast unl. in Ä., Chlf., Bzl., PAe.; $[\alpha]_D^{13} = -41{,}2°$ (0,8892 g in 25,1 ccm A.). Die S. zers. Carbonate; das Ag-Salz ist ein in sd. W. u. NH_3 l. Nd.; $FeCl_3$ färbt rot, $HgCl_2$ bildet weißen Nd.; mit konz. HCl entsteht wahrscheinlich das durch W. zers. werdende Chlorhydrat (?). In neutraler Lsg. entfärbt die S. $KMnO_4$ und Br in Eg.; Hypobromit oxydiert; PbO_2 und verd. Essigsäure oxydieren unter CO_2-Entw.; sie wird leicht reduziert; Benzoyl- oder Benzylidenverbb. oder ein Oxim konnten nicht erhalten werden. *Methylester* (III.), aus der S. und Dimethylsulfat oder dem Ag-Salz und CH_3J dargestellt, bildet rechtwinklige Platten aus verd. A., F. 99—100°, ll. in den gewöhnlichen Mitteln, wl. in k. W. und PAe.; l. in verd. SS., unl. in NaOH. Beim Erhitzen oder durch Einw. von wasserentziehenden Agenzien geht die Aminosäure wieder in das Lactan über.

I. $C_{10}H_{13}ON<\begin{matrix}NH\\ |\\ CO\end{matrix}$ II. $C_{10}H_{13}ON<\begin{matrix}NH_2\\ CO_2H\end{matrix}$ III. $C_{10}H_{13}ON<\begin{matrix}NH_2\\ CO_2CH_3\end{matrix}$

Läßt man die Lsg. des Lactans in k. konz. HCl mehrere Tage stehen, so scheiden sich geringe Mengen des Chlorhydrats eine Base ab, welche isomer mit derjenigen ist, welche durch Alkali aus der Lsg. gefällt wird. Letztere wird als *Lactonbase*, $C_{11}H_{16}O_3N_2$ (IV.), aufgefaßt; sie bildet farblose Nadeln aus W., F. 122 bis 123°, ll. in A., Chlf., Eg., wl. in Bzl., A., Ä.; $[\alpha]_D^{18} = 6{,}55°$ (0,9985 g in 24,9 ccm A.). Sie entfärbt Br und $KMnO_4$, ist gegen Alkali beständig, bildet aber mit $^1/_{10}$-n. NaOH ein Salz; zers. sich bei der Einw. von NaOH und $Fe(OH)_3$ unter Abspaltung von NH_3; gibt mit Acetylchlorid eine unbeständige Acetylverb.; liefert keine Ketonderivate. Das *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl$, wird aus A. durch Ä. in

IV. $C_{10}H_{14}ON<\begin{matrix}NH_2\\ O>CO\end{matrix}$ V. $C_{10}H_{16}O_2N<\begin{matrix}OH\\ O>CO\end{matrix}$ VI. $C_{10}H_{13}ON<\begin{matrix}N\cdot CH_3\\ |\\ CO\end{matrix}$

Nadeln gefällt. Die Aminosäure geht unter ähnlichen Bedingungen wie das Lactam in die Lactonbase über. Die *isomere Lactonbase* entsteht, wie eben erwähnt, als Nebenprod., ferner fast quantitativ aus dem isomeren Lactam durch HCl; sie bildet farblose Krystalle aus W., F. 157—158°, ll. in h. A., Eg., swl. in k. A., Chlf., Bzl., Ä., unl. in PAe; $[\alpha]_D^{15} = 6{,}21°$ (0,29 g in 20 ccm A.). — Zwischen der Lactonbase und $NaNO_2$ findet in Ggw. von HCl die Rk.:

$$2C_{11}H_{18}O_3N_2 + HNO_2 + H_2O = C_{21}H_{32}O_7N_4 + CO_2 + NH_3$$

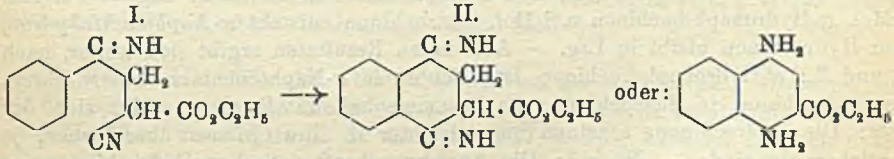
statt. Das Rk.-Prod. entsteht als gelber Nd., der sich bei ca. 98° zers.; ll. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in PAe.; konnte nicht krystallisiert erhalten werden; löst sich in Alkali, weniger leicht in Soda und wird durch SS. wieder gefällt; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. in der Kälte, gibt die LIEBERMANNsche Rk. nicht, aber intensive Rotfärbung mit konz. H_2SO_4 u. C_6H_5OH oder konz. HCl und β-Naphthol. Beim Stehen in konz. HCl wird $NH_2 \cdot OH$ abgespalten, durch W. fällt dann *Verb.* $C_{21}H_{29}O_6N_3$, Krystalle aus A., l. in h. A. mit gelber Farbe, in sd. Bzl. farblos, l. in Eg. und sd. W. mit gelber Farbe; etwas S. entfärbt die wss. Lsg.; die Lsg. in wss. Alkali ist ebenfalls gelb. — Erhitzt man die Lactonbase mit verd. SS., so wird langsam NH_3 abgespalten; beim Abkühlen der Lsg. krystallisiert die *Lactonsäure*, $C_{11}H_{17}O_5N$ (V.), welche auch aus dem Lactam oder der Aminosäure erhalten werden kann; sie bildet im reinen Zustande farblose, rechtwinklige Tafeln aus Chlf. + Bzl., F. 70—72°, ll. in h. W., A., Chlf., Eg., wl. in k. W., CCl_4, Bzl., CS_2; $[\alpha]_D^{11} = 37{,}60°$ (0,6830 g in 24,9 ccm A.). Einbasische S., Carbonate zers.; an der Luft beständig, verändert sich aber über H_2SO_4; $FeCl_3$ erzeugt eine vorübergehende dunkelblaue Färbung; $CuSO_4$ ruft in neutraler Lsg. einen gelbbraunen Nd. hervor; ammoniakal. Ag-Lsg. wird reduziert, aber nicht FEHLINGsche Lsg.; Br in Eg. oder $KMnO_4$ werden sofort entfärbt; Kaliumdichromat fällt die Lsg. der S. in verd. H_2SO_4 gelb; Kaliumferricyanid fällt aus der Lsg. in verd. Na_2CO_3 einen gelben Nd. Beim Kochen mit NaOH neutralisiert die S. zwei äquivalente Basen; alkal. Ferrosalz reduziert unter NH_3-Entw.

Das *methylierte Lactam* (VI.), dargestellt aus äquimolekularen Mengen des Lactams, Natriummethylats und CH_3J in Methylalkohol, konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Beim Erwärmen mit NaOH erfolgt der Übergang in die *methylierte Aminosäure*, $C_{12}H_{18}O_3N_2$, welche nach dem Ansäuern in Nadeln aus verd. A., F. 155° (langsame Zers.) gewonnen wird; ll. in A., Aceton, Chlf., Eg., wl. in Ä., Bzl., fast unl. in CS_2, PAe. Reagiert nicht mit HNO_2, reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und schwach alkal. $KMnO_4$; konz. NaOH scheint ohne Wrkg. zu sein; alkal. Ferrosalz spaltet k. nur NH_3, beim Erwärmen auch CH_3NH_2 ab. Behandelt man das Rk.-Prod. der Aminosäure oder ihres Esters und des Methylsulfats in Ggw. von methylalkoh. Alkali nach dem Ansäuern mit einer Lsg. von J in KJ, so fällt ein öliges Perjodid, das durch Einleiten von SO_2 in eine wss. Suspension farblos gel. werden kann. Aus dieser Lsg. wird durch konz. KJ-Lsg. und HCl das HJ-Salz der *Dimethylaminosäure*, $C_{13}H_{20}O_3N_2 \cdot HJ \cdot H_2O$, Krystalle aus Chlf., ausgesalzen; konz. KOH spaltet beim Kochen $NH(CH_3)_2$ ab. — Die methylierte Aminosäure geht durch HCl in die *methylierte Lactonbase*, $C_{12}H_{18}O_3N_2$, Tafeln aus W., F. 129 bis 130°, über; $[\alpha]_D^{11} = 7{,}1°$ (0,6505 g in 25,1 ccm A.); die konz. Lsg. in HCl gibt mit $NaNO_2$ ein fast farbloses Öl. Die Base wird durch 10%ig. NaOH nicht zers., aber beim Kochen mit verd. S. in CH_3NH_2 u. die Lactonsäure zerlegt. Die Verss., die Lactonbase selbst zu methylieren, führten weder bei Anwendung von Methylsulfat, noch von CH_3J zu der eben beschriebenen Verb.; die Rk.-Prodd. spalten beim Erwärmen mit SS. CH_3NH_2 ab. Bei erschöpfender Methylierung mit Methylsulfat und Alkali entsteht Trimethylamin; die Nebenprodd. konnten nicht isoliert werden, sie spalten mit alkal. Ferrosalz NH_3 ab. — Das Lactam und alle in die

Lactonsäure überführbaren Verbb. gehen bei 2-tägigem Erhitzen mit konz. HCl in eine S. $C_{10}H_{12}O_2$ über, deren Ca-Salz bei der Dest. mit Natronkalk *Pseudocumol* liefert. Demnach liegt eine *Pseudocumolcarbonsäure* vor, u. zwar die *2,3,6-Trimethylbenzoesäure*, da sie mit keiner der beiden noch möglichen und schon bekannten isomeren SS. identisch ist; sie bildet Nadeln aus PAe. oder W., F. 84°; bei sehr langsamem Erhitzen verwandelt sie sich in eine feste M., F. 105—106°. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 137—38. 11/5.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 977—95. Juni. New-Cross. Chem. Department. GOLDSMITHS College.) FRANZ.

F. Scurti u. F. Perciabosco, *Über das Öl der Myrte.* Myrtus communis enthält neben dem äth. Öl noch in den Samen zu 12—15% ein *fettes Öl.* Dasselbe stellte, mit Ä. oder CS_2 extrahiert, eine gelbe, leicht erstarrende Fl., sll. in Ä., CS_2 u. Terpentinöl, wl. in A., dar. D^{15}. 0,9244, Maumenézahl im TORTELLIschen Thermoleometer 39. Liefert bei der Elaidinprobe nach POUTET keine feste M., sondern unter fast völliger Entfärbung einen gelblichen Nd. Verseifungszahl des Öles 199,84, Jodzahl 107,45, REICHERT-MEISSLsche Zahl 9,65 und HEHNERsche Zahl 95,31%. Nach den üblichen Abscheidungsmethoden von HAZURA untersucht, enthält das Myrtensamenöl Glyceride der *Öl-*, *Linol-*, *Myristin-* und *Palmitinsäure*, aber keine Stearinsäure. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 483—86. 26/5. [18/2.] Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Jocelyn Field Thorpe, *Bildung und Reaktionen von Iminoverbindungen.* IV. Teil. *Bildung von 1,4-Naphthylendiamin aus γ-Imino-α-cyan-γ-phenylbuttersäureäthylester.* (Vergl. S. 68.) In Fortsetzung der Unterss. über die Umwandlung von Iminonitrilen in Naphthalinderivate wird gezeigt, daß Benzolderivate mit einer Seitenkette von drei Kohlenstoffatomen, welche am α-C eine CN-Gruppe und am γ-C eine NH-Gruppe tragen, bei der Behandlung mit k., konz. H_2SO_4 in Derivate des 1,4-Naphthylendiamins übergehen. So entsteht aus γ-Imino-α-cyan-γ-phenylbuttersäureäthylester (I.) 1,4-Naphthylendiamin-3-carbonsäureäthylester (II.). — Die



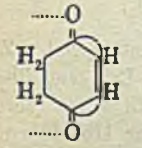
Darst. des Imins geht vom *α-Cyan-γ-keto-γ-phenylbuttersäureäthylester* aus. Letzterer wurde von KLOBB (Ann. Chim. et Phys. [7] **10**. 179; C. **97**. I. 407) aus ω-Bromacetophenon u. Natriumcyanessigester gewonnen; eine wesentlich bessere Ausbeute erhält man nach diesem Vers., wenn man die reagierenden Stoffe folgender Gleichung entsprechend zur Einw. bringt:

$$2\,CHNa(CN)\cdot CO_2C_2H_5 + C_6H_5CO\cdot CH_2Br =$$
$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CNa(CN)\cdot CO_2C_2H_5 + CN\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5.$$

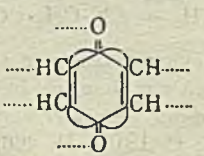
Es entsteht dann nur wenig Diphenacylcyanessigester als Nebenprod. Zur Trennung der beiden Hauptprodd. bringt man das Gemisch in eine Lsg. von überschüssigem Natriumäthylat in A. und fügt dann sehr viel verd. HCl hinzu (vergl. THORPE, Journ. Chem. Soc. London **77**. 925; C. **1900**. II. 466). Zur Überführung des Ketons in das Imin werden 20 g desselben in 100 g geschmolzenen, wasserfreien Ammoniumacetats gel. und 15 Min. auf dem Sandbad gekocht; man gießt die geschmolzene M. in die 5-fache Menge W. u. filtriert den Nd. ab. — *γ-Imino-α-cyan-γ-phenylbuttersäureäthylester*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$, bildet Nadeln aus A., F. 143°,

unl. in Bzl. oder PAc., wl. in k. A. und Ä.; ist gegen konz. Alkali und verd. SS. in der Kälte beständig und geht beim Kochen mit verd. HCl in β-Benzoylpropionsäure über. 10 g des Iminonitrils trägt man langsam in 30 g gut gekühlte, konz. H_2SO_4 ein, worin sie sich mit malachitgrüner Farbe auflösen; nach 3 Min. gießt man die Lsg. langsam unter Kühlung in das zehnfache Volumen absol. A. und filtriert das sich abscheidende *Sulfat des 1,4-Naphthylendiamin-3-carbonsäureäthylesters*, $C_{13}H_{14}O_2N_2, H_2SO_4$, ab; es ist ll. in k. W. und bildet Tafeln aus konz., wss. Lsg. NH_3 fällt aus seiner wss. Lsg. die freie *Base*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$, citronengelbe Nadeln aus Ä., F. 119°; das *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{14}O_2N_2, 2HCl$, wird durch konz. HCl aus der alkoh. Lsg. der Base in A. krystallinisch gefällt; ll. in W., unl. in konz. HCl. — 5 g des basischen Esters werden mit dem $1^1/_2$-fachen der berechneten Menge KOH in CH_3OH erwärmt, wobei sich das unl. K-Salz, $C_{11}H_9O_2N_2 \cdot K$, krystallinisch abscheidet. Aus der wss. Lsg. desselben fällt verd. HCl *1,4-Naphthylendiamin-3-carbonsäure*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, farblose Tafeln aus W., welche sich bei 185° zers. Beim Erhitzen auf 200° im H-Strom spaltet die S. CO_2 ab und geht in *1,4-Naphthylendiamin* über. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 151. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1004—10. Juni. Manchester. Univ.) FRANZ.

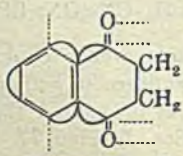
Gustav Urban, *Über gemischte Chinhydrone.* Nach BILTRIS (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] **35**. 40; C. **98**. I. 887) ist Thymohydrochinon leichter in Thymochinon überführbar als gewöhnliches Hydrochinon in Benzochinon. Um auch α-Hydronaphthochinon in dieser Beziehung mit Hydrochinon zu vergleichen, u. gleichzeitig um gemischte Chinhydrone zu erzeugen, oxydierte der Vf. *Hydrochinon mit α-Naphthochinon* und *α-Hydronaphthochinon mit Benzochinon.* Seine Resultate sind die folgenden: 1. α-Naphthochinon addiert Hydrochinon unter B. eines gemischten Chinhydrons. — 2. Aus äquimolekularen Mengen von α-Hydronaphthochinon und Benzochinon entsteht zuerst α-Naphthochinon u. Hydrochinon, welche beide sich wieder nach 1. zum gemischten Chinhydron vereinigen. — 3. Aus 2 Mol. Benzochinon u. 1 Mol. α-Hydronaphthochinon entsteht gewöhnliches *Chinhydron* in krystallisierter Form, und α-Naphthochinon bleibt in Lsg. — 4. Aus 2 Mol. α-Hydronaphthochinon u. 1 Mol. Benzochinon entsteht *α-Naphthochinhydron*, und Hydrochinon bleibt in Lsg. — Aus diesen Resultaten ergibt sich weiter, nach 1. und 2.: α-Hydronaphthochinon ist leichter in α-Naphthochinon überzuführen, als Hydrochinon in Benzochinon; im Zusammenhalt mit BILTRIS ergibt sich der Satz: Die Hydrochinone scheinen umso leichter in ihre *Chinone* überführbar, je C-reicher sie sind. — Nach 3: Die Anziehungskraft zwischen Hydrochinon und Benzochinon ist größer als zwischen Hydrochinon und α-Naphthochinon; α-Hydronaphthochinon reduziert Benzochinon zum Chinhydron. — Nach 4: Die Affinität des α-Naphthochinons zum α-Hydronaphthochinon ist größer als die zum Hydrochinon. α-Naphthochinhydron ist also beständiger als das aus α-Naphthochinon u. Hydrochinon entstehende gemischte Chinhydron. Benzochinon oxydiert α-Hydronaphthochinon zu α-Naphthochinhydron.



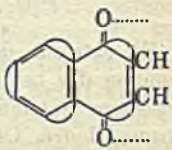
Hydrochinon. (Ketoform)



Benzochinon.



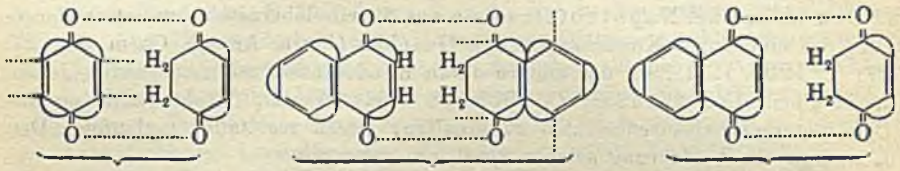
α-Hydronaphthochinon. (Ketoform).



α-Naphthochinon

Diese Resultate befinden sich mit den aus THIELES Formeln mit Partial-

valenzen abgeleiteten Tatsachen in Übereinstimmung: Hydrochinon u. α-Naphthochinon enthalten nur je zwei freie Partialvalenzen, Benzochinon und α-Hydronaphthochinon je 6; erstere sind also die beständigeren. Da Naphthochinon wie Benzochinon Hydrochinone addieren, beide aber nur die an den Chinonsauerstoffatomen vorhandenen Partialvalenzen gemeinsam haben, so glaubt der Vf., daß diese beiden Partialvalenzen bei der B. der Chinhydrone allein eine Rolle spielen. Während jedoch bei anderen Additionsvorgängen die zuerst durch Partialvalenzen gebundenen Addenden dann unter Umlagerung des Systems mit ganzen Valenzen gebunden werden, vermutet der Vf., daß bei den Chinhydronen die *Bindung durch Partialvalenzen* erhalten bleibt, worauf die leichte Zerlegbarkeit dieser Körper zurückzuführen ist. Die Chinhydrone bekämen dann folgende Strukturformeln:



Gewöhnliches Chinhydron. α-Naphthochinhydron. Gemischtes Chinhydron aus α-Naphthochinon und Hydrochinon.

α-Hydronaphthochinon; aus Naphthochinon, $SnCl_2$ und HCl; weiße, glänzende Nadeln (aus W.), F. 176°. — *α-Naphthochinhydron,* $C_{20}H_{14}O_4$; Krystalle (aus Eg.). — *Chinhydron,* $C_{18}H_{12}O_4$, *aus α-Naphthochinon und Hydrochinon;* dünne, rhombische (nach ROMAN GRENGG) Blättchen oder feine Nadeln (aus Ä. + PAe.), im auffallenden Licht dunkelgrün und lebhaft metallglänzend, im durchfallenden Licht rubinrot bis rotbraun, F. 123°; wird durch W., A., h. Eg., h. Ä. und PAe. und geschmolzenes Naphthalin in α-Naphthochinon und Hydrochinon zers., von k. Eg. nicht verändert. (Monatshefte f. Chemie **28**. 299—318. 11/5. [7/2.*] Wien. Techn. Hochschule. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe.) BLOCH.

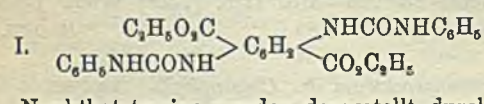
D. Van Gulik, *Über das Absorptionsspektrum des Chlorophylls.* HOUSTON hat für die optisch gemessene Lichtabsorption des Chlorophylls im Rot ein Maximum gefunden (Ann. der Physik [4] **21**. 535; C. **1907**. I. 210), während DONATH durch bolometrische Messungen ein analoges Minimum der Strahlung nicht gefunden hat. (Ann. der Physik [3] **58**. 609.) Zur Aufklärung dieses Widerspruches hat der Vf. die Absorption von alkoholischen Chlorophyllösungen mittels einer Thermosäule untersucht. Bei allen untersuchten Konzentrationen wurde ein deutliches Maximum der Absorption im Rot wahrgenommen, u. zwar bei einer Wellenlänge von 670 $\mu\mu$. Die Beobachtungen von DONATH sind daher als fehlerhaft anzusprechen. (Ann. der Physik [4] **23**. 277—84. 13/6. [19/4.] Wageningen. Holland. Hoogere Land-, Tuin- en Boschbouwschool.) SACKUR.

A. E. Tschitschibabin, *Über das Diphenyl-γ-pyridylcarbinol.* Zur Entscheidung der Struktur der Triphenylmethanfarbstoffe untersucht Vf. Analoga des Triphenylcarbinols, welche an Stelle von Phenylgruppen heterocyclische Radikale enthalten. Setzt man zu Magnesiumbromphenyl in Ä. tropfenweise γ-Benzoylpyridin (Phenyl-γ-pyridylketon) und behandelt dann mit W. und verd. HCl, so erhält man durch Fällen mit NH_3 *Diphenyl-γ-pyridylcarbinol,* $C_{18}H_{15}ON$. Körnig-krystallinisches Pulver aus Essigsäureamylester oder viel Essigsäureäthylester; F. 203°; wl. in A., Ä., Bzl., swl. in W. und PAe., ll. in SS. Die mineralsauren Salze krystallisieren

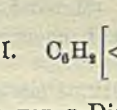
nicht. Wasserhaltige Nadeln eines Chlorhydrats, die durch Verdunsten einer wss. Lsg. erhalten wurden, verharzten beim Trocknen. Chloroplatinat, $(C_{18}H_{15}ON, HCl)_2PtCl_4$. Orangeroter, amorpher Nd., der beim Reiben krystallinisch. wird. F. 188—190° unter Zers. Pikrat, benzolhaltige Nadeln aus Bzl. Salze der Farbbase konnten durch Erwärmen der Carbinolsalze nicht erhalten werden, doch ist die Lsg. des Carbinols in konz. H_2SO_4 oder Chlorzinklsg. tiefrot; sie wird bei langem Stehen schmutzigbraun. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 526—28. 31/5. Petrowskoje Rasumowskoje. Landwirtschaftl. Inst.) POSNER.

Marston Taylor Bogert und **John Maurice Nelson**, *Untersuchungen über Chinazoline.* 19. Mitteilung. *Die Synthese von 1,3,6,8-Naphthotetrazinen aus p-Diaminoterephthalsäure und aus gewissen Derivaten derselben.* (Vgl. S. 255.) BOGERT und DOX haben zwei Naphthotetrazine aus Succinylobernsteinsäureestern dargestellt, das eine durch Kondensation mit Guanidin (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1127; C. **1905**. II. 1239), das andere durch Kondensation mit Acetamidin (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1302; C. **1905**. II. 1784) Verss., Naphthotetrazine aus p-Diaminoterephthalsäurederivaten zu erhalten, waren resultatlos verlaufen. Den Vff. ist nun die Ausführung solcher Synthesen gelungen.

Wird p-Diaminoterephthalsäureäthylester mit Phenylisocyanat behandelt, so entsteht *Diphenyluraminoterephthalsäureäthylester* (I.). Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf diesen Ester werden *s-Diacetyldiaminoterephthalsäureester* und *Tetraacetyldiaminoterephthalsäureester* gebildet. Es ist bemerkenswert, daß bei dieser Rk. leicht das Tetraacetylderivat erhalten werden kann, während bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf p-Diaminoterephthalsäureester selbst nur das Diacetylderivat entsteht. Vff. beabsichtigen, event. später die Frage zu prüfen, ob auch andere primäre Amine, die bei direkter Acetylierung nur Monoacetylderivate liefern, über die Phenyluraminoverb. in Diacetylderivate umgewandelt werden können. Aus p-Diaminoterephthalsäure und Essigsäureanhydrid wurde *Diacetanthranil* (*Dilactam der s-Diacetylaminoterephthalsäure*) (II.) erhalten.



I.



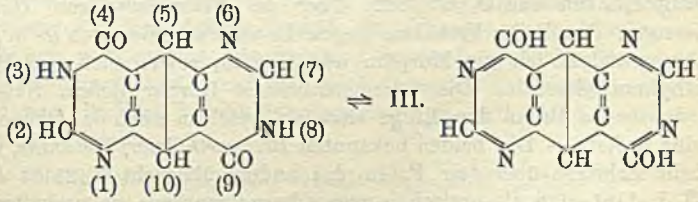
II.

Naphthotetrazine wurden dargestellt durch Erhitzen von p-Diaminoterephthalsäureester mit Formamid, durch Erhitzen von dessen Acetylderivat mit primären Aminen, durch Einw. primärer Amine auf Diacetanthranil und durch Erhitzen von Diphenyluraminoterephthalsäureester mit Anilin. Die meisten dieser Verbb. sind schwer schmelzbar oder unschmelzbar und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. oder swl. Die Isoamylverb. schmilzt bei verhältnismäßig niedriger Temperatur. Es ist früher gezeigt worden, daß bei den 4-Chinazolonen der F. mit steigendem Mol.-Gew. der Alkylgruppe zu fallen scheint. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß dasselbe bei den Naphthotetrazinen der Fall ist. Naphthotetrazine, welche die Gruppe —CONH— ⇌ —C(OH) : N— enthalten, sind in verd. kaust. Alkalien ll. und werden aus diesen Lsgg. durch verd. SS. oder CO_2 wieder gefällt.

Diacetiminosuccinylobernsteinsäureäthylester wurde gleichfalls dargestellt und zu einigen Verss. benutzt. Die Acylderivate dieser Reihe sind weit unbeständiger als die entsprechenden Terephthalsäurederivate, so daß heterocyclische Kondensationen nicht herbeigeführt werden konnten. Die Unters. der Diaminophthalsäuren, der Succinylobernsteinsäure und der Naphthotetrazine wird fortgesetzt.

Experimentelles. *Diphenyluraminoterephthalsäureäthylester*, $C_{26}H_{26}O_6N_4$ (I.). B. p-Diaminoterephthalsäureester (vgl. BOGERT u. DOX, l. c.) wird ca. 15 Minuten lang mit der dimolekularen Menge Phenylisocyanat in Bzl. erwärmt. Hellgelbe,

krystallinische Substanz (aus Nitrobenzol, mit A. gewaschen), F. ca. 262° unter Zers., swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit einer frisch bereiteten alkoh. $NaOC_2H_5$-Lsg. scheidet sich ein gelbes Na-Salz aus, aus dessen wss. Lsg. durch Essigsäure eine Verb. ausgefällt wird, die wahrscheinlich die freie Phenyluraminosäure darstellt. Kocht man Phenyluraminoester ca. 4 Stdn. lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und dampft die entstandene, fast farblose Lsg. bis zu beginnender Krystallisation ein, so erhält man *Tetraacetyl-p-diaminoterephthalsäureäthylester*, $C_6H_2[CO_2C_2H_5]_2^{1,4}[N(COCH_3)_2]_2^{2,5}$. Farblose Krystalle (aus A.), F. 207 bis 208° (korr.), unl. in W., l. in A., Bzl. Wird die Mutterlauge vom Tetraacetylderivat mit überschüssigem A. versetzt u. die Lsg. gekocht, so scheidet sich beim Erkalten *s-Diacetyl-p-diaminoterephthalsäureäthylester*, $C_6H_2[CO_2C_2H_5]_2^{1,4}\cdot[NHCOCH_3]_2^{2,5}$, aus. Große, gelblichweiße Krystalle mit deutlich grünlicher Fluorescenz (aus A. + Tierkohle), F. 219° (korr.), l. in A., Bzl. u. den meisten organ. Lösungsmitteln. Das Diacetylderivat entsteht auch aus Diaminoterephthalsäureester beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid bei Ggw. von $CaCO_3$. — Wird p-Diaminoterephthalsäureester mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid geschmolzen u. die erkaltete Schmelze wiederholt mit sd. A. extrahiert, so hinterbleibt als cremefarbiger, krystallinischer Rückstand *p-Diphthalimidoterephthalsäureäthylester*, $C_6H_2[CO_2C_2H_5]_2^{1,4}[C_6H_4(CO)_2N]_2^{2,5}$. F. 326° (korr.), etwas l. in h. Bzl., wl. in Toluol, swl. in Chlf. — Bei Verss., Diacetyl-p-diaminoterephthalsäureester in alkoh. Lsg. durch $NaOC_2H_5$ im Benzolkern zu reduzieren, wurde das Na-Salz einer S., wahrscheinlich der Diacetyl-p-terephthalsäure, erhalten. (Ist farblos, während freie Diaminoterephthalsäure gelblichgrün gefärbt ist.) Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird diese S. in das *Dilactam der p-Diacetaminoterephthalsäure* (*Diacetanthranil*), $C_{12}H_8O_4N_2$ (II.), umgewandelt. Weiße, unschmelzbare Schuppen. p-Diaminoterephthalsäure bleibt entgegen den Angaben von BOGERT und DOX (l. c.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht unverändert, sondern geht allmählich unter B. des Dilactams in Lsg. — *4,9-Diketotetrahydro-1,3,6,8-naphthotetrazin* (*4,9-Dioxy-1,3,6,8-naphthotetrazin*), $C_{10}H_6O_2N_4$ (III.). (Die Numerierung des Kerns ent-



spricht der in RICHTERS „Lexikon der Kohlenstoffverbindungen" angewandten. Die in den früheren Abhandlungen von BOGERT und DOX benutzte Nomenklatur ist entsprechend zu revidieren.) B. 7 g Diaminoterephthalsäureester und 10 g Formamid werden 7 Stdn. lang im Rohr auf 200—210° erhitzt. Die entstandene Krystallmasse wird in KOH gelöst und durch CO_2 wieder gefällt. Amorphes, hellgelbes Pulver, F. ca. 310°, unl. oder swl. in W., A., Bzl. und anderen gebräuchlichen, neutralen Lösungsmitteln. — *2,7-Dimethyl-4,9 diketotetrahydro-1,3,6,8-naphthotetrazin* (*2,7-Dimethyl-4,9-dioxy-1,3,6,8-naphthotetrazin*), $C_{12}H_{10}O_2N_4$, entsteht, wenn Diacetyl-p-diaminoterephthalsäureester mit überschüssigem, alkoh. NH_3 5—6 Stdn. lang auf 200° erhitzt wird. Ist schwer (durch Auflösen in Alkali und Fällen mit CO_2) rein zu erhalten. Hellgrünlichgelbes, amorphes Pulver, F. ca. 325°. — Wird Diacetyl-p-diaminoterephthalsäureester mit i-Amylamin erwärmt, so entsteht eine farblose Lsg., aus der sich beim Erkalten *Diacetyl-p-diaminoterephthal-i-amylamid*, $C_6H_2(CO\cdot NHC_5H_{11})_2^{1,4}(NHCOCH_3)_2^{2,5}$, ausscheidet. Lange, seidenglänzende Nadeln (aus verd. A.), die bei 246° erweichen u. bei ca. 255° (korr.) schmelzen, unl. in W., l. in A.,

Bzl. und anderen organ. Lösungsmitteln. Wurde auch aus Diacetanthranil und i-Amylamin erhalten. Bei 10—15 Minuten langem Kochen mit verd. KOH geht es in *2,7-Dimethyl-3,8-di-i-amyl-4,9-diketotetrahydro-1,3,6,8-naphthotetrazin*, $C_{22}H_{30}O_2N_4$, über. Gelblichweiße, grün fluorescierende Nadeln (aus A.), F. 179° (korr.). Beim Bromieren in Essigsäureanhydridlsg. entsteht ein Br-Derivat (F. ca. 290°). — Diacetyl-p-diaminoterephthalsäureester wird beim Erhitzen mit Anilin bei gewöhnlichem Druck oder im Rohr auf 180° nicht verändert, dagegen entsteht *2,7-Dimethyl-3,8-diphenyl-4,9-diketotetrahydro-1,3,6,8-naphthotetrazin*, $C_{24}H_{18}O_2N_4$, wenn Diacetanthranil 15 Min. lang mit Anilin erhitzt wird. Hell gelblichgrüne Blättchen (gereinigt durch Auswaschen mit sd. Eg. und sd. A.), die bei 325° nicht schmelzen, unl. in A., Eg., swl. in Nitrobenzol. — *3,8-Diphenyl-2,4,7,9-tetraketooctohydro-1,3,6,8-naphthotetrazin* (*3,8-Diphenyl-2,7-dioxy-4,9-diketotetrahydro-1,3,6,8-naphthotetrazin*) erhält man aus Diphenylduraminoterephthalsäureester und Anilin bei 6-stdg. Erhitzen im Rohr auf 225°. Gelbe Krystallmasse (mit sd. Eg. ausgewaschen), schmilzt unterhalb 330° nicht, unl. in W., A., Eg., l. in verd., kaust. Alkalien. — *Diacetiminosuccinylobernsteinsäureäthylester*, $C_{16}H_{22}O_6N_2$ (IV.). B. Diiminosuccinylobernsteinsäureester wird durch Erwärmen mit sehr wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst, die Lsg. genau mit NH_3 u. Eg. neutralisiert u. abkühlen gelassen.

IV.

$$\begin{array}{l} C_2H_5CO_2CH-CH_2-C{=}NCOCH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_3CON{=}C-CH_2-CHCO_2C_2H_5 \end{array}$$

Weiße, grünlich fluorescierende Krystallflocken (aus verd. A.), F. 215—216° (korr.), ll. in A., Bzl., wl. in Ä. Entsteht auch aus dem Diiminoester beim Erhitzen mit Acetylchlorid bei Ggw. von Pyridin. Wirken analog C_6H_5COCl und Pyridin auf den Diiminoester ein, so entsteht *Dibenzoyliminosuccinylobernsteinsäureäthylester*, $C_{26}H_{26}O_6N_2$. Gelbe, federige Nadeln (aus Bzl.), F. 255° (unkorr.). Bei Einw. von Brom in Essigsäureanhydrid entsteht ein dicker Nd. (F. 264° unkorr.), der wahrscheinlich den entsprechenden Dibenzoylaminoterephthalsäureester darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 729—39. Mai. [Jan.] Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.)

ALEXANDER.

E. Vongerichten und O. Hübner, *Über die Einwirkung von Halogen auf Morphinderivate.* Durch ihr Verhalten gegen Br unterscheiden sich *α*- u. *β*-*Methylmorphimethin* grundsätzlich von Morphin und Kodein, sowie auch von Dihydro-*α*- und -*β*-methylmorphimethin. Die letztgenannten 4 Körper liefern Substitutionsprodd., in denen das Br an dem Ringe sitzt, an welchem auch das Phenolhydroxyl des Morphins haftet. — Die beiden bekannten *Brommethylmorphimethine*, von denen das eine beim Erhitzen über den F. in das andere übergeht (LIEBIGS Ann. **297**. 213; C. **98**. I. 118), sind als optisch isomer erkannt worden; sie verhalten sich zueinander wie *α*- zu *β*-Methylmorphimethin. — Dagegen erhält man durch Einw. von Br auf *α*-Methylmorphimethin in Chlf. ein Oxydihydrobrommethylmorphimethin, $C_{19}H_{24}O_4NBr$, entstanden durch Bromsubstitution und Eintritt von W. Der Körper gibt bei 170° W. ab u. liefert mit Acetanhydrid ein Brommorphol, identisch mit dem aus Bromkodein; die Bromierung hat also nicht an der Brücke stattgefunden. Im Gegensatz hierzu ergibt sich bei der Bromierung des *α*-Methylmorphimethins in Eg. ein Acetoxybromdihydromethylmorphimethin, das man sich entstanden denken kann durch Addition von Br an die Brückenkohlenstoffe u. darauffolgende Substitution eines Br durch den Acetylrest. Die Spaltung durch Acetanhydrid führt zum Diacetylmethylthebaol, das identisch mit dem aus Kodeinon ist. — In gleicher Weise reagiert *β*-Methylmorphimethin in Eg. — *Oxydihydrobrom-α-methylmorphimethin*, $C_{19}H_{24}O_4NBr$, durch Einw. von Br auf *α*-Methylmorphimethin in Chlf. u. folgendes Behandeln mit NaOH. Sternförmig gruppierte Blättchen aus Methylalkohol; F. 170°. Spaltet bei 180° W. ab. Die braunrote Lsg. in H_2SO_4 geht auf Zusatz von W. durch Braungrün in schmutzig Braunblau über. Gibt nach

dem Erwärmen mit verd. H_2SO_4 mit $AgNO_3$ keine Fällung. Durch 15-stündiges Erhitzen mit Acetanhydrid auf 180° entsteht *Brommorphol*, F. 165°. — Das *Oxydihydrobrom-α-methylmorphimethinjodmethylat* hat auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus h. W. keinen scharfen F.; es zers. sich bei ca. 150°. — *Acetoxybromdihydro-α-methylmorphimethin*, $C_{21}H_{26}O_5NBr$, durch Einw. von Br auf die Lsg. in Eg. u. Behandeln mit NaOH. Krystallisiert mit 1 Mol. Krystallbenzol aus Bzl.; äußerst unbeständig; zerfällt schon in W. von 60—80°. Der F. schwankt zwischen 118 und 138°. Höher erhitzt verliert der Körper HBr und Essigsäure. Das *Jodmethylat* ist ein allmählich erstarrendes Öl. — *Brom-β-methylmorphimethin*, $C_{19}H_{22}O_3NBr$, aus dem α-Prod. durch Erhitzen auf 180° im H-Strom. Krystalle vom F. 184°, $[\alpha]_D^{15}$ (in alkoh. Lsg.) = —128,22°. — Das α-Prod. zeigt $[\alpha]_D^{15}$ (in alkoh. Lsg.) = —104,06°; das Brom-α-methylmorphimethinjodmethylat: $[\alpha]_D^{15}$ (in alkoh. Lsg.) = —110,71° — *Bromdihydro-α-methylmorphimethin*, $C_{19}H_{24}O_3NBr$, durch Einw. von Br in Lsg. von Chlf. oder besser Eg. Krystalle aus A.; F. 165°. — Das *Jodmethylat*, $C_{19}H_{24}O_3NBr \cdot CH_3J$, bildet Krystalle aus W.; F. 264°. Geht beim Kochen mit konz. NaOH über in das *Jodmethylat des Bromdihydro-β-methylmorphimethins*, $C_{19}H_{24}O_3NBr \cdot CH_3J$; F. 277°. — *Bromdihydro-β-methylmorphimethin*, $C_{19}H_{24}O_3NBr$, B. analog der α Verb.; F. 169°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2827—31. 22/6. [3/6.] Jena. Techn.-Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Emil Fischer und **Emil Abderhalden**, *Bildung von Polypeptiden bei der Hydrolyse der Proteine.* Die drei Dipeptide, die durch *partielle Hydrolyse des Seidenfibroins und Elastins* entstehen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 752. 2315; C. **1906**. I. 1003; II. 424), sind sämtlich Derivate des Glykokolls, und zwar Kombinationen mit d-Alanin, l-Tyrosin und l-Leucin. Sie wurden in Form ihrer Anhydride isoliert, die zwei Dipeptiden entsprechen können. Die Vff. haben nun den Beweis erbracht, daß die Kombination von Glykokoll und d-Alanin, wie sie schon vermuteten, Glycyl-d-alanin ist; denn sie konnten aus den ursprünglichen Prodd. der Hydrolyse das Glycyl-d-alanin als β-Naphthylsulfoderivat isolieren und dessen Struktur durch Spaltung in Alanin und β-Naphthalinsulfoglycin feststellen. Die *Verwendung der Naphthalinsulfoverbb. für Lösung von Strukturfragen bei Polypeptiden* ist neu und scheint allgemeinerer Anwendung wert. Sie beruht darauf, daß beim Erhitzen mit mäßig verd. HCl die Polypeptidkette gesprengt wird, während die beständigere Bindung der Naphthalinsulfogruppe mit der Aminosäure erhalten bleibt nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7SO_2 \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH(CH_3) \cdot CO_2H + H_2O =$$
$$C_{10}H_7SO_2 \cdot NHCH_2CO_2H + NH_2CH(CH_3) \cdot CO_2H.$$

Die Vff. glauben, daß man auf dieselbe Art allgemein die am Anfang der Kette befindliche Aminosäure kennzeichnen kann.

Bei der Spaltung des Elastins sind die Vff. neuen Dipeptiden begegnet, einmal dem d-Alanyl-l-leucin und zwei weitere konnten bisher nur als Anhydride und diese nur im unreinen Zustand abgeschieden werden. Das eine ist wahrscheinlich eine Kombination von Glykokoll mit Valin, das andere liefert bei der Hydrolyse d-Alanin und Prolin. — Aus Seidenfibroin glauben die Vff. ein Tetrapeptid erhalten zu haben, das aus Glykokoll, d-Alanin und l-Tyrosin zusammengesetzt ist. Trotz dieser einfachen Konstitution zeigt es aber in dem Verhalten gegen $(NH_4)_2SO_4$ und NaCl bei Ggw. von HNO_3 oder Essigsäure die größte Ähnlichkeit mit den Albumosen. Das zeigt, daß die Anschauung, die durch $(NH_4)_2SO_4$ fällbaren *Albumosen* seien im Vergleich zu den nicht fällbaren Peptonen hochmolekulare Substanzen, nicht für alle Fälle zutreffend ist, sondern daß die Fällbarkeit durch $(NH_4)_2SO_4$ in hohem Grade durch die Natur der im Molekül enthaltenen Aminosäuren, im vor-

liegenden Falle also durch das l-Tyrosin, bedingt sein kann. Die Erfahrung mit synthetischen Polypeptiden, welche Tyrosin enthalten, insbesondere mit dem l-Leucyl-triglycyl-l-tyrosin, hat zu dem gleichen Schluß geführt.

Um einen gewissen Maßstab für den Verlauf der Hydrolyse der Proteine durch starke SS. zu gewinnen, haben die Vff. auf *Diglycylglycin* und *Pentaglycylglycin rauchende HCl* einwirken lassen. Im Laufe einiger Tage wurden beide gespalten und gaben große Mengen von Glykokoll und Glycylglycin. Ob aus dem Hexapeptid vorübergehend Tripeptid gebildet wurde, bedarf noch der Unters.

Experimenteller Teil. *β-Naphthalinsulfoglycyl-d-alanin*, $C_{15}H_{16}O_5N_2S$; feine Nädelchen und glänzende Blättchen (aus h. W.), F. 155° (korr.). — *l-Leucyl-d-alanin-anhydrid*, $C_9H_{16}O_2N_2$; das Prod. aus Elastin wird bei wiederholtem Abdampfen der wss. Lsg. oder rascher noch beim Kochen mit Chinolin oder bei der Sublimation schwerer l.; das Sublimat bildet lange Nadeln. — Der Körper, der eine Kombination von Glycin und Valin vorstellt, läßt sich destillieren und erstarrt dann krystallinisch. Die Krystalle schm. zwischen 245 und 250°; beim Umlösen der Krystalle aus Essigester oder anderen Lösungsmitteln entstehen immer wieder die amorphen, gequollenen Massen wie bei der ursprünglichen Abscheidung aus Essigester. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1907**. 574—90. [20/6.*].)

BLOCH.

L. Morochowetz, *Verhalten des Globulins zu den Salzen. Salzglobulin.* Bezüglich des Inhaltes muß auf das Original verwiesen werden. (Le Physiologiste Russe **4**. 231—70. 8/6. Moskau. Physiolog. Inst. d. K. Univ. Sep. v. Vf.) RONA.

Physiologische Chemie.

C. Gerber, *Das Lab der Cruciferen* Vf. hat in vielen Pflanzensäften die Eigenschaft, Milch zu koagulieren, nachgewiesen und speziell die *Wirkung des Cruciferensaftes*, die bei wilden Arten u. Kulturpflanzen die gleiche ist, untersucht. Das *Lab des Waids* (Isatis) bleibt bei 4-stündigem Erwärmen auf 83° noch aktiv u. besitzt das Temperaturoptimum seiner Koagulationskraft bei etwa 85°; es bringt gekochte Milch schneller zur Gerinnung, als rohe. Die Gerinnungsgeschwindigkeit

Temperatur: 64°.

Erhitzungsdauer	Koagulationsgeschwindigkeit
0 Min.	32 Min. 45 Sek.
10 „	30 „ 20 „
20 „	30 „ 15 „
30 „	29 „
60 „	29 „
Gekochte Milch	3 „ 30 „

Temperatur: 75°.

Erhitzungsdauer	Koagulationsgeschwindigkeit
0 Min.	31 Min. 45 Sek.
15 „	24 „ 20 „
30 „	13 „ 30 „
45 Min.	9 Min. 20 Sek.
60 „	6 „ 30 „
Gekochte Milch	3 „ 30 „

Temperatur: 85°.

Erhitzungsdauer	Koagulationsgeschwindigkeit
0 Min.	32 Min. 0 Sek.
1 „	19 „
3 „	7 „
5 „	3 „ 30 „
Gekochte Milch	3 „ 15 „

der rohen Milch ändert sich bis 65° nicht; von 65—75° wächst sie sehr schnell bis zu einem Grenzwert, der unterhalb des Wertes für gekochte Milch liegt. Die Gerinnungsgeschwindigkeit der letzteren wird langsam unterhalb, schnell oberhalb

80° erreicht. Vf. weist darauf hin, daß in der Milch außer dem Casein, einem Diprotein aus der Gruppe der Paranucleoalbumine, das bei 67—75° koagulierende Lactoglobulin und das bei 75—77° koagulierende Lactoalbumin ist. Besteht das Casein aus einem Molekül Paranucleinsäure und zwei Albuminmolekülen, u. zwar einem Lactoglobulin- und einem Lactoalbuminmolekül, so kann bei einer durch Erhitzung auf 65—75° hervorgerufenen Koagulation des Lactoglobulins eine teilweise Spaltung des Caseins veranlaßt werden, welche die Empfindlichkeit der rohen Milch vergrößert; bei 75—77° koaguliert das Lactoalbumin, und so schwindet der letzte Widerstand gegen das Lab des Waidsaftes. Einige, bei verschiedenen Temperaturen erhaltene Werte sind die obigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 92—94. [1/7.*].) LÖB.

E. Drabble und M. Nierenstein, *Bastardblauholz von Jamaika.* Der als Hämatoxylon Campechianum L. bekannte Baum kommt in verschiedenen Arten vor, die sich voneinander hinsichtlich der Farbe ihres Holzes und der Höhe ihres Gehalts an Farbstoff unterscheiden. Neben der bei weitem am meisten auftretenden und echter oder roter „Logwood" genannten Art, kommt eine solche mit tief blauem Holze vor, das in zerschnittenem Zustande allmählich eine bronzene Färbung annimmt; andere Arten besitzen schokoladenfarbiges, blaßrotes, gelbes u. weißes Holz und liefern wenig oder gar keinen Farbsoff. Diese Arten werden Bastardblauholz genannt.

Die den Vff. vorliegende Probe Bastardblauholz stimmt im anatomischen Bau mit dem des echten Blauholzes nahe überein, nur ist das Gefüge des Holzes der ersteren Art etwas loser als das der letzteren, was auch in dessen etwas geringerer D. (= 1,01) zum Ausdruck kommt. Es hat sich nun früher gezeigt, daß das Bastardblauholz wahrscheinlich Tannin enthält. Ein Vers., der mit Sägespänen des Kernholzes angestellt wurde, ergab in der Tat einen Gehalt daran von 6,34%, neben Wasser: 9,72% — organischen Nichtgerbstoffen: 2,80% — unorganischen Nichtgerbstoffen: 1,70% — unl. in W.: 79,44%; ein Extrakt gab bei seiner qualitativen Unters. mit Gelatine: Nd. — $FeCl_3$: blaugrüne Färbung — Bromwasser: keinen Nd. — Formaldehyd und HCl: Nd. Mit A. entstand kein Nd., was Abwesenheit von Phlobaphenen anzeigt. Das Holz gibt eine auffallend rote Färbung mit Phloroglucin; da sich Vanillin und Citral darin nicht nachweisen ließen, ist diese Rk. wohl der Ggw. des Hadromals zuzuschreiben. Infolge seines Gehalts an Tannin, der dem des Eichenholzes (5—8%) u. der Kastanie (7—8%) nahe kommt, dürfte dem Bastardblauholz wohl ein Handelswert als Gerbstoff lieferndes Material zukommen, zumal sich das Fehlen der Phlobaphene für ein solches als vorteilhaft für gewisse Zwecke erweist. (Collegium **1907**. 211—13. 8/6.) RÜHLE.

A. R. Chiapella, *Boletus Bellini, Inzenga.* Vf. gibt zunächst eine botanische Beschreibung dieses Pilzes nach INZENGA (Funghi siciliani, Palermo 1879) u. teilt dann Analysen italienischer Pilze der Art Boletus Bellini mit. Danach ergab sich die mittlere Zus. des Pilzes:

Mittel aus 6 Analysen	H_2O	N-Substanz	Ätherextrakt	Glucose	N-freie Extraktstoffe u. Cellulose	Asche
Lufttrockene Probe .	14,04	16,62	5,03	5,85	51,39	7,07
Frische Probe . . .	91,76	1,35	0,41	0,49	5,34	0,65

In der bei 50—60° getrockneten Substanz wurden 19,35% N-Substanz und 59,74% N freie Extraktstoffe und Cellulose ermittelt; der N-Gehalt der Trockensubstanz betrug 3,09%. Bei einem Vergleich der für diesen Boletuspilz gefundenen Zahlen mit denen anderer Boletusarten ergab sich die Zugehörigkeit des Boletus

Bellini zu der Gruppe von Boletus granulatus, bovinus, elegans und luteus; ebenso wie diese Boletusarten unterscheidet sich auch Boletus Bellini von dem für sich stehenden B. edulis durch seinen verhältnismäßig geringen Gehalt an Stickstoffsubstanz, da letzterer nach KÖNIG im Mittel in frischem Zustande 5,39% N-Substanz aufweist. (Boll. Chim. Farm. **46**. 422—29. Juni. [Jan.] Florenz. K. Inst.) ROTH-Cöthen.

C. Fleig, *Die künstlichen salzreichen Sera als dem Leben angepaßte Mittel. Ihre Wirkung auf die Blutströmung.* Vf. hat gefunden, daß künstliche Sera, welche die anorganischen und teilweise die organischen Elemente in der im Blutplasma vorhandenen Menge enthalten, in ihrer Wirkung der physiologischen Kochsalzlsg. weit überlegen sind. Er löst 6,5 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,2 g $CaCl_2$, 0,3 $MgSO_4$, 1 g $NaHCO_3$, 1 g glycerinphosphorsaures Na, 1 g Glucose in 1000 ccm W. und sättigt die Lsg. mit O. In diesem Serum halten isolierte Organe längere Zeit ihre Lebenswirkungen und Reizerscheinungen; ebenso verhalten sich Spermatozoen und rote Blutkörperchen. Die künstlichen Sera können in großen Mengen (bis 800 ccm beim Menschen) ohne Nachteil injiziert werden. Ein bei nachfolgender Injektion von Kochsalzlsg. tödlicher Blutverlust ist bei Verwendung des künstlichen Serums anstatt der NaCl-Lsg. nicht mehr tödlich. Der Blutdruck steigt schnell zur normalen Höhe, und in kurzer Zeit erneuert sich das Blut, wodurch akute Anämie vermieden wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 96—99. [1/7*.].) LÖB.

Wm. Ovid Moor, *Über eine wesentliche Ursache der Acidität des normalen Harnes.* Der absol.-alkoh. Auszug des (bei ca. 40°) vollkommen eingedampften normalen Harnes enthält einen gegen blaues Lackmus neutral reagierenden, nach Hinzufügung von W. stark sauer reagierenden Körper. Im Durchschnitte sind 300 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge nötig, um die aus dem 24-stdg. Harn mittels A. extrahierte und durch Addition von W. in eine S. verwandelte Substanz zu neutralisieren, diese muß daher eine der wesentlichsten Ursachen der Harnacidität sein. Bisher konnte sie mit keinem der bekannten Harnbestandteile identifiziert werden. (Ztschr. f. Biologie **49**. 562—70. Juli. St. Petersburg.) RONA.

Hugo Kühl, *Die alkalische Gärung des Harnes.* Vf. züchtete aus alkalisch gärendem Harn Kulturen und fand nach mehrfacher Überimpfung zur Zeit der höchsten Harnalkalität hauptsächlich zwei Bakterienarten, Bacterium ureae Leube und Urobacillus Pasteurii. Die Verfolgung der Alkalitätszunahme während der Gärung lieferte keine Regelmäßigkeiten: bei faulendem Harn erlangen die energischsten Gärungsbazillen schnell die Oberhand, bei mit Erde geimpftem ist die Zunahme gering, bei mit Jauche geimpftem Harn sind mittelstarke Harnvergärer vorherrschend. (Apoth.-Ztg. **22**. 519—20. 22/6.) LÖB.

Gustav Günther, *Über Spermiengifte.* (*Ein Beitrag zur Kenntnis der Protoplasmagifte.*) Wrkg. der SS. auf das Sperma von Tieren (Stier, Hund) ist in großen Verdünnungen (1 : 10000) keine abtötende, sondern nur eine bewegungshemmende und läßt sich durch Alkalien wieder aufheben. Als eigentliche Spermiengifte sind viele Metallsalze anzusehen, die ganze Gruppe der Antiseptica, ferner Substanzen, die ein starkes Reduktionsvermögen besitzen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **118**. 551—71. 12/7. Wien. Tierärztl. Hochschule.) RONA.

F. Landolf, *Ergebnisse neuerer Forschungen über Milchserum.* Die Verss. des Vfs. (Einzelheiten s. Original) sprechen dafür, daß die Lactose in der Milch nicht im freien Zustande, sondern vergesellschaftet mit N-haltigen und mit nicht N-haltigen Substanzen vorhanden ist; letztere verhalten sich gegen polarisiertes Licht, gegen

FEHLINGsche Lsg., gegen Hefe sehr verschieden. (Biochem. Ztschr. **4.** 172—95. 6/6. [10/3.] La Plata bei Buenos-Aires. Univ.-Lab.) RONA.

Ernst J. Lesser, *Zur Kenntnis der Katalase II.* (Vgl. Ztschr. f. Biologie **48.** 1; C. **1906.** II. 443.) Vergleichende quantitative Bestimmungen der *Katalase*menge im Blute und in den Geweben verschiedener Tierarten ergaben (cf. Tabelle im Original), daß Blut und Leber niemals gleiche Mengen von Katalase enthalten. Je mehr Katalase im Blute enthalten ist, desto weniger findet sich in der Leber (Ringelnatter) und umgekehrt (Taube, Hund, Frosch, Meerschweinchen). Im allgemeinen findet ein Sinken der Katalasemenge mit dem O-Verbrauch statt, so daß der O-Bedarf sicher einen Einfluß auf den Katalasegehalt des Organismus hat, er bildet aber nicht den einzigen Faktor, der die Katalaseproduktion beherrscht. Die Beobachtungen des Vfs. führen zu dem Schluß, daß die Katalase im Zusammenhang mit der biochemischen Oxydation steht, hingegen ihr eine „entgiftende" Funktion, indem sie das H_2O_2 in der Zelle zerstören soll, nicht zugeschrieben werden kann. — Ferner hat Vf. untersucht, ob bei der Zerlegung des H_2O_2 durch die Katalase J aus KJ ausgeschieden wird, indem er Blut oder Leberkatalase bei Ggw. von KJ auf H_2O_2 wirken ließ und das ausgeschiedene J titrimetrisch mit Thiosulfat bestimmte, und zwar mit rein negativem Ergebnis. Die Annahme, daß die Katalase im Organismus auf Superoxyd wirkt und dabei O aktiviert, wird durch den Vers. nicht gestützt. (Ztschr. f. Biologie **49.** 575—83. Halle a/S. Physiol. Inst.) RONA.

Ernst J. Lesser, *Über die Guajacreaktion des Blutes.* Defibriniertes Pferdeblut verliert auch nach halbstündigem Kochen die Fähigkeit nicht, bei Ggw. von H_2O_2 die Guajactinktur zu bläuen: die Rk. ist keine fermentative. Krystallisiertes Oxyhämoglobin (Pferd) eine Stunde auf dem Wasserbad trocken erhitzt, in H_2O_2 gel., gab die Rk. Auch nach Spaltung des Hämoglobins in das Globin und den eisenhaltigen Farbstoff wird die Rk. gegeben. Hämatin, wie Hämin gaben die Rk. nach Aufschwemmung in W.; Methämoglobin gab sie erst nach Zufügung von H_2O_2. Dagegen gaben weder Kaninchengalle, noch Bilirubin und Biliverdin noch Rohchlorophyll in alkoh. Lsg. die Guajac-H_2O_2-Rk. Demnach dürfte im Eisengehalt des Blutfarbstoffs die Ursache der Guajacrk. im Blute liegen. — Das hämoglobinfreie, hämocyaninhaltige Blut des Hummers u. des Flußkrebses gaben allerdings auch nach dem Aufkochen die Guajac-H_2O_2-Rk.; nach DOHRN enthält aber die Blutasche des Krebses merkliche Mengen von Eisenoxyd (1,99 %). (Ztschr. f. Biologie **49.** 571—74. Halle a/S. Physiol. Inst.) RONA.

W. Caspari u. H. Winternitz, *Ist der Übergang von Nahrungsfett in die Milch durch die Winternitzsche Jodfütterung nachweisbar?* Vff. zeigen durch neuere Unterss., daß die Annahme von GOGITIDSE (Ztschr. f. Biologie **47.** 485; C. **1906.** I. 1367), daß das verfütterte Jodfett bei seiner Oxydation Jod abspalte, um es an andere Fettverbb. im Körper, speziell an das Milchfett anzulagern, durchaus hinfällig ist, sonst müßte es möglich sein, irgendwo unter diesen Verhältnissen Jodfett nachzuweisen, was nicht der Fall ist. — Ferner zeigte es sich, daß das in der Milch bei Verfütterung mit Jodchlorfett übergehende Fett, ein Jodchlorfett ist, wodurch der strikte Nachweis des Überganges verfütterter Fette in die Milch erbracht ist. (Ztschr. f. Biologie **49.** 558—61. Berlin-Halle.) RONA.

Wilhelm Roehl, *Über den Eiweißumsatz bei der Verdauungsarbeit.* Vf. nahm im Selbstvers. 7 Tage lang eine fast N-freie, das Calorienbedürfnis des Körpers deckende Nahrung dreimal im Tage zu sich und bestimmte den N-Gehalt des kurz

nach der Nahrungsaufnahme entleerten Urins. Ein Einfluß der Nahrungsaufnahme auf die N-Ausscheidung konnte nicht gefunden werden: bei der Verdauungsarbeit tritt keine Steigerung der N-Ausscheidung im Urin ein (vgl. O. COHNHEIM, Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 9; C. **1905**. II. 1545). Ferner folgt aus dem Vers., daß der nach eiweißhaltiger Nahrung im Urin mehr erscheinende N aus der Nahrung stammt. — Bei N-freier Ernährung sinkt beim Menschen die N-Ausscheidung im Urin nach einigen Tagen auf einen ziemlich konstanten Wert (ca. 2,5 g N pro Tag); die Aufnahme von 3 g N pro Tag ist die unterste Grenze zur Erzielung von N-Gleichgewicht. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **118**. 547—50. 12/7. Heidelberg. Univ.-Kinderklinik.) RONA.

R. Rosemann, *Beiträge zur Physiologie der Verdauung.* I. Mitteilung. *Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des durch Scheinfütterung gewonnenen Hundemagensaftes.* Indem bezüglich der zahlreichen in der Arbeit mitgeteilten Daten auf das Original verwiesen werden muß, seien hier nur die folgenden Befunde wiedergegeben. Die Menge des secernierten Magensaftes, der durch Scheinfütterung gewonnen wurde, schwankte in den einzelnen Verss. sehr stark; so variierte die absolute Menge des Magensaftes von 300 ccm bis 917 und die durchschnittliche stündliche Produktion von 92 ccm bis 270. Die größeren Saftmengen werden vorwiegend bei höherem Körpergewicht beobachtet. Der Verlauf der Absonderung während des einzelnen Vers. ist sehr regelmäßig; die in der Zeiteinheit abgesonderte Magensaftmenge erreicht verhältnismäßig schnell (im Verlauf der ersten halben Stunde) ihren Höhepunkt und sinkt dann allmählich ab. Der vollkommen reine Magensaft ist farblos, schwach opalescent, dreht infolge seines Gehaltes an eiweißartigen Substanzen schwach nach links. $[\alpha]_D$ auf die organische Substanz bezogen, betrug in 3 Fällen 40,0, 36,3, 38,8°. — D. = 1,002—1,004. Die Werte der Gefrierpunktserniedrigung des Magensaftes (Δ = 0,490—0,638) lagen alle in der Nähe der Gefrierpunktserniedrigung des Blutes, es ergibt sich jedoch eine gewisse Unabhängigkeit des ersteren Wertes vom letzteren, indem Δ für den Magensaft bei hoher Sekretionsenergie ebenso merklich über, wie bei geringer Sekretionsenergie unter dem Werte des Blutes liegt. — Der mittlere Wert des Trockenrückstandes betrug in % 0,4277, der der Asche 0,1325, der der organischen Substanz 0,2944. — Aus dem N-Gehalt des Magensaftes (0,03556, bezw. 0,05404% in 2 Fällen) berechnet, wäre der Eiweißgehalt 0,2471, bezw. 0,3755%. Für organische, nicht eiweißartige Stoffe bleiben dann 0,0259, bezw. 0,0585%. Für die molekulare Gesamtkonzentration des Magensaftes spielen nur die Elektrolyte eine wesentliche Rolle. — Milchsäure konnte im Magensaft nie nachgewiesen werden. Die Zus. der Asche ist in einer Tabelle (cf. Original) zusammengestellt. Salzsäure im Mittel 0,5569—0,5657%. — Eine geringe Menge NH_3 (0,00778%) enthält regelmäßig auch der reine Magensaft. — Von den unorganischen Bestandteilen kommen der Menge nach nur HCl, NaCl und KCl wesentlich in Betracht. Der Gesamt-Cl-Gehalt des Magensaftes schwankt in engen Grenzen von 0,54—0,64%, der Magensaft enthält demnach erheblich mehr Cl als das Blutserum. — Die absolute Menge des in einem bestimmten Zeitraum abgesonderten Gesamt-Cl hängt nur von der Menge des Magensaftes ab und weist dieselben Schwankungen wie diese auf. Das Cl der Asche ist im wesentlichen an K und Na gebunden, und zwar enthält der Magensaft mehr K als Na. Es verhielt sich in 2 Fällen K : Na wie 1 : 0,81, bezw. 1 : 0,46. Außer K und Na kommen noch sehr geringe Mengen von Ca, Mg u. Fe im Magensafte vor. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **118**. 467—524. 12/7. Münster i. W. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

F. De Filippi, *Der Kohlehydratstoffwechsel bei Hunden, die mit Ecks Fistel,*

nach der Pawlowschen Methode (direkte Einführung des Pfortablutes in die Vena cava mit Unterbindung der Pfortader) operiert wurden. I. Mitteilung. *Untersuchung über die alimentäre Glucosurie.* Die nach der im Titel angeführten Weise operierten Hunde unterscheiden sich in der Art, die Stärke auszunutzen, nicht von den normalen. Hingegen zeigen sie eine herabsetzte Toleranz für die reinen eingeführten, in W. gelösten Zuckerarten und für die mit Milch genossene Lactose; der Unterschied ist jedoch nur rein quantitativ. Nur der Lävulose gegenüber scheinen diese Hunde eine im absoluten Sinne zugenommene Intoleranz zu zeigen. (Näheres cf. Original.) (Ztschr. f. Biologie **49**. 511—57. Rom. Inst. f. allg. Pathol. an der Kgl. Univ.) RONA.

Hermann Fühner, *Über organische Ionenwirkung, speziell des Guanidins.* Die stärksten organischen Basen, die quaternären Ammoniumhydroxyde, besitzen Leitfähigkeiten, die denjenigen von Kali und Natron sehr nahestehen. Das Guanidin schließt sich als gleich starke Base an. In ihren Lsgg. sind diese Prodd. elektrolytisch dissoziiert. Ihre pharmakologische Wrkg. in verd. Lsg. muß deshalb ebenso als Ionenwrkg. aufgefaßt werden, wie die der Alkalisalze. Curare- und Muscarinwrkg. der quaternären Ammoniumverbb. u. die Guanidinwrkg. sind als Wrkg. einwertiger organischer Kationen zu betrachten. Analog wie die Alkalisalze wird auch Guanidin von Calciumchlorid in seiner Wrkg. beeinflußt, das Gleiche gilt vom Muscarin. Bei Fröschen zeigen große Guanidindosen Curarewrkg. (Zentralblatt f. Physiol. **20**. 838—39. 9/3. Würzburg. Pharmak. Inst.) ABDERHALDEN.

Jean Gautrelet u. Henry Gravellat, *Über die physiologische Wirkung einiger Farbstoffe und ihre Ausscheidung im Urin.* Anilinfarbstoffe und natürliche Farbstoffe lassen sich in physiologisch wirksame und unwirksame teilen. Zu ersteren gehören Methylenblau, Methylviolett, Eosin, zu letzteren Malachitgrün und pflanzliche Stoffe, wie Indigocarmin, Hämatoxylin, Krapprot. Der physiologische Einfluß zeigt sich in der Hemmung des Stoffwechsels innerhalb der Gewebe (beträchtliche Abnahme des Gesamtstickstoffes), in der Herabsetzung der secernierenden Tätigkeit der Nieren und einer Verminderung der Funktionen der Leber. Einige der untersuchten Farbstoffe treten unverändert im Urin auf (Methylenblau, Eosin, Neutralrot, Fuchsin), andere, wie Malachitgrün, gehen nicht in den Urin über. Methylenblau und Hämatoxylin treten auch in der Form der Leukoverbb., als Folge einer einfachen Reduktion im Gewebe, im Urin auf. Gepaarte Schwefelsäuren finden sich nach Injektion oder Einnahme von Farbstoffen, die nicht in den Urin übergehen, bei Menschen u. Tieren regelmäßig. Fortnahme der Leber bewirkt den Übergang vorher nicht durchgängiger Farbstoffe in den Urin; die Leber wirkt also auf diese Stoffe stark umwandelnd oder erzeugt gepaarte Sulfosäuren. Die physiologisch wirksamen Stoffe sind viel giftiger, als die unwirksamen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1467—68. [24/6*.].) LÖB.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Oscar Loew, *Bemerkung über Eiweißbildung in niederen Pilzen.* Vf. weist darauf hin, daß er aus seinen Studien über Ernährung von Bakterien schon vor langer Zeit dieselben Schlüsse wie F. EHRLICH aus seinen Arbeiten (vergl. Ber. Dtsch. Chem Ges. **40**. 1045; C. **1907**. I. 1637) über die Eiweißbildung in den Hefezellen gezogen hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2871. 22/6. [10/6.].) RONA.

J. F. A. Pool, *Beitrag zur Kenntnis der durch Beijerinck und Goslings ent-*

deckten Gärungssarcine. BEIJERINCK und GOSLINGS (Verhand. Kon. Acad. van Wetenschappen te Amsterdam 1905; Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **11.** 199) haben eine starke Gärung beobachtet, wenn sie Malzextrakt oder Fleischbouillon, die 3—10 % Glucose enthielten, mit so viel Phosphorsäure versetzten, daß zur Neutralisation von 100 ccm 8 ccm n. Lauge notwendig waren, und nach Infektion mit Gartenboden in einen Thermostaten von 37° brachten. Vf. stellt sich nach der Aufschichtungsmethode von BEIJERINCK oder der elektiven Kulturmethode von WINOGRADSKY eine Reinkultur her. Es zeigt sich unter anderem auffallender Weise, daß am Anfang der Kultur eine geringe Durchlüftung von Vorteil ist, während eine Entw. der Sarcine in geschlossenen Flaschen nur bei völligem Ausschluß des O zu erzielen ist, ja die Ggw. von Sauerstoff die Sarcine sogar töten kann. Daß die Sarcine auch in den oberflächlichen Schichten des Bodens vorkommt, trotz des leichten Luftzutrittes, erklärt sich wohl aus der gleichzeitigen Ggw. anderer Bakterien.

In einfacher Weise lassen sich Sarcinereinkulturen gewinnen, wenn man die Gärungsflüssigkeit vor dem Zusatz von Gartenboden mit Kaliumbitartrat aufkocht. Dabei ist aber darauf zu achten, daß die Temperatur von Gartenboden u. Gärungsflüssigkeit schon vor der Vereinigung 37° beträgt, weil sonst leicht die Milch- und Buttersäurefermente die Oberhand gewinnen. Gegen Milchsäure, H_2SO_4 und HCl ist die Sarcine beständig, sehr empfindlich aber ist sie gegen HNO_3 u. Essigsäure, auch gegen NaCl und Kaliumbioxalat. Als Stickstoffquelle für den Abbau der Bakterienkörper scheint allein Pepton dienen zu können. Außer Glucose lassen sich noch d-Galaktose, Lävulose, Maltose, Saccharose, Melibiose und Raffinose, die beiden letzten nur schwach vergären. Unzersetzt blieben d-Mannose, Lactose, Erythrit, Dulcit, Mannit, Sorbit, Amylum, Dextrin, Glykogen u. Inulin. Von Enzymen ließ sich durch die auxanographische Methode nur Invertase als Prod. der Sarcine nachweisen. Die neutrale Kulturflüssigkeit wird sauer und liefert auch ein sauer reagierendes Destillat, das eine neutrale $AgNO_3$-Lsg. reduziert. Die B. der Säure scheint unabhängig von der Menge Glucose, während das Volumen der Gärungsgase mit der Menge Zucker zunimmt. Aus 65 ccm Malzextrakt, der 10 % Zucker enthält, werden in 4 Tagen insgesamt 405 ccm Gas entwickelt, das zu 75 % aus CO_2, zu 25 % aus H_2 besteht. Die Art der gebildeten S. ist unbekannt.

U. Mk. zeigt sich, daß je 512 Sarcineeinzelzellen zu einem Gebilde vereinigt sind, das aber oft in 8 Tle. zu je 64 Zellen oder 64 Tle. zu je 8 Zellen oder auch noch weiter zerfallen ist. Chlorzinkjod liefert eine Farbrk. erst nach 24-stdg. Behandlung des Präparates mit 32 %ig. HNO_3 oder nach 3—4-stdg. Behandlung mit 5 %ig. KOH bei Zimmertemperatur. Im ersten Fall wird die M. violett, im zweiten Fall blau. Ein mit destilliertem W. gut ausgewaschenes Präparat löst sich in Kupferoxydammoniak auf, HCl aber verursacht in der Lsg. einen weißen Nd., der ausgewaschen und getrocknet mit Chlorzinkjod blau wird. (Pharmaceutisch Weekblad **44.** 664—72. 8/6. Delft. Mikrobiolog. Lab. der Techn. Hochsch.) LEIMBACH.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Paternò und **M. Cingolani**, *Neues Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser.* Vff. verwenden zur Sterilisierung von W. das in der Chirurgie als Desinfektionsmittel bewährte *Tachyol* (*Fluorsilber*). Aus den umfangreichen, in der Arbeit niedergelegten Unterss. geht hervor, daß der Zusatz von Tachyol zu Trinkwasser in 1 : 500000 noch ein Trübung des Wassers bedingt, aber in spätestens 24 Stunden ist das W. wieder klar. Schon 1 : 100 Lsgg. von Tachyol besitzen keine kaustischen u. reizenden Wirkungen mehr. Der styptische Geschmack ver-

dünnter Tachyollsgg. ist im Trinkwasser bei 1 : 100000 schon kaum mehr zu merken. Tiere trinken mit Tachyol behandeltes W., selbst wenn es noch trübe und verhältnismäßig reich an Tachyol ist, ohne jedes Zaudern. Durch mit Tachyol (1 : 500000) desinfiziertes W. werden 1,7 mg Ag pro l W. in den Organismus eingeführt, darin aber ein großer Teil als AgCl gefällt, und da das gleichzeitig dem Organismus einverleibte Fluor ein notwendiger Bestandteil desselben ist, so ist das mit Tachyol desinfizierte W. auch bei längerem Gebrauch als durchaus unschädlich zu bezeichnen. Bei Behandlung von W. mit Tachyol 1 : 500000 oder höchstens 400000 erhielten Vff. weit bessere Resultate als bei Anwendung von Cl, Br oder O_3; alle Keime waren zerstört bis auf den an sich ganz unschädlichen Bacillus subtilis, der nur geschwächt wurde, und auf andere bei der Infektion durch Trinkwasser nicht weiter in Betracht kommende Formen. Ohne weitere App. braucht man das betreffende Trinkwasser nur mit einem Tropfen der titrierten Tachyollsg. zu behandeln, um in $^1/_2$—1 Stunde auf sehr billigem Wege ein steriles, lange haltbares Trinkwasser zu haben. Vff. zeigen noch in weiteren Unterss., daß HF ein weit größeres baktericides Vermögen besitzt als HNO_3 und ebenso AgF, auch bei einer Verdünnung von 1 : 200000 u. 1 : 400000, dem $AgNO_3$ überlegen ist. Auch trübt sich ein mit $AgNO_3$ sterilisiertes W. an der Luft nach einigen Tagen, während ein mit AgF behandeltes W. steril bleibt, z. B. es noch nach 72 Tagen war. Das von den Vff. bereits Dezember 1903 vorgeschlagene Tachyolverf. hat auch nach den Unterss. von BIANCOTTI, PALADINO-BLANDINI, FOÀ BONJEAN, CORSINI u. a. bei Trinkwasser sich durchaus bewährt. Natürlich wird man bei Trinkwasser, das sehr reich an Salzen oder organischen Substanzen ist, eine höhere Konzentration etwa 1 : 200000 zweckmäßig anwenden müssen. Vff. verweisen noch auf die klinischen Erfahrungen mit Tachyol, doch muß in bezug hierauf, wie auf alle Einzelheiten auf die Originalarbeit selbst verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 313—67. 6/5.) ROTH-Cöthen.

E. **Kohn-Abrest**, *Einwirkung von Aluminium auf Rum und Handelsalkohole.* Vf. teilt Ergebnisse von Verss. mit, die nachweisen, daß Aluminiumblech durch schwach saure, alkoh. Fl., z. B. Rum oder Kognak, stark angegriffen wird. Das Aluminium oxydiert sich langsam in der alkoh. Fl. unter B. eines Acetats. Letzteres bildet mit den tannin- oder pektinhaltigen Farbstoffen Ndd. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1395—1401. April.) BRAHM.

A. E. **Vinson**, *Honigessig.* Das bisher in Arizona übliche Verf., Honigessig darzustellen, ist nicht rationell, u. es entziehen sich zuweilen große Mengen Zucker der Vergärung; so enthielt Honigessig:

	% Essigsäure	% unvergorene Stoffe	% Asche
Nr. 1 . . .	2,11	0,87	0,29
Nr. 2 . . .	4,24	22,81	0,39
Nr. 3 . . .	3,81	6,58	0,44.

Aus dem Grunde gibt Vf. eine Anleitung, wie die Darst. von Honigessig sachgemäß auszuführen ist. Zu dem Zwecke wird der Honig derart mit W. verdünnt, daß die Lsg. eine D. von 1,048—1,061, entsprechend einem Zuckergehalte von 12 bis 15%, erlangt; dann werden NH_4Cl und Kaliumphosphat zugesetzt u. zunächst die alkoh. Gärung durch Hefezusatz eingeleitet. Nach Beendigung derselben wird durch Hinzufügen von, etwas Essigmutter enthaltendem Honigessig in der alkoh. Fl. die Essiggärung hervorgerufen und unter Beobachtung der hierfür erprobten Vorsichtsmaßregeln zu Ende geführt. (Timely Hints for Farmers. Nr. 60. Landwirtschaftl. Vers.-Stat. d. Univ. Arizona; Dtsch. Essigind. **11**. 216—17. 28/6. 223—25. 5/7.) RÜHLE.

J. Hockauf, *Über Safranverfälschungen.* Als Ergänzung der Mitteilungen von NESTLER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **6.** 1031 u. **9.** 337; C. **1904.** I. 203 u. **1905.** I. 1269) berichtet Vf. über verschiedene, mit Zucker beschwerte Proben Safran. Bei der Sinnenprüfung zeigten diese Proben nichts Auffallendes; sie erwiesen sich aber u. Mk. als mit Krystallen und Aggregaten solcher sowohl auf ihrer flachen Seite, wie auf ihrem Rande, zum Teil über und über, bedeckt. Während von normalem Safran etwa 500 Narben auf 1 g gehen, wurden bei 3 Proben verdächtigen Safrans nur je 318, 376 und 400 Narben auf 1 g gezählt. Diese Krystalle gaben durchweg die bekannten Rkk. auf Zucker, und der Gehalt dreier Proben an solchem — nach der Inversion bestimmt — ergab sich zu 36,05, 23,14 und 34,99 %. Da nach den in der Literatur angeführten Zahlen der Gehalt reinen Safrans an Zucker zwischen 14—15,3 % schwankt, und Vf. bei eigenen Unterss. hierfür auch nur Werte bis höchstens 16,95 % fand, so ist anzunehmen, daß es sich in den vorliegenden Proben nicht um Ausblühungen von im Safran vorhandenem Zucker handelt, sondern daß hierbei eine Beschwerung des Safrans mit Zucker stattgefunden hat, um dessen Gewicht zu erhöhen. Außerdem war auf allen Narben Weizenstärke in mäßiger Menge nachzuweisen. Weitere Verfälschungen des Safrans bestanden in der Beschwerung mit $BaSO_4$ und mit Borax, sowie in dem Zusatz von Saflor und Ringelblumen; diese waren gefettet und mit einem Teerfarbstoff aufgefärbt und außerdem mit $BaSO_4$ in hohem Maße beschwert. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **45.** 351—53. 15/6. Wien. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Wiegel, *Die Verwitterungserscheinungen des basaltischen Olivins, insbesondere das rote Mineral und einige Verwachsungen von rhombischem und monoklinem Augit.* Das rote Mineral im Basaltolivin erscheint entweder zunächst außen und frißt sich gleichmäßig ein, oder sowohl am Rande wie im Innern (von Erzkörnern aus) oder endlich unter Schonung des äußeren Randes in einer inneren Zone und schreitet von da nach der Krystallmitte vor. Zuerst bilden sich Pflöckchen, die sich immer dichter scharen und der größten Elastizitätsachse parallel liegen (*b*). Die Achsenebene derselben ist gegenüber der des frischen Olivins um 90° gedreht. In einigen Vorkommnissen erscheinen auch Fasern parallel der Achse *c*, so daß ein rechtwinkliges Gitterwerk entsteht. — Außer dieser Zers. kann man noch eine solche in Perlschnüren beobachten, die der Achse der kleinsten Elastizität (also *a*) parallel laufen. — Zum Schluß werden einige Abbildungen erläutert, auf denen Enstatit umgeben von einem Schwarm von Olivinkörnern durch Augit umwachsen ist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907.** 372—81. 15/6. Reydt.) HAZARD.

Arthur M. Edwards, *Die sogenannten Infusorienerden und ihre chemische Zusammensetzung.* Vf. stellt eine Reihe von Analysen böhmischer und amerikanischer Diatomeenerden zusammen und zählt deren organischen Inhalt auf, wobei er vielfach die früheren Gattungs- und Artbestst. revidiert. Alle derartigen Erden enthalten Bazillarien, wo dieselben fehlen, liegt es entweder an der Ungeübtheit des Beobachters, oder die betreffende Erde ist in ihrer Genesis verkannt und vielleicht vulkanischen Ursprungs. Neue Analysen werden nicht angeführt. (Chem. News **95.** 241—43. 24/5.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Petrographische Zusammensetzung des Vesuv-Somma-Massivs.* Die Laven des Vesuvs und die Gänge, sowie Ströme der Somma sind sämtlich Leucit-

tephrite, zieht man aber die lichten Auswürflinge mit in Betracht, so erhält man eine viel größere Gesteinsmannigfaltigkeit. Man kann dann mikrolithische u. fein- bis deutlichkörnige Gesteine unterscheiden. Erstere enthalten teils Leucit (Leucitphonolith, Leucittephrit), teils sind sie leucitfrei (Trachyt, Phonolithtrachyt); zu ihnen gehört die zweite Gruppe der Syenitgesteine als Gang- u. Tiefenbildungen [Sanidinite und Monzonite (Sommaite)]. Chemisch herrscht eine große Verwandtschaft zwischen den Phonolithen u. den Sodalithsyeniten, den Sommaiten und den Gangleucittephriten, den Mikrosyeniten, sowie Glimmertrachyten u. den Leucittephriten mit großen Leuciten. Abgesehen von den Phonolithen und den entsprechenden Sanidiniten, die Natrongesteine darstellen, gehören alle übrigen zu den reinen oder natriumführenden Kaligesteinen. Die jetzigen Vesuvlaven und manche Sommagesteine sind reine Kaligesteine, die Mehrzahl der Sommagebilde aber ist auch natronführend, wie im allgemeinen die Trachyte der Phlegräischen Felder u. von Ischia, unterscheidet sich von den letzteren aber durch ihren Reichtum an Feldspatoiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1245—51. [10/6.*].) HAZARD.

L. Duparc u. F. Pearce, *Die basischen Gesteine der Tschissapakette im Nordural.* Vf. beschreiben kurz den aufgefundenen *Tilait* (1.) und *Forellenstein* (2.) und geben folgende Analysen:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverl.
1.	43,67	0,34	15,68	2,89	6,97	Spur	14,93	14,94	0,36	1,12	0,53
2.	38,76	0,11	11,93	5,57	7,01	0,53	6,91	26,03	0,07	0,53	3,86

(C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1288—90. [10/6.*].) HAZARD.

H. Potonié, *Die Entstehung der Steinkohle und verwandter Bildungen einschließlich des Petroleums.* Die Steinkohlen sind ausschließlich Residua höherer Pflanzen und entweder bodenfremd (allochthon) oder bodeneigen (autochthon). Die Zers. der Organismen kann sein: 1. *Verwesung*, wenn nichts Festes zurückbleibt, 2. *Vermoderung*, wenn wegen unzureichenden O-Zutritts ein fester C-haltiger Rückstand bleibt (die zurückbleibenden Humusprodd. sind Moder), 3. *Vertorfung*, wenn Pflanzenreste zunächst modern, die Pflanzendecke auf ihnen aber weiter wächst, so daß die O-Zufuhr immer spärlicher wird, 4. *Fäulnis*, wenn die O-Zufuhr völlig unterbunden wird (LIEBIGs Definition). Vermoderung und Vertorfung führen zur *Inkohlung*, zur B. fester KW-Verbb., bei der kein C entsteht. Bei der *Verkohlung* (Dehydratisierung, etwa durch H_2SO_4, Selbstentzündung, Anbrennen) entsteht C. Bei Tieren, echten Wasserpflanzen (z. B. ölführenden Algen), also bei chemisch abweichendem Ausgangsmaterial findet statt der eigentlichen Inkohlung eine *Bituminierung* (B. H-reicherer Prodd. als die Kohlen) statt. Diese erfolgt in erster Linie in stagnierenden Wässern aus Überbleibseln in W. lebender Organismen und ihrer Exkremente, welche zunächst den *Faulschlamm* (*Sapropel*) liefern. Das Sapropel ist also eine autochthone B., konserviert viele Reste (selbst Chlorophyllkörner) gut und ist das Muttergestein der *Petrolea*, die also sowohl aus Tieren, wie aus Pflanzen entstehen, aber in ihrem Ursprungsmaterial chemisch immerhin von den vertorfenden Prodd. abweichen. Da die Sapropelbildung an Flachküsten und in abflußlosen Gebieten begünstigt wird, erklärt sich das Zusammenvorkommen von Salz und den Petrolea. Aus *Schwarzwässern* (Wässer mit l. Humussäuren) entstehen keine Steinkohlen, ihr Gehalt verwest entweder vollständig oder bildet höchstens den Dopplerit. Wandert Humussäure und wird in der Tiefe wieder abgesetzt, so entsteht der *Humusort.*

Als normaler Vorgang kann folgender gelten: Ein Seebecken füllt sich zunächst mit Sapropel, bis dieses Sumpfpflanzen als Boden benutzen können, dann erfolgt

BIBLIOTEKA GŁ. w Krakowie

Torfbildung und allmählich Verlandung, so entsteht ein Flachmoor. Wächst dies empor, so daß der Torf die Wasserzirkulation nach oben hemmt, so ändert sich die Vegetation, es setzt Hochmoorbildung ein, bei der also eine Isolierschicht vorhanden sein muß. Beimischungen bei der Sapropelsedimentierung führen zur Entstehung von Sapropelkalken, Diatomeenpeliten (Kieselgur) und Sapropeltonen. Älteres festeres Sapropel nennt Vf. *Saprokoll,* das der Steinkohlenformation (z. B. die Cannelkohle) *Sapanthrakon*, echt fossiles ist auch der *Dysodil.* Die eigentliche Steinkohle ist Glanzkohle, auf Sapropelbildungen zurückzuführen ist die Mattkohle. Nach alledem ist die Steinkohle im allgemeinen autochthon (andere Beweise dafür siehe im Original), doch kommt vom W. transportiertes, zu Häcksel zerriebenes Material auch vor (Rieselkohle der rheinischen Braunkohlenbergleute). Die Steinkohlenbecken sind fossile Flachmoore. EHRENBERGs *Biolithe* (aus Organismen entstandene Gesteine) zerfallen nach der Verbrennbarkeit in *Kaustobiolithe* u. *Akaustobiolithe.* Zu ersteren gehören noch die *Liptobiolithe,* welche aus harz-, wachsharz- oder wachshaltigen, also kaum verweslichen Prodd. entstehen und den Steinkohlen fehlen, da in der Carbonzeit den Pflanzen noch das Harz fehlte (weiterer chemischer Unterschied zwischen Stein- und Braunkohlen). Viele Braunkohlenhölzer sind stark bituminös, waren dieselben bei der Inkohlung Verwesungsprozessen ausgesetzt, so entstand der *Pyropissit,* von dem Übergänge zu den Schwel- und Feuerkohlen existieren. Recenter Pyropissit ist der *Denhardtit* (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. Monatsberichte **1905**. 255; C. **1907**. I. 661). (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **17**. 180—223. Juni. [2/5.*] Berlin.) ETZOLD.

P. Poni, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der rumänischen Erdöle.* In allen bisher untersuchten Erdölen sind als ständige Bestandteile aromatische KW-stoffe aufgefunden worden, doch ist es nach den bisher bekannten Tatsachen nicht sicher, ob diese KW-stoffe in dem Erdöle vorgebildet sind oder erst bei der Dest., bezw. der Behandlung mit Reagenzien entstehen. Vf. untersuchte 4 Proben des Petroleums von Câmpina, Distrikt Prahova; die einzelnen Proben entstammten Bohrlöchern von verschiedener Tiefe (386—190 m), die D. schwankte zwischen 0,8605 und 0,8299. Die Öle wurden bei 29—34 mm Druck aus einem Sandbade unter Vermeidung jeder Überhitzung fraktioniert, die einzelnen Fraktionen mit konz. H_2SO_4 behandelt, bis die S. sich nicht mehr braun färbte, mit W. gewaschen, über Na getrocknet und endlich mit einem Gemisch von 1 Teil HNO_3 (D. 1,52) und 2 Tln. H_2SO_4 (D. 1,8) unter sorgfältigster Kühlung mit k. W. 5 Std. lang geschüttelt. Unter diesen Bedingungen fallen nur aromatische KW-stoffe der Nitrierung anheim. Nach beendeter Nitrierung wurden die unangegriffenen KW-stoffe von der S. getrennt, die S. in W. gegossen und die abgeschiedenen Nitroprodd. untersucht.

Aus den Fraktionen 35—45° wurde isoliert: *2.4-Dinitrotoluol* (F. 70—71°); die Fraktionen 45—55° lieferten *4,6-Dinitro-m-xylol* (F. 91—92°) und *2,4,6-Trinitro-m-xylol* (F. 181—182°); die Fraktionen 55—60°: *Trinitromesitylen* (F. 232—232,5°); die Fraktionen 65—70°: *Trinitropseudocumol* (F. 184—185°). — Die nicht angegriffenen KW-stoffe besaßen nach der Behandlung mit dem Nitriergemisch geringere D.; durch Vergleich mit den D.D. der entsprechenden Paraffine u. Naphthene kann man schließen, daß die hinterbliebenen Petroleumkohlenwasserstoffe etwa zu gleichen Teilen aus genannten KW-stoffen bestanden. Die Gewichtsverminderung bei der Nitrierung schwankte im allgemeinen zwischen 20—25%. Ohne Zweifel enthält also das untersuchte Petroleum von vornherein über 20% aromatische KW-stoffe. (Ann. scientif. de l'Univ. de Jassy **4**. 192—202. Juli. [Febr.] Lab. für Mineralchemie d. Univ. Jassy. Sep. v. Vf.) MEISENHEIMER.

Analytische Chemie.

W. Schloesser, *Beiträge zur Prüfung maßanalytischer Meßgeräte.* Während das metrische System den Raum eines kg W. bei 4° als Grundlage nimmt, die Gefäße aber bei beliebigen Temperaturen eicht, legt das MOHRsche System eine beliebige Temperatur, 15 oder $17^1/_2$°, zugrunde und eicht bei dieser Temperatur. Obwohl letzteres für die Maßanalyse ohne Bedeutung ist, wenn man stets Gefäße von der gleichen Normaltemperatur gebraucht, so hat doch die MOHRsche Bezeichnung verwirrend gewirkt, da sie zu der Annahme führte, daß die Größe der Maßeinheit von der Temperatur abhängig ist. — Der *Querschnitt* der Geräte soll kreisförmig sein, neuerdings in den Handel gebrachte Geräte mit annähernd elliptischem Querschnitt bieten keinen Vorteil. Die *Ablesung* soll am tiefsten Punkte des Meniscus geschehen, dessen Erkennung durch geeignete Hilfsmittel wie Blenden, Schellbachstreifen u. dergl. erleichtert wird; da jedoch keines derselben eine vollkommen genaue Ablesung ermöglicht, empfiehlt es sich, zur Vermeidung der Parallaxe die Marke auf mindestens die Hälfte des Rohrumfanges zu führen. Für die *Ermittlung des Rauminhaltes* genügt bei Gefäßen auf Einguß die Festsetzung über die Art der Ablesung, bei Geräten auf Einguß sind außerdem noch genaue Beststt. über die Art der Entleerung und über die Wartezeit erforderlich, wobei besonders die Geschwindigkeit der Entleerung von Wichtigkeit ist. Bei Kolben und Meßgläsern ist eine Wartezeit von $^1/_2$ Minute einzuhalten. Bei Pipetten ist Ausblasen zu verwerfen; die Normaleichungskommission (N.E.K.) setzt neuerdings freien Ablauf und Abstreichen an der Wand ohne Wartezeit fest, weil dadurch eine wenn auch etwas geringere, aber gleichmäßige Genauigkeit erzielt wird, als beim Ablauf an der Wand, bei welchem die mehr oder minder schräge Haltung der Pipette verschiedene Resultate liefert, ebenso wenn der Ablauf auf trockener oder schon benetzter Fläche erfolgt. Auch darf die Auslaufszeit nicht zu kurz sein; sie soll nach den Beststt. der N.E.K. zwischen 12 und 60 Sek. schwanken. Zur Prüfung der Büretten ist Auswägung des Wasserinhaltes einzelner Abschnitte der Bürette erforderlich, eine dabei stattfindende geringe Verdampfung ist unvermeidlich, aber ohne besonderen Einfluß; die Auslaufszeit betrage 25—30 Sek. mit $^1/_2$ Minute Wartezeit. Zahlreiche Versuche sowie Vergleiche mit den Beststt. der ausländischen Eichungskommissionen begleiten die Ausführungen des Vf. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 392—414. Juni-Juli. Charlottenburg.) DITTRICH.

Fig. 10.

C. Becker, *Schwefelbestimmungsapparat.* Der App., Fig. 10, eignet sich besonders für Betriebsanalysen zur Best. des *Schwefels im Eisen* und dort, wo viele S-Beststt. hintereinander auszuführen sind. 200 ccm HCl (D. 1,100), welche der Scheidetrichter zu fassen vermag, genügen, um alles Fe in Lsg. zu bringen und sämtlichen S als H_2S frei zu machen. — Fabrikant: GUSTAV MÜLLER, Ilmenau i. Th. (Chem.-Ztg. **31**. 563. 1/6.) BLOCH.

W. T. Burgess, *Die Bestimmung von Kalk und Magnesia im Wasser durch volumetrische Methoden.* Zur Best. des Kalkes werden 200 ccm des zu prüfenden W. mit 50 ccm Oxalatlsg. (4 g Ammoniumoxalat, 8 g NH_4Cl und 4 ccm NH_3 (D. 0,880) zum l) versetzt, durchgeschüttelt und zum Absetzen beiseite gestellt;

gleichzeitig wird ein Kontrollvers. mit reinem W. angesetzt. Am anderen Morgen werden von der klar überstehenden Fl. 125 ccm sehr vorsichtig mit Hilfe einer eingehend beschriebenen Vorrichtung abgehebert und mit einer Permanganatlsg. von bestimmtem Gehalt (1,128 g im l) unter Zusatz von 5 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 3) zurücktitriert. Aus der Differenz gegenüber dem Kontrollvers. läßt sich der vorhandene Kalk berechnen. Enthält das W. über 30 Teile CaO + MgO in 100000 Tln., so ist es vorher mit destilliertem W. zu verdünnen.

Zur Best. der Magnesia werden 200 ccm des magnesiahaltigen W. mit Methylorangelsg. versetzt und dann so viel $^1/_{10}$-n. S. zulaufen gelassen, bis die Farbe in Hellrot umschlägt. Zur völligen Vertreibung des CO_2 setzt man 0,15 ccm mehr zu, welche später in Abzug zu bringen sind, und kocht 10 Minuten. Nach dem Erkalten wird in einen Kolben von 250 ccm übergespült, 20 ccm $^1/_5$-n. NaOH zugefügt und mit kohlensäurefreiem W. zur Marke aufgefüllt. Das weitere Verf. ist analog der Best. des Kalkes; es wird mit $^1/_{10}$-n. S. zurücktitriert. Die Methode gibt infolge der Löslichkeit des MgO etwas zu niedrige, aber hinreichend genaue Resultate. Beide Verff. eignen sich auch zur Best. von MgO und CaO nebeneinander. (The Analyst **32**. 208—14. Juni. [1/5.*].) MEISENHEIMER.

Friedrich C. G. Müller, *Über die Herstellung acidimetrischer Urmaße im Unterricht.* Eine genaue *Titrierlauge* erhält man, wenn man etwa 12 g metallisches Na, das man vorher umgeschmolzen u. durch Ausgießen auf eine Eisenplatte von seiner Kruste befreit hat, in Petroleum gießt, das bis auf 0,01 g genau gewogene, blanke Na-Sphäroid, an dessen Gewicht man aber noch eine Korrektur von +0,01 g für den Auftrieb anbringen muß, in einer Porzellanschale in eine etwas breitere Schale mit W. stellt u. alles unter einer Glasglocke sich selbst überläßt. In einer Woche ist das Na in NaOH verwandelt u. kann verdünnt werden. Für die Demonstration stört die lange Reaktionsdauer und bedeutend rascher, im Laufe von 45 Minuten läßt sich eine gleichfalls sehr genaue *salzsaure Normallsg.* herstellen. Man entwickelt ein absolut trockenes HCl-Gas aus 150 g grob zerkleinertem, klarem Steinsalz oder 120 g sublimiertem Salmiak mit 150 ccm reiner, konz. H_2SO_4, kontrolliert die Schnelligkeit der Entw. durch eine H_2SO_4-Waschflasche, wartet bis alle Luft verdrängt ist, u. leitet das Gas in die tarierte Absorptionsflasche, bis die Gewichtszunahme von 36,5 g erreicht ist. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 144—47. Mai. Brandenburg a. H.) LEIMBACH.

J. G. C. Vriens, *Maßanalytische Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten.* An Stelle der umständlichen Methoden von SCHLÖSING, ULSCH und VAN DEVENTER (Ztschr. f. physik. Ch. **31**. 55; C. **1900**. I. 265) zur Best. des N in Nitraten und Düngemitteln, welche N nur in Form von Salpeter oder salpetriger S. enthalten, gibt Vf. ein einfaches titrimetrisches Verf. an, welches auf folgendem Prinzip beruht: Ferrosalze lassen sich beim Kochen mit einer hinlänglichen Menge eines Nitrats in stark schwefelsaurer Lsg. vollständig zu Ferrisalz oxydieren; setzt man dann Ferricyankaliumlsg. hinzu, so tritt entweder Braun- oder Blaufärbung ein, je nachdem die Oxydation vollständig war oder nicht. Der Vers. wird mit größeren oder geringeren Mengen Ferrosalzlsg. wiederholt, bis von zwei nur 0,1—0,2 ccm verschiedenen Proben die eine blaugrün, die andere braun wird; Änderungen der Farben, welche erst nach einer halben Minute eintreten, sind nicht zu berücksichtigen. Aus den verbrauchten Mengen Ferrosalz, für welches sich besonders MOHRsches Salz eignet, läßt sich der N-Gehalt der zu untersuchenden Substanz leicht berechnen. Zur Ausführung der Methode erhitzt man einen aliquoten Teil der Lsg. der Substanz, je 10 ccm, in einem 200 ccm-Kölbchen unter Zusatz von 10 ccm starker H_2SO_4 und einer bekannten Menge einer Lsg. von MOHRschem Salz (25 g unter Zusatz von Schwefelsäure in 1 l W. gel.) zwei Minuten auf der freien

Flamme und prüft sodann durch Zusatz von 1 ccm einer 0,1%ig. Ferricyankaliumlsg. Die Resultate werden nicht beeinträchtigt bei Anwesenheit auch von erheblichen Mengen Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat oder Natriumoxalat. Vf. prüfte seine Methode an einer großen Zahl von Beispielen und erhielt sehr gute Resultate. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 414—20. Juni-Juli 1907. [Sept. 1906.] Abedan [O.-K. von Sumatra]. Deli-Versuchsstation.) DITTRICH.

Gunner Jörgensen, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure.* In Ergänzung seiner früheren Arbeit (Ztschr. f. anal. Ch. **45**. 273; C. **1906**. II. 359) gibt Vf. noch Einzelheiten über die Behandlung des Mo-Nd. und über seine unter verschiedenen Bedingungen wechselnde Zus. Trocknet man den Phosphormolybdänsäurend. mit Filter im Porzellantiegel, verkohlt ihn möglichst langsam und glüht ihn über dem Argandbrenner unter öfterem Umrühren mit einem Platindraht, bis keine gelben Teilchen mehr sichtbar sind, und er teilweise wieder hell geworden ist, dann entspricht er der Zus. $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ und läßt sich gut für analytische Zwecke gebrauchen; bei allzu langem Glühen findet eine geringe Gewichtszunahme infolge Wiederoxydation der teilweise reduzierten MoO_3 statt, beim Glühen über dem Bunsenbrenner dagegen eine Gewichtsabnahme infolge Verlustes an MoO_3. — Bei Verss., die Best. der P_2O_5 als Phosphormolybdänsäure genauer als durch Magnesiumammoniumphosphat zu machen, fand Vf., daß die Zus. der Phosphormolybdänsäure unverkennbar variiert je nach der Menge der Phosphorsäure; die Phosphorsäure fällt, wie durch zahlreiche Verss. belegt wird, nach der Größe des Überschusses an Molybdän mit verschiedenen Mengen davon aus, und zwar sowohl mit mehr, als mit weniger als $12MoO_3$ auf $1H_3PO_4$. Eine Steigerung des MoO_3-Gehaltes der Ndd. tritt mit der Länge des Stehens und der Höhe der Temperatur ein, ebenso bei zunehmender Ammoniumnitratkonzentration und bei $FeCl_3$-Zusatz, eine Abnahme dagegen bei Steigerung des HNO_3-Gehaltes und bei Ggw. von HCl; daneben kommen auch andere Faktoren, wie Reinheit der verwendeten Molybdänsäure etc., in Betracht. Für genaue Beststt., wie Analysen von Handelsprodd. (Rohphosphaten, Düngemitteln etc.), ist daher die direkte Best. der H_3PO_4 als Phosphormolybdänsäure nicht brauchbar. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 370—92. Juni-Juli 1907. [Sept. 1906.] Kopenhagen. V. STEINs Lab.) DITTRICH.

A. Lidow, *Über die volumetrische Bestimmung des Wasserstoffs in mineralischen und organischen Substanzen.* (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 357—70. — C. **1907**. II. 181.) DITTRICH.

N. Tarugi, *Über eine neue praktische Methode zur Bestimmung des Kaliums.* Gegenüber PAJETTA (Gaz. chim ital. **36**. II. 150; C. **1906**. II. 1086) bemerkt Vf., daß seine Methode zur Best. von Kalium (Gaz. chim. ital. **34**. I. 324; C. **1904**. II. 366) sich häufig als Vorlesungsversuch bewährt habe. Auch die von PAJETTA selbst mitgeteilten gefundenen Zahlen stimmen untereinander sehr gut überein, ergeben allerdings nur genau die Hälfte der von PAJETTA berechneten Werte. Ferner hat PAJETTA bei seinen Löslichkeitsbeststt. nicht beachtet, daß Persulfat sich fortwährend zers., und daß man keine Persulfatlsg. bereiten kann, die nicht schon etwas S. enthält, deren Menge natürlich mit der Temperatur zunimmt (vgl. Vf. Gaz. chim. ital. **32**. II. 383; C. **1903**. I. 616). Gesättigte Persulfatlsgg. erleiden demzufolge, zumal bei häufigem Schütteln und längerem Stehen bei 30—40° einen so hohen Grad von Dissoziation, daß man, was PAJETTA außer acht gelassen, darauf bei Löslichkeitsbeststt. Rücksicht nehmen muß. Vf. teilt neue Verss. mit, die seine früheren bestätigen, u. zeigt, wie unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen sich die höheren Löslichkeitskoeffizienten von PAJETTA in Übereinstimmung mit den von ihm früher

ermittelten Werten bringen lassen. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 381—85. 6/5. 1907. [19/12. 1906.] Pisa. Chem. pharm. Inst.) ROTH-Cöthen.

F. A. Gooch u. H. D. Newton, *Eine Methode für die Bestimmung des Eisens in Gegenwart von Titan.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 213—16. — C. **1907**. II. 96.) MEUSSER.

A. Fischer, *Notiz zur elektrolytischen Nickelfällung aus Ammoniumoxalatlösung.* Bezugnehmend auf die Verss. von THIEL und WINDELSCHMIDT (S. 379) über periodische Erscheinungen an der Anode während der Elektrolyse von Nickeloxalatlsgg. bemerkt der Vf., daß nach Verss., die seit längerer Zeit im Aachener Laboratorium ausgeführt werden, das Ni aus Oxalatlsg. sich stets kohlehaltig abscheidet. Nach der Auflösung des Ni in Kupferchloridsalmiak hinterbleibt ein Stoff, der 36% C u. 10,5% H enthält. Daher ist die Oxalatmethode zur Best. des Ni nicht zu empfehlen, wohl aber zu dessen Trennung von Chrom u. Aluminium, die bei der Analyse von Nickelstahl notwendig ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 361—62. 28/6. [19/6.] Aachen.) SACKUR.

Herbert Hardy u. Bernard E. Richens, *Notiz über fraktionierte Destillation mit Wasserdampf.* Es wird versucht, Gemische zweier mit Dampf flüchtiger Substanzen durch fraktionierte Dest. mit Wasserdampf zu trennen. Am genauesten werden Gemenge von Limonen und Citral und von Limonen u. Eugenol geprüft; die Resultate sind in 4 Tafeln graphisch wiedergegeben. Es wird unter den verschiedenartigsten Bedingungen gearbeitet, mit langsamem und schnellem Dampfstrom, mit gewöhnlichen Destillierkolben und Siedeaufsätzen, unter gewöhnlichem Druck und im Vakuum. Das Ergebnis ist, daß Dampfdest. unter vermindertem Druck die schnellste, gewöhnliche trockene Dest. die schlechteste Trennung bewirkt, sofern es sich nicht um beträchtlich unter 100° sd. Substanzen handelt. Siedeaufsätze bieten keinen wesentlichen Vorteil; die Geschwindigkeit der Dest. ist von ziemlich geringer Bedeutung, doch gibt in vielen Fällen ein schnelleres Übertreiben das bessere Resultat. Das Verhältnis von W. zu übergegangenem Öl wird durch Verwendung von Siedeaufsätzen verkleinert, desgl. durch Dest. unter vermindertem Druck. In Gemengen von *Limonen* und *Citral*, sowie von *Limonen* und *Eugenol* geht das erstere schneller über; *Limonen* und *Cineol*, welche gleichen Kp., aber verschiedene D. (0,846, bezw. 0,930) haben, lassen sich durch fraktionierte Dampfdest. nur sehr langsam trennen; ersteres destilliert rascher. — In der anschließenden Diskussion weist **Hardy** noch darauf hin, daß die Löslichkeit in W. die Resultate nicht beeinflußt haben kann, da die untersuchten Substanzen darin so gut wie unl. sind. Nach **Richmond** geht unabhängig vom Kp. die in W. schwerer l. Substanz aus zl. verd. wss. Lsg. schneller über. (The Analyst **32**. 197—202. Juni 1907. [5/12. 1906.*].) MEISENHEIMER.

B. Sjollema, *Noch einmal die Feuchtigkeitsbestimmung auf direktem Wege.* Vf. nimmt seine Xylolmethode (S. 184) gegen VAN DER LAAN (l. c.) in Schutz u. hält sie in den meisten Fällen für brauchbar, wenn man nur das zur Unters. stehende Material in analysierbare Form bringt. (Chemisch Weeblad **4**. 385—87. 15/6. [16/6.] Groningen. Rijkslandbouwproefstation.) LEIMBACH.

Emilio Gabutti, *Über eine neue Reaktion des Formaldehyds zum Nachweis desselben.* (Gaz. chim. ital. **37**. I. 511—14. — C. **1907**. II. 98.) ROTH-Cöthen.

S. Goy, *Über eine einfache acidimetrische Bestimmung des Quecksilbercyanids.* Quecksilbercyanidjodkalium, $HgCy_2 \cdot KJ$, wird durch HCl momentan zersetzt unter Abscheidung von HgJ_2, das in überschüssigem KJ sll. ist. Gleichzeitig wird HCN

frei. Methylorange ist in verd. Lsgg. unempfindlich gegen HCN, so daß mit diesem Indicator der HCl-Verbrauch bestimmt werden kann. Man löst 0,25 g des Präparats in etwa 200 ccm W., setzt 2 g KJ und 1 Tropfen 0,2%ig. Methylorangelsg. hinzu. Man titriert mit $^1/_{10}$-n. HCl bis zum ersten Umschlag in Rötlichbraun. Die Umsetzungen sind folgende:

$$HgCy_2 + KJ = HgCy_2 \cdot KJ,$$
$$HgCy_2 \cdot KJ + 2HCl = HgCl_2 + KJ + 2HCN,$$
$$HgCl_2 + 2KJ = HgJ_2 + 2KCl,$$
$$HgJ_2 + 2KJ = HgJ_2 \cdot 2KJ.$$

In ähnlicher Weise ist Quecksilberoxycyanid, $HgO \cdot HgCy_2$, titrierbar. Die Oxydkomponente wird durch direkte Titration mit HCl, die Cyanidkomponente durch eine zweite Titration nach KJ-Zusatz ermittelt. (Apoth.-Ztg. **22**. 532—33. 26/6. Marburg. Pharm.-chem. Inst.) LÖB.

J. Gadamer, *Das Atoxyl beim forensischen Arsennachweis.* Um eine Verwechslung von Atoxyl mit anorganischen Arsenpräparaten zu vermeiden, schlägt Vf. vor, die As-haltige Lsg. in folgender Weise zu prüfen. — 1. Um die Anwesenheit von As überhaupt zu zeigen, werden die Proben nach REINSCH, MARSH, GUTZEIT ausgeführt. Verlaufen diese negativ, so kann auch kein Atoxyl zugegen sein. Bei positivem Ausfall wird 2. ein Teil der Lsg. unverändert, ein Teil nach Oxydation mit $KClO_3$ und HCl a) mit BETTENDORFS Reagens, b) mit H_2S geprüft. Tritt in der unveränderten Lsg. keine, in der oxydierten aber wohl Rk. ein, so ist Atoxyl zugegen, anorganische As-Verbb. fehlen. Treten in beiden Lsgg. Rkk. auf, so *kann* neben anorganischen Verbb. Atoxyl zugegen sein. Es ist dann die unveränderte Lsg. zunächst mit H_2S zu behandeln und im Filtrat nach Atoxyl zu suchen. Schließlich kann man, wenn neben Atoxyl nur As_2O_3 in Frage kommt, letzteres im HCl-Strom abdestillieren und darauf nach Zusatz von $FeCl_2$ zur Reduktion des Arsensäurerestes im Atoxyl auch das in diesem enthaltene As in das Destillat überführen. (Apoth.-Ztg. **22**. 566. 6/7. Breslau. Pharmaz. Inst. der Univ.) LÖB.

L. Pellet, *Mitteilung über die Verwendung eines Tiegels mit einer Schicht Platinmohr bei der Bestimmung der Glucose.* Vf. schlägt vor, den von NEUBAUER mit einer filtrierenden Schicht Platinmohr versehenen Goochtiegel zum Calcinieren des Kupferoxyduls zu verwenden. Die Zeitdauer einer Best. wird herabgesetzt, da nach 9 Minuten eine Best. vollendet ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1392—94. April.) BRAHM.

K. Krapf, *Die Extraktbestimmung in der Gerste.* 25 g Gerstenfeinschrot von 80—85% Mehlgehalt und 25 g 10—15 Minuten lang verzuckertes Malzfeinschrot werden mit 300 ccm W. kalt eingemaischt und 12—15 Stunden kühl aufbewahrt. Am anderen Morgen erwärmt man zuerst einige Zeit auf 45° u. verzuckert schließlich $^1/_2$ Stunde bei 70°. Der klar abgesetzten Maische werden nun mit der Pipette 40—50 ccm Fl. entnommen, die Maische selbst 15 Minuten gekocht, wieder auf 60° gekühlt und zur Nachverzuckerung $^1/_2$ Stunde mit der vorher entnommenen Probe auf 75° erhalten. Die Extraktmenge wird nach Best. der D. der auf 450 ccm aufgefüllten Fl. in % BALLING ermittelt. Das mitverarbeitete Malz ist vorher in gleicher Weise auf Extraktgehalt zu untersuchen; das Verf. liefert die der Theorie entsprechende Malzausbeute, welche sich etwa 1% höher stellt, als nach anderen Methoden gefunden wird. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **30**. 379—80. 13/7. Chemnitz. Betriebslab. der Akt.-Lagerbierbrauerei zu Schloß-Chemnitz.) MEISENHEIMER.

F. Utz, *Über die Verwendung des Refraktometers zu Harnuntersuchungen.* Da die Harnsalze bezüglich der Refraktion meist additives Verhalten zeigen, so läßt sich, wenn ein Teil der Salze quantitativ bestimmt ist, aus dem Refraktionswert ein Schluß auf die übrigen Substanzen ziehen. Auch läßt sich nach RIEGLER (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 918) nach der Gleichung $S = \frac{N-n}{1000} + 1$ das spezifische Gewicht S aus der Refraktion N des Harns und n des reinen W. berechnen. Vf. prüft diese Beziehung u. findet, wenn keine Farbstoffe im Harn sind, befriedigende Übereinstimmung. Auch lassen sich die festen Bestandteile aus der Formel:

$$\text{Summe der gelösten Körper in 1 ccm} = (N-n)\cdot 0{,}0024$$

angenähert bestimmen, falls Substanzen mit unverhältnismäßig großen Refraktionswerten fehlen. (Pharm. Post **40**. 455—56. 23/6. Würzburg. Chem. Abt. d. hyg.-chem. Unters.-Stat.) LÖB.

Alb. Schmid, *Zur Phenylhydrazinprobe zum Nachweis von Zucker im Harn.* Vf. empfiehlt, einen Tropfen Phenylhydrazin mit 1 ccm Harn und 0,1 ccm Eg. auf einem Uhrglase durchzumischen, auf dem Wasserbade einzudampfen, mit 1 ccm W. anzurühren, bis auf $^1/_3$ ccm wieder einzudampfen und einen Tropfen unter dem Mikroskop zu beobachten. Nochmaliges Eindampfen und späteres Erwärmen des Objektträgers bis zur Blasenbildung macht die Krystallisation bei Spuren von Zucker oder Gg. vieler fester Harnbestandteile deutlicher. (Apoth.-Ztg. **22**. 533. 26/6. Augsburg. Chem. Lab.) LÖB.

F. Angelico und **A. Pitini**, *Toxikologischer Nachweis des giftigen Prinzips von Atractylis gummifera.* II. Mitteilung. Vff. teilen die bereits angedeuteten Tierverss. mit *Kaliumatractylat* (vgl. ANGELICO, Gaz. chim. ital. **36**. II. 636; C. **1907**. I. 283) mit. Zu den Verss. dienten entweder Wurzelabkochungen oder das abgeschiedene giftige Prinzip; die Extraktion aus den betreffenden Organen geschah nach dem OTTOschen Verf. Zum Nachweis des Giftes diente die früher beschriebene Rk., Erhitzen mit H_2SO_4, B. von Valeriansäure, Behandlung mit $KMnO_4$ etc. Nach den Unterss. der Vff. gelingt es nicht, in den alkoh. Extrakten der Organe von mit Kaliumatractylat oder der betreffenden Wurzelabkochung vergifteten Tieren mit der angegebenen Rk. das Gift nachzuweisen, da offenbar das Gift im Organismus sofort Umwandlungen erfährt, wie auch bei der Behandlung der giftigen Substanz mit verd. SS. oder Alkali eine Spaltung in Valeriansäure und H_2SO_4 eintritt. Dagegen läßt sich das Gift stets im Magen- und Darminhalt der betreffenden vergifteten Tiere, sowie vor allem in dem Erbrochenen nachweisen. Spuren des Giftes, mit dem Organenbrei gemischt, waren bis zur schon weit fortgeschrittenen Fäulnis noch nachweisbar. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 446—49. 26/5. 1907. [1906.] Palermo. Chem.-pharmaz. Lab.) ROTH-Cöthen.

Patente.

Kl. 5a. Nr. 185147 vom 23/7. 1905. [16/5. 1907].

Carl Plock, Berlin, und **H. Mehner**, Friedenau, *Verfahren zur Beseitigung der Kalisalzendlaugen durch Behandlung mit Kalk und Verwendung zum Bergeversatz, bei dem während der Einwirkung der Lauge auf den Kalk eine Zerkleinerung des letzteren vorgenommen wird.* Um bei dem Verf. zur Beseitigung der Kalisalz-

endlaugen durch Behandlung mit Kalk und ihrer Verwendung zum Bergeversatz während der Einw. der Lauge auf den Kalk eine Zerkleinerung des letzteren zu bewirken, wird während dieser Einw. ein Mischen der M. mit festen Versatzstoffen (*Kies, Steinbrocken* u. dgl.) vorgenommen, so daß die festen Versatzstoffe eine zerkleinernde Wrkg. auf den Kalk ausüben.

Kl. 6b. Nr. 182623 vom 25/11. 1905. [27/3. 1907].

Conrad Zimmer, Barcelona, *Verfahren zur Bierbereitung.* Bei diesem Verf. werden Hülsen und Grieß in bekannter Weise gesondert, und zwar letzterer mit Hilfe eines Walzenstuhls unter Mitwirkung von W. zu Mehl vorgemaischt und dieses in einem mit Rührwerk versehenen Vormaischbottich eingeteigt und so zur späteren Verzuckerung vorbereitet und aufgeschlossen. Die Hülsen gelangen von der Mühle in einen besonderen Vormaischbottich unter W., passieren ein Mahlwerk und gelangen im Kreislauf wieder in den Vormaischbottich zurück; in diesem werden sie dann von dem mit schon beinahe verzuckerten Mehlresten vermischten Diastaseauszug durch einen Siebboden geschieden und ausgewaschen, worauf sie aus dem Betrieb ausscheiden, ohne zur Läuterung herangezogen zu werden. Der aus ihnen gewonnene Diastaseauszug wird der Mehlmaische zugeführt, welche nun in üblicher Weise zwecks Verzuckerung weiter behandelt wird. Die Läuterung erfolgt sodann durch Zentrifugen oder Filtervorrichtungen.

Kl. 6b. Nr. 183139 vom 27/7. 1905. [6/4. 1907].

Paul Ljubimow und **Friedrich Engel**, Moskau, *Verfahren zur Herstellung und Benutzung von Denaturierungsmitteln für Spiritus aus Rückständen der Destillation von Holz zwecks Leuchtgasgewinnung.* Zwecks Herst. von *Denaturierungsmitteln* aus den Rückständen der Leuchtgasgewinnung durch Dest. von Holz wird die zwischen 38 und 90° übergehende Fraktion aus dem Gaswaschwasser und die zwischen 68 und 185° übergehende Fraktion aus den sich in den Gasleitungen niederschlagenden teerigen Rückständen aufgefangen und jede für sich oder beide im Gemisch zum Denaturieren verwendet.

Kl. 6b. Nr. 185322 vom 23/7. 1905. [6/6. 1907].

Nitritfabrik, Akt.-Ges., Cöpenick bei Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Hefe und zum Vergären von Brennereimaischen mit Milchsäure und einer flüchtigen Fettsäure.* Als antiseptisches und konservierendes Mittel bei der Herst. von Hefe und beim Vergären von Brennereimaischen mittels Milchsäure wird nunmehr dem mit Milchsäurepilz oder technischer *Milchsäure* gesäuerten Hefegut ein Zusatz von *Ameisensäure*, der entsprechend der Gewöhnung der Hefe an dieses Pilzgift allmählich gesteigert werden kann, gegeben.

Kl. 8i. Nr. 184767 vom 25/2. 1906. [18/4. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Abziehen von Farbstoffen von gefärbten Textilfasern.* Die Alkalisalze der *Formaldehydsulfoxylsäure* (*Rongalit*), welche in der Kunstwollindustrie zum Abziehen der Farbstoffe von gefärbten Lumpen, und zwar in saurer Lsg. in der Siedehitze verwendet werden, haben infolge der hierbei stattfindenden Zers. (Abscheidung von Schwefel) manche Übelstände im Gefolge, die nun durch ihren Ersatz durch das wl. *basische Zinksalz* (DRP. 165807, vgl. C. 1906. I. 512) vermieden werden sollen.

Kl. 8m. Nr. 183553 vom 10/3. 1905. [3/5. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zum Färben pflanzlicher Fasern, Gespinste, Gewebe u. dgl.* Zum Färben pflanzlicher

Fasern, Gespinste, Gewebe u. dgl. mit Küpenfarbstoffen werden die Waren auf geeigneten maschinellen Vorrichtungen mit solchen Klotzflüssigkeiten h. imprägniert, welche neben den Leukoverbb. der Farbstoffe *Glucose* u. eine solche Menge *starker Alkalilauge* enthalten, daß die Lauge in wss. Lsg. mercerisierend wirken würde. Durch die Beigabe von *Traubenzucker* (Glucose) wird die Mercerisation u. damit das Einschrumpfen der Gewebe verhindert; auch bewirkt der Traubenzucker, daß in der stark alkal. Klotzflüssigkeit keine Blumenbildung eintritt.

Kl. 8m. Nr. 183626 vom 19/10. 1905. [30/4. 1907].

Carl Feurstein, Crefeld, *Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Präparats zum Schwarzfärben tierischer Fasern.* Dieses Verf. bezweckt zur Erzielung eines Tiefschwarz auf tierischer Faser, z. B. Seide, *Diamantschwarz* u. *Dinitroresorcin* einbadig gleichzeitig zusammenzufärben, u. zwar gelingt dies nun durch einen Zusatz von *Glycerin* zu der aus Dinitroresorcin und Diamantschwarz (Diazofarbstoff aus Aminosalicylsäureazo-α naphthylamin und α-Naphtholsulfosäure N.W.) bestehenden Mischung.

Kl. 8m. Nr. 184956 vom 28/10. 1905. [14/5. 1907].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung roter Färbungen auf der Faser.* Sehr schöne, klare, rote Färbungen erhält man, wenn man die *3-Oxy (1) thionaphthen-2-carbonsäure*, $C_6H_4<^{CO}_{S}>CH-COOH$, bezw. $C_6H_4<^{C-OH}_{S}>CH-COOH$, bezw. das aus ihr durch Kohlensäureabspaltung entstandene *Oxythionaphthen* auf der Faser mit Oxydationsmittel behandelt. Intermediär entsteht ein blaugefärbter Körper.

Kl. 8m. Nr. 185041 vom 5/5. 1906. [3/6. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 178295 vom 22/12. 1905.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zum Färben von Haaren.* Es wurde gefunden, daß die nach dem Verf. des Hauptpat. durch Behandeln der Haare mit Lsgg. von Salzen der *Pyrogallolsulfosäure* in Ggw. oder Abwesenheit überschüssiger Alkalien oder oxydierender Agenzien erhaltenen rötlichbraunen *Haarfärbungen* nun durch Behandeln mit Lsgg. von *Eisensalzen* (z. B. *Eisenchlorid, Eisensulfat*) in weit tiefere dunkelbraune bis braunschwarze Nuancen übergeführt werden können.

Kl. 8m. Nr. 185277 vom 12/3. 1904. [6/5. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung licht- und walkechter blauer bezw. blauschwarzer Färbungen auf Wolle.* Während die bisher aus Säure- bezw. Alkaliviolett und Chromierfarbstoffen erhaltenen Färbungen auf Wolle wenig lichtecht sind, ergeben sich nun licht- u. walkechte blaue, bezw. blauschwarze Färbungen auf Wolle, wenn man den *Disazofarbstoff aus o,o-Diaminophenolsulfosäure* u. 2 Mol. *β-Naphthol* zusammen mit chrombeständigen Farbstoffen vom Typus der *Alkali-* bezw. *Säureviolette* (Sulfosäuren alkylierter und benzylierter oder arylierter Rosaniline oder Pararosaniline) auffärbt u. in üblicher Weise nachchromiert.

Kl. 8n. Nr. 183668 vom 14/2. 1906. [21/5. 1907].
(Zus.-Pat. Nr. 176426 vom 6/7. 1905.)

Paul Ribbert, Haus Hünenpforte b. Hohenlimburg, *Verfahren zur Herstellung von Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittels Hydrosulfit ätzbaren Färbungen.*

Bisher war es nicht möglich, auf den durch Aufdruck von Küpenfarbstoffen auf p-Nitranilinrot erhaltenen sogenannten Blaurotartikeln weiße und bunte Ätzen zu erhalten. Nach dem Verf. des Hauptpatentes werden Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittels Hydrosulfiten ätzbaren Färbungen, ohne daß sich Ätze und Reserve gegenseitig beeinträchtigen, dadurch erzeugt, daß man auf die Färbung eine Hydrosulfitätze aufdruckt, die neben Hydrosulfiten (Alkalisalze der Aldehydsulfoxylsäure) gleichzeitig den darüberzudruckenden Küpenfarbstoff reservierende Metallsalze, wie Bleisulfat, schwefligsaures Blei, Bleiacetat, Zinkacetat, Zinksulfat, Aluminiumacetat, Chromacetat etc., enthält, worauf nach Aufdruck des Küpenfarbstoffs in bekannter Weise gedämpft und gewaschen wird. Dieses Verf. wird nun dahin verbessert, daß an Stelle der Alkalisalze der Hydrosulfite, d. h. der hier in Frage stehenden *Aldehydsulfoxylate* die *Schwermetallsalze der Aldehydsulfoxylsäuren* in Verb. mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Ammoniumsalze unter Hinzufügung saurer Körper, wie Aluminiumsulfat, organischer SS., saure Salze oder Schwefel zur Anwendung gelangen.

Kl. 8n. **Nr. 184200** vom 29/4. 1902. [4/5. 1907].

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a/Rh., *Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen.* Die Verwendung der Schwefelfarbstoffe zum Zeugdruck bereitet, event. bei Erzielung tiefer Töne wegen ihres Schwefelalkaligehaltes große Schwierigkeiten (Angreifen der Kupferwalzen). Diese werden nun dadurch vermieden, daß die B. des zur Lsg. des Farbstoffs notwendigen Schwefelalkalis erst während des Dämpfprozesses erfolgt. Dies wird dadurch bewirkt, daß man den selbstverständlich schwefelalkalifreien Schwefelfarbstoff mit normalen kohlensauren Alkalien oder Ätzalkalien u. einem geeigneten Verdickungsmittel mit, oder falls der Farbstoff selbst genügende Mengen freien Schwefels enthält, ohne weiteren Zusatz von fein verteiltem Schwefel aufdruckt und den Farbstoff durch Dämpfen entwickelt. Es wird hierdurch ein vollerer, echterer Druck bei wesentlich kürzerer Dämpfdauer und niedrigeren Gestehungskosten erzielt als bei der Verwendung von Bicarbonaten nach Patent 148964 (vgl. C. **1904**. I. 552).

Kl. 8n. **Nr. 184381** vom 1/3. 1906. [22/5. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Ätzen gefärbter Böden.* Durch *Formaldehydsulfoxylate* (*Rongalit C*) in reiner Form oder in Verb. mit *Formaldehydbisulfit* (*Hyraldit*) schwer ätzbare Farbstoffe lassen sich nach den Patt. 167530, 172675 und 172676 (vgl. C. **1906**. II. 925) leicht ätzen, wenn man den Druckpasten Metallsalze, event. gleichzeitig mit Nitriten, Metalloxyd oder Metalle zusetzt. An Stelle dieser Zusätze lassen sich nun auch *Salze organ. Ammoniumverbindungen*, bezw. freie *Ammoniumbasen* verwenden, wobei die ersteren, sofern sie selbst Farbstoffe sind, nicht gleichzeitig auch zur Illumination dienen sollen. Die Patentschrift nennt von solchen Verbb.: Tetraalkylammoniumchlorid, Trimethylphenylammoniumchlorid, Trimethyltolylammoniumchlorid, Trimethyltolylammoniumjodid, Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid, Dimethylphenylbenzylammoniumhydroxyd, Methylenviolett 3RA, Rhodamin B extra, Thioninblau GO, Methylenblau BG, Indulinscharlach, Safranin T extra, Janusblau G, Janusgrün G. In zweiter Linie seien genannt: Nilblau, Methylenblau NN, Janusgrün B.

Kl. 8n. **Nr. 186050** vom 6/4. 1906. [20/6. 1907].

Carl Sünder, Iwanowo-Wossnessensk, *Verfahren zur Erzeugung von Weiß- oder Buntätzeffekten auf α-Naphthylaminbordeaux.* Um auch das sogenannte *Naphthylaminbordeaux* (den durch Kuppeln von diazotiertem α-Naphthylamin mit β-Naphthol auf der Faser hergestellten Farbstoff) mittels Hydrosulfiten oder deren

Ersatzprodd. wie *Hydrosulfit NF, Rongalit* ätzbar zu machen, wird nun den Ätzpasten *Anthrachinon* zugesetzt.

Kl. 8n. Nr. 186442 vom 24/6. 1904. [20/6. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Ätzen mittels Hydrosulfiten.* Haltbare und dabei außerordentlich ätzkräftige Druckfarben werden nun erhalten, wenn man die Druckpaste mit krystallwasserfreien *Alkalihydrosulfiten* (Pat. 160529, vgl. C. **1905**. I. 1677) und solchen Mengen von Ätzalkalien herstellt, daß das Hydrosulfit ganz oder in der Hauptsache ungelöst bleibt.

Kl. 8n. Nr. 186443 vom 28/6. 1904. [20/6. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186442 vom 24/6. 1904; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Ätzen von gefärbten Textilfasern.* Ebenso haltbare ätzkräftige Druckfarben wie nach dem Hauptpat. werden nun erhalten, wenn man die dort verwendeten konz. Alkalilaugen durch Salzlösungen solcher Konzentration ersetzt, daß das Hydrosulfit ganz oder in der Hauptsache ungelöst bleibt.

Kl. 12p. Nr. 185601 vom 3/5. 1906. [25/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175068 vom 24/5. 1905; vgl. C. **1906**. II. 1539.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren acetylierter Morphine.* Im Hauptpatent wurde gezeigt, daß bei Behandlung von Morphin in der Wärme mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, das vorher bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion erwärmt worden war, *Triacetylmorphin* entsteht, und zwar scheint sich der dritte Acetylrest an eine Doppelbindung angelagert, also C,C-Addition stattgefunden zu haben. Es wurde nun gefunden, daß Morphin und die im Hauptpatent aufgeführten Derivate nicht nur acetyliert, sondern auch sulfoniert werden, wenn sie mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure mit der Vorsicht behandelt werden, daß die Temperatur sowohl beim Vermischen des Essigsäureanhydrids mit der Schwefelsäure als auch beim Eintragen der Essigsäureanhydridlösung des Morphins und seiner Derivate in das Gemisch nicht so hoch steigt, daß sich aus der Acetylschwefelsäure Sulfoessigsäure bildet. Die so z. B. aus Morphin selbst entstandene *Diacetylmorphinsulfosäure* ist durch Ä. aus der Reaktionsmasse ausfällbar. In diesem Zustande ist sie ll. in W., in der Wärme auch in A. und wird aus der alkoh. Lsg. durch Ä. pulverig wieder ausgefällt. Dieses Pulver ist jetzt nicht mehr l. in W. oder A., ll. dagegen in Alkalien. Durch SS. wird aus dieser alkal. Lsg. die Sulfosäure in feinen, büschelförmig gruppierten Nädelchen, nicht schm. bei 280°, wieder abgeschieden. Die saure Lsg. gibt mit Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium, ebenso mit Gerbsäure keine Fällung.

Bibliographie.

Abels Untersuchungen über Schießbaumwolle (Researches on Gun-cotton). Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London in deutscher Bearbeitung von **B. Pleus**. Abteilung 2: Über die Beständigkeit der Schießbaumwolle. Berlin 1907. gr. 8. 128 pg. Mark 4.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Abteil., 64 und 128 SS. Mark 6.

Allen, A. H., Commercial Organic Analysis. Treatise on the properties, mode of

assaying and proximate analytical examination of the various organic Chemicals and Products employed in the Arts, Manufactures, Medicine etc. 3. edition, revised. (4 volumes.) Vol. II. Part 3. London 1907. roy. 8. 562 pg. with figures. cloth. Mark 21.

Bagard, P., Action de la chaleur sur les Acides-Alcools. Nancy 1906. gr. in-8. 130 pg. Mark 3,60.

Bryan, G. H., Thermodynamics. Introductory treatise dealing mainly with first principles and their direct applications. Leipzig 1907. roy. 8. XIV and 214 pg. with figures. cloth. Mark 7.

Clowes, F., and **Coleman, J. B.**, Elementary Practical Chemistry. 5. edition. Part I: General Chemistry. London 1907. 8. 214 pg. bd. Mark 3.

Duniëls, M. F., La théorie des Electrons. Fribourg 1905. 8. 28 pg. Mark 1,60.

Einstein, A., Neue Bestimmung der Moleküldimensionen. Zürich 1906. 8. 21 SS. Mark 1,80.

Fichter, F., Anleitung zum Studium der chemischen Reaktionen u. der qualitativen Analyse. Basel 1907. 8. 118 SS. Mark 2,50.

Finck, E., Précis d'Analyse chimique. 2. édition. Partie I: Analyse qualitative. Paris 1906. 8. Mark 3.

Ganswindt, A., Die Technologie der Appretur. (I: Technischer, II: Chemischer Teil.) Wien 1907. gr. 8. VIII u. 319 SS. mit 155 Figuren. Mark 8.

Henriet, H., Contribution à l'étude de l'Air atmosphérique. Paris 1906. 8. 103 SS. av. figures. Mark 3.

Howe, J. L., Inorganic Chemistry for Schools and Colleges. London 1907. 8. bd. Mark 13.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet durch J. Liebig u. H. Kopp, herausgegeben von **G. Bodländer, W. Kerp** u. **J. Troeger**. Für 1900. Heft 5. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 929—1168. Mark 10.

— Derselbe. Für 1904. Heft 11. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 2289—2521. Mark 10. Jahrg. 1904, jetzt vollständig, 2521 SS. Mark 110.

Journal du Laboratoire. Revue mensuelle de Chimie pratique, industrielle, agricole, commerciale et médicale. Organe officiel du Syndicat des Chimistes du Sud-Ouest. Montauban. 8. — Année I: Juillet 1906 — Juin 1907 (12 nrs.). Mark 14.

Kershaw, J. B. C., Fuel, Water and Gas Analysis. London 1907. 8. 190 pg. bd. Mark 8,50.

Lefèvre, L., Les Industries Céramiques; fabrication et application. Fascicule I: Argiles et Kaolins. Paris 1906. 8. av. 60 figures. Mark 4,50.
Prix de l'ouvrage complet (3 fascic.) environ Mark 20.

Lehmann, O., Die scheinbar lebenden Krystalle. Anleitung zur Demonstration ihrer Eigenschaften in Form eines Dreigesprächs. Esslingen 1907. 8. mit über 100 farbigen Abbildungen. Mark 2,20.

Lockemann, G., Einführung in die analytische Chemie, mit Berücksichtigung der offizinellen anorganischen Präparate. Leitfaden für das chemische Praktikum. Heidelberg 1907. 8. IX u. 265 SS. mit 1 Spektraltafel u. 30 Figuren. Leinenband. Mark 7.

Lorscheid, J., Lehrbuch der anorganischen Chemie. 17. Auflage von **F. Lehmann**. Freiburg 1907. 8. 337 SS. mit 1 Spektraltafel und 154 Figuren. Mark 3,60.

Malette, J., Chimie et Physique appliquées aux travaux publics. (Analyses et essais des matériaux de construction.) Paris 1906. 8. XII et 620 pg. avec 172 figures. relié. Mark 10.

Matthews, J. M., The Textile Fibres, their physical, microscopical and chemical properties. 2. edition. New-York 1907. 8. Mark 17,50.

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 10., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Herausgegeben von L. Pfaundler, unter Mitwirkung von O. Lummer, K. Drucker, J. Hann u. a. (4 Bände.) Band II. Abteilung 1: Lehre von der strahlenden Materie (Optik) von **O. Lummer**. Braunschweig 1907. gr. 8. XXII und 880 SS. mit 8 Tafeln (3 koloriert) und 754 Figuren. Mark 15.

Nicloux, M., Contribution à l'étude de la saponification des Corps gras. Paris 1906. 8. 77 pg. av. figures. Mark 4.

Oechsner de Coninck, Leçons sur les Fermentations. Paris 1907. 12. 119 pg. Mark 2,20.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Herausgegeben von **O. J. v. Oettingen**. Nr. 159. Leipzig 1907. 8. 72 SS. kart. Mark 1,20.

Inhalt: **Marggraf, A. S.**, Chemische Versuche, Zucker aus Pflanzen zu ziehen. — **Achard, F. C.**, Anbau von Runkelrüben u. Gewinnung des Zuckers aus denselben.

Pellerin, G., Guide pratique de l'Expert-Chimiste en Denrées Alimentaires. 2. tirage. Paris 1906. gr. in-8. 690 pg. av. 86 figures. toile. Mark 9.

Penkert, J. K. R., Die chemische Untersuchung der Wettergase. Hannover 1907. 12. 76 SS. mit 31 Figuren. Mark 1,20.

Rabius, W., Kritische Betrachtungen zur voraussichtlichen Lösung der Stickstoffrage. Jena 1907. gr. 8. 44 SS. Mark 1.

Reformatski, A., Unorganische Chemie (Elementarkursus). 4. Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1907. 8. mit 7 Bildnissen und Figuren. Mark 6.

Robertson, F. D. S., Practical Agricultural Chemistry. Manual of qualitative and quantitative Analysis for Agricultural Students. London 1907. 8. 220 pg. cloth. Mark 8.

Schaube, P., Einführung in die Chemie in schulgemäßer Behandlung. Teil II. 2. Hälfte. Bromberg 1907. 4. 24 SS.

Teil II, jetzt vollständig, 51 SS. Mark 3. — Teil I. 1904. 54 SS. Mark 1,50.

Schmidt, G. C., Die Kathodenstrahlen. 2., verbesserte und vermehrte Auflage. Braunschweig 1907. 8. VII u. 127 SS. mit 50 Figuren. Mark 3.

Strohmeyer, C. E., The Grouping of the Chemical Elements. Manchester 1907. 8. 15 pg. Mark 1.

Thorp, F. H., Outlines of Industrial Chemistry. 2. edition, enlarged. New-York 1907. 8. 618 pg. with figures. cloth. Mark 15,50.

Treadwell, F. P., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 5., vermehrte Auflage. (2 Bände.) Band I: Qualitative Analyse. Wien 1907. gr. 8. mit Figuren. Mark 8.

Vandertichele, G., Traité de Malterie. Paris 1906. 8. 232 pg. av. planches et figures. Mark 6.

Volckmar, E., Kurzes Lehrbuch der Chemie. 3., umgearbeitete Auflage. Gießen 1907. 8. Mark 2,40.

Watts, W. M., Index of Spectra. Appendix R: Spark-spectrum of Chromium; arc- and spark-spectra of Palladium; spectra of Polonium and Ex-radio. Sydenham 1907. 8. 67 pg. Mark 5,50.

Index of Spectra. Revised edition with Appendix A.-P. Mark 79,50.

Zehnder, L., Grundriß der Physik. Tübingen 1907. gr. 8. XXXII u. 438 SS. mit 355 Figuren. Mark 7.

Schluſs der Redaktion: den 29. Juli 1907.