Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II. Nr. 9. 28. August.

Apparate.

C. K. Francis, *Ein Reagensglasständer aus einem Stück.* Vf. beschreibt einen *Reagensglasständer*, über den Näheres aus den Angaben und der Abbildung des Originals zu ersehen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 787—88. Mai.) ALEX.

Fritz Hanfland, *Vakuumschrank für Laboratorien.* Die Doppelwand des von H. HANFLAND in Berlin ganz aus Kupfer gefertigten Schrankes wird mit W. gefüllt. Auch kann Dampf aus einer Dampfleitung in den Heizmantel geleitet werden. Zur Erreichung einer Temperatur von über 100° dient ein automatischer Quecksilberdruckregulator. Der durch zwei Stahlbügel mit Kurbeln bewirkte Türverschluß hält absolut dicht. (Chem.-Ztg. **31**. 642. 26/6. Berlin.) BLOCH.

Paul Drawe, *Ein neuer Laboratoriumstrockenapparat.* Die gebräuchlichen Trockenapparate haben den Fehler, daß die aus den zu trocknenden Substanzen ausgetriebenen Dämpfe nicht schnell genug entfernt werden, so daß sich um die Substanzen eine Dampfschicht bildet, die weitere Dampfmengen nicht mehr aufzunehmen vermag. Auch ist die Erhitzung der Substanzen keine gleichmäßige, weil sie von einer die Wärme schlecht leitenden Luftschicht umgeben sind, u. ein einziger Brenner einen großen Kasten mit Fl. erhitzen soll. Allein die Einhüllung des App. in Dampf sichert eine gleichmäßige Verbreitung der Wärme, und zwar wirkt Wasserdampf am besten. Auch ist für viele leicht zersetzliche Stoffe die Trocknung in einem sauerstoffreien Gase erwünscht. Der neue App., der diese Anforderungen zu erfüllen bestimmt ist, enthält ein Kupferrohr zur Aufnahme der Schiffchen für die zu trocknenden Substanzen. Das Rohr liegt in einem Heizmantel, unter dem sich ein Gasrohr mit 8 Brennlöchern befindet. Der Heizmantel wird mit W. oder Toluol gefüllt. Das zum Heizen dienende Leuchtgas passiert zunächst einen $CaCl_2$-Turm, durchstreicht dann das gut abgedichtete Kupferrohr, wobei es die Feuchtigkeit der Substanz mitnimmt, passiert dann abermals einen $CaCl_2$-Turm und tritt erst dann in das Gasrohr ein. Dieselbe Gasmenge bewirkt demnach sowohl die Ventilation, als auch die Heizung des App. (Chem.-Ztg. **31**. 655. 29/6.) BLOCH.

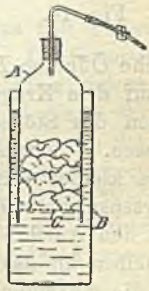


Fig. 13.

H. Rebenstorff, *Konstanter Gasentwickler* ist in Fig. 13 abgebildet. Er eignet sich zur Erzielung eines Gasstromes von beliebiger Stärke und nutzt den ganzen Säurevorrat aus. *A* ist eine Flasche mit abgesprengtem Boden, in die z. B. Zn oder Marmor gegeben wird, *B* ein hohes Batterieglas, in das die S. kommt, *C* ein Drahtnetz, das 2 cm tief in die Flasche eingesenkt mit Cu-Draht oder mittels groben Hadergewebes u. einem Bindfaden befestigt ist. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 175—76. Mai. Dresden.) LEIMBACH.

H. Leiser, *Die Konstanterhaltung des Flüssigkeitsstandes und ihre Anwendungen. Fünf neue Apparate.* Das Konstanterhalten der Spiegelhöhe erreicht der Vf. durch ein einziges Rohr von bestimmter Form, während bisher stets 2 Röhren dazu nötig waren, was fast stets mit Unzweckmäßigkeiten verbunden war.

1. *Selbsttätige Filtriervorrichtung für die quantitative Analyse.* Den App. zeigt Fig. 14. Das einzige, kurze Abflußrohr ist von bedeutend größerem Durchmesser gewählt und hat seitlich ein Loch. Dadurch findet kein Hochsteigen des in der Filterflüssigkeit schwebenden Nd. mehr statt, und jedes Versagen und jede Betriebsunsicherheit ist ausgeschlossen, da durch die seitliche Öffnung dem Eindringen von Luft nur ein geringer Widerstand entgegengesetzt wird, und ein Ablaufen sicher erfolgt. Die notwendige bequeme Zugänglichkeit und leichte Abspülbarkeit jedes Teiles des App. führte den Vf. zur Konstruktion *des Hahnes* Fig. 15. Der Hals hat bei *R* einen Kragen, bei *W* einen Wulst; in *R* dreht sich ein abgeschliffener Stöpsel, der bei *E* eine Einbuchtung und bei *B* ein Loch hat. Er besteht oben aus Vollglas und geht unten in ein Rohr über. An diesem dient die wichtige

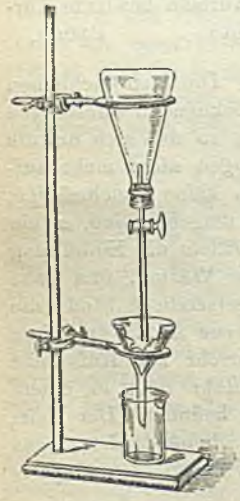


Fig. 14.

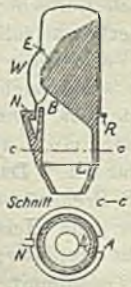


Fig. 15.

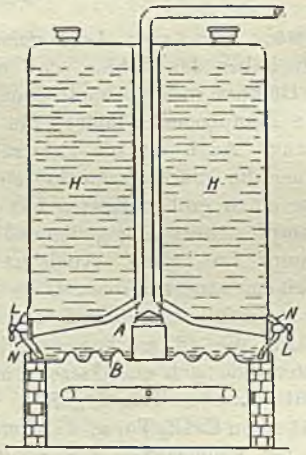


Fig. 16.

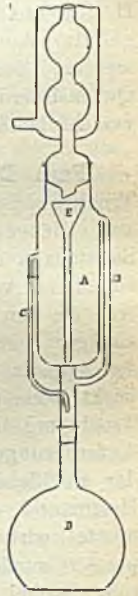


Fig. 17.

seitliche Öffnung *L* zur Konstanterhaltung des Flüssigkeitsstandes. Der Bügel *N*, der auf dem Kragen schleift, verhindert das Herunterfallen und erlaubt das Abnehmen des Stöpsels zum Abspülen. Durch seine Drehung wird der Ablauf geschlossen. — Zur Ausführung hängt man den App. (*Filtriertrichter*) in ein quantitatives kleines Filter, schließt den Ablauf durch Drehen des Bügels, spült die Analysensubstanz in den Trichter hinein, drückt den Gummistopfen sorgfältig ein, öffnet den Ausfluß durch Drehen des Bügels, überläßt die Anordnung über Nacht sich selbst, bis das gesamte Flüssigkeitsvolumen durch das Filter gegangen ist, und spült die einzelnen Teile ab. — Hat man in der Wärme zu filtrieren, so steckt man den App. in einen Heißwassertrichter.

2. *Apparat zum Auswaschen von Niederschlägen.* Der App. besteht aus einem großen Kolben, in welchem mit einem durchbohrten Kork eine Niveauglasröhre mit

Loch befestigt ist. Zweckmäßig bringt man dazwischen noch einen Quetschhahn an, um einen Abschluß herzustellen, solange der App. noch nicht richtig über dem Filter eingehängt ist.

3. *Wasserbad mit konstantem Wasserstand und Vorwärmung.* Die Konstruktion besteht aus einer oben mit Stopfen verschlossenen, tubulierten Flasche (als Vorratsgefäß); von ihr führt die Niveauröhre in ein gewöhnliches Wasserbad, dessen äußersten Ring man an einer Stelle ausbricht, und das man entweder auf demselben Stativ mit der Flasche oder einem Dreifuß davor, oder alles zusammen auf einem besonders konstruierten Gestell befestigen kann. Das aus der Flasche zulaufende W. ist bereits vorgewärmt.

4. *Sterilisierapparat mit konstantem Flüssigkeitsspiegel und Vorwärmung für den Schnellbetrieb.* Ein Dampfentwicklungsgefäß von $^1/_2$ l Inhalt ist so geformt, daß die Heizfläche an Größe gewinnt. Der entwickelte und überhitzte Dampf geht an den Seiten hoch und durchdringt von oben nach unten die in das eingelegte Desinfektionsgefäß gebrachten Gegenstände. Das Entwicklungsgefäß ist von einem Mantel umschlossen, von welchem ein Rohr dem Dampfentwickler (vorgewärmtes) W. zuführt unter gleichzeitiger Regelung des Wasserstandes mittels des Niveaurohres. Der App. gestattet einen fast sofortigen Beginn der Sterilisation.

5. *Wasserdestillationsapparat.* Den App. zeigt Fig. 16. Das eigentliche Verdampfungsgefäß (*A*) ist sehr klein, die Heizfläche *B* groß; durch große Vorratsgefäße (*H*) ist mittels der neuen Röhre für Einstellung eines bestimmten Wasserstandes (*N*) dafür gesorgt, daß zu jeder Zeit genügender Ersatz vorhanden ist. Die Wasserdämpfe entweichen durch ein von heißen Flammengasen umspültes Rohr, das zu einer Kondensationsvorrichtung führt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 228—36. 1/5.; Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 999—1001. 14/6. 1185—86. 12/7. 1907. [14/12. 1906.].) BLOCH.

O. Prandi, *Ein neuer Apparat zur fortwährenden Extraktion von Lösungen.* Vf. empfiehlt folgenden auf dem Prinzip des Soxhlets beruhenden App. (vergl. Fig. 17.) Ein unten geschlossener Zylinder *A* steht mit dem Rückflußkühler in Verb., während unten an ihn ein weiteres Rohr angeschmolzen ist, das zum Extraktionskolben *B* führt. Dieser steht mit *A* durch Rohr *C*, das etwa bis zur Mitte von *A*, und durch das weitere Rohr *D*, das bis fast zur Spitze von *A* reicht, in Verb. Zylinder *A* trägt noch einen leicht beweglichen Trichter *E*, der unten kleine Öffnungen hat. Die Arbeitsweise ist wie beim gewöhnlichen Soxhletapp. Der App. wird in verschiedenen Größen von ZAMBELLI u. OMODEI in Turin geliefert. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 865—66. 1906. [20/12. 1904.] Alba. Chem. Lab. d. K. Schule für Weinbau u. Önologie.) ROTH-Cöthen.

Neue Zentrifuge *zum Nitrieren, Beizen und Imprägnieren von Faserstoffen.* Die neue Zentrifuge der GEBR. HEINE in Viersen hat eine Lauftrommel mit doppelter Wandung. Die innere Wand der Trommel ist siebartig gelocht, die äußere ungelocht. Bei geringer Tourenzahl der Lauftrommel wird die in ihr hochsteigende Fl. durch feststehende Schaufeln und ein Rohr auf den Boden der Lauftrommel zurückgeführt. Von hier aus gelangt die Fl. durch das Schleudergut wieder nach oben, und der Vorgang wiederholt sich, so daß auf diese Weise eine vollständige Ausnutzung der wirksamen Stoffe u. eine gleichmäßige Beschaffenheit des Schleudergutes erreicht wird. Das Abschleudern am Ende des Prozesses geschieht durch Erhöhung der Tourenzahl und Abstellen der Schaufeln. Absperrorgane sind bei dieser Zentrifuge überflüssig. (Chem.-Ztg. **31**. 641. 26/6.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

B. Brauner, *Über Atomgewichtsfragen.* Der Vf. bespricht zunächst kurz historisch die Entwicklung der Atomgewichtsbestimmungen. Die genauesten neuerer Arbeiten, besonders von RICHARDS, haben gezeigt, daß die Werte von STAS nicht die Genauigkeit besitzen, die man ihnen lange Zeit zugeschrieben hatte. So ergab sich im besonderen, daß die Atomgewichte von N und Ag zu hoch angenommen worden sind. Trotzdem hat die internationale Kommission die neuesten Werte noch nicht in ihre Tabelle aufgenommen. Dieses Vorgehen ist zu tadeln, weil die internationale Tabelle nicht technischen, sondern rein wissenschaftlichen Zwecken dienen soll und daher der jetzt erreichbaren großen Genauigkeit Rechnung tragen muß. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 456—60. 19/7. [10/5*]. Vortr. Hauptvers. Dtsch. Bunsengesellsch. Hamburg-Prag.) SACKUR.

Edgar Philip Perman, *Chemische Reaktion zwischen Salzen in festem Zustande.* Eine Mischung von *arseniger Säure* und *Cadmiumnitrat* erleidet eine vollständige Umsetzung, derart, daß Salpetersäure frei wird. Ähnliche Rkk. treten auch mit anderen Metallsalzen auf, zur quantitativen Unters. wurden Bleichlorid u. Mercurichlorid und Jodkalium ausgewählt. Ein Gemisch von $PbCl_2$ und KJ, das über konz. H_2SO_4 getrocknet war, zeigte im Dunkeln wie im Licht nach 10 Tagen eine Gelbfärbung, die allmählich tiefer wurde. Bei 100° trat diese Färbung schon am 3. Tage auf. Zum Eintritt der Rk. scheint bei den gewählten Versuchsbedingungen eine Menge von 0,1 mg Wasserdampf erforderlich zu sein. Auch bei Quecksilberchlorid-Jodkaliumgemischen ist der Eintritt der Rk. an die Ggw. von Feuchtigkeitsspuren geknüpft, doch geht die Rk. an diesem Stoffpaar ceteris paribus viel rascher vor sich als an dem $PbCl_2$-KJ-Gemisch; dies ist wahrscheinlich durch die größere Flüchtigkeit des $HgCl_2$ bedingt. Erschütterung erleichtert die Umsetzung durch Schaffung immer neuer Oberflächen. Zur Unters. bei höheren Temperaturen diente ein Gemisch von Natriumcarbonat und Bariumsulfat, das nach längerem Stehen bei der Versuchstemperatur mit W. ausgezogen wurde. Schon oberhalb 300° konnte eine deutliche Rk. konstatiert werden. Wiederum wirkt die Ggw. von Feuchtigkeit, sowie eine Druckerhöhung reaktionsfördernd ein, desgl. die von Methylalkoholdampf, während Benzol- und Chloroformdampf die Umsetzung nicht einleiten. Es besteht also offenbar ebenso wie in Lsgg. ein Zusammenhang zwischen der Ionisierungsfähigkeit des Dampfes und der Reaktionsfähigkeit der festen Salze. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 310—19. 8/6. [23/5.*].) SACKUR.

A. Körbs, *Über die abweichende Lösungsgeschwindigkeit verschiedenartiger Krystallflächen in Wasser.* Zu den Verss. wurden gut krystallisierte, in W. l., vollkommen homogene Stoffe verwendet. Als beste Methode ergab sich schließlich das Eintauchen von Krystallplatten, an denen jedesmal gleich große Stücke der zu untersuchenden Flächen ohne Paraffinüberzug waren, mittels schaufelförmiger Halter in ein hohes Standglas. Die untersuchten Stoffe zerfallen in zwei Reihen, 1. in solche, bei denen alle Begrenzungselemente einer Auflsg. in untersättigter Mutterlauge fast den gleichen Widerstand entgegensetzen: Steinsalz, Sylvin, Alaun, Seignettesalz und Kalisalpeter. Die aufgefundenen Differenzen betrugen hier stets nur wenige Prozente. Dahingegen wiesen 2. Kupfervitriol, Weinsäure und gelbes Blutlaugensalz eine mit dem Flächencharakter scharf wechselnde Lösbarkeit auf. Die Differenzen betrugen beim Kupfervitriol 37, bei der Weinsäure bis 76, beim gelben Blutlaugensalz bis 86%. (Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 433—50. 23/7. Leipzig.) ETZOLD.

R. O. Herzog, *Über die Diffusion der Kolloide.* Vf. teilt die Ergebnisse der von H. Kasarnowski ausgeführten Verss. mit. Der Diffusionskoeffizient der untersuchten Kolloide stellt eine der Messung zugängliche physikalische Konstante dar; bisher konnte eine Abhängigkeit von der Vorgeschichte des Stoffes und der Ggw. fremder Substanzen nicht festgestellt werden. Die erhaltenen Werte sprechen dafür, daß der osmotische Druck auch die treibende Kraft der Diffusion (NERNST) bei den untersuchten Kolloiden darstellt. Die bisher gemessenen Diffusionskoeffizienten sind von nicht sehr verschiedener Größe, speziell zwischen Pepsin und Lab zeigt sich kaum ein Unterschied. Als Apparate dienten Gefäße, nach dem Modell OEHOLMS, Zylinder, die gefüllt werden durch eine eingeschliffene, capillar fast bis zum Boden reichende Pipette, entleert durch eine Capillare, in welche der Boden ausgezogen ist. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten erfolgt nach der von STEFAN angegebenen Methode. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 1—2. Juli. Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochsch.) BRAHM.

R. O. Herzog, *Molekulargewicht und Teilchengröße der Kolloide.* Als charakteristische Eigenschaft der kolloidalen Lsgg. wird angeführt, daß sie sehr geringen oder auch keinen nachweisbaren osmotischen Druck zeigen. An der Hand der bisherigen Hypothesen kommt Vf. zu dem Schlusse, daß die Beziehung zwischen Mol.-Gew. und Teilchengröße eine noch völlig ungeklärte Frage der Kolloidchemie ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 2—3. Juli. Karlsruhe. Chem Inst. der Techn. Hochsch.) BRAHM.

H. Bechhold, *Die Gallertfiltration.* Vf. beschreibt ein Verf. und einen App., der *Gallerten als Filter für Kolloide* benutzt. Als Gallerte wurde Eisessigkollodium, das durch Eintauchen in W. gelatiniert war, und ferner Gelatine, die in Formaldehyd gehärtet war. Vf. glaubt, daß die neue Filtrationsmethode eine Scheidung nach der Teilchengröße gestattet. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 3 bis 9. Juli.) BRAHM.

Wiechmann, *Das „Delef"-Element.* Das „Delef"-Element ist ein alkal. Element der EDISON-LALANDE-Type (CuO — NaOH — Zn). Das CuO ist nach einem Geheimverf. in feste, glasharte, aber feinporöse Platten gebracht, die sich nach der Reduktion an der Luft schnell wieder regenerieren. Die großen Zn-Elektroden haben nur kleine, aber zweckdienliche Lösungsflächen. Die Elemente sind hermetisch verschlossen, der praktische Zn-Verbrauch ist ca. 1,3 g pro Ampèrestunde, der NaOH-Verbrauch (infolge von B. von Zinkat) ca. 1,7 g. Das Element hat die Vorteile aller Primärelemente; es verträgt außerdem Überlastungen und Kurzschluß. Die Verwendungsmöglichkeiten werden aufgezählt. Das Element kann leicht transportiert und leicht erneuert werden, verträgt langes Stehen und entwickelt keine Gase. Es wird mit 60 und mit 1000 Ampèrestunden Kapazität hergestellt (6 M u. 56 M). Die Strom- und Spannungskurven für alle Belastungen werden angegeben. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 69—74. Juli. Charlottenburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Paschen, *Über Temperaturstrahlung.* Der Vf. wendet sich gegen FREDENHAGEN (S. 572), der die Verss. des Vfs. über die Emission der Kohlensäure und des Wasserdampfes (aus den Jahren 1893 und 1894) nicht als Beweis für eine Temperaturstrahlung ansehen kann. Die Temperaturdifferenzen in den Röhren des Vfs. waren geringfügig, eine chemische Rk. bei der tiefen Temperatur ausgeschlossen. Der Vf. hat dabei deutliche Emission nachgewiesen. FREDENHAGENs Behauptungen können nur durch Verss. mit noch geringeren Temperaturdifferenzen bewiesen werden. (Physikal. Ztschr. **8**. 487. 15/7. [17/6.].) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Haga, *Über die Polarisation der Röntgenstrahlen und der Sekundärstrahlen.* Während sich die an einer Kohleplatte erzeugten Sekundärstrahlen bei der photographischen Unters. als polarisiert erwiesen, konnte an den primären Röntgenstrahlen im Gegensatze zu Ergebnissen von BARKLA (Trans. Roy. Soc. London **204**. 907. 1205) keine Polarisation gefunden werden. Da aber beide Strahlensorten sonst ganz denselben Charakter zeigen, so sind auch die Primärstrahlen als Transversalschwingungen aufzufassen. (Ann. der Physik [4] **23**. 439—44. 5/7. [1/5.] Groningen. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

R. v. Hirsch, *Versuche über den Zusammenhang zwischen Druck und Spannung bei der Erzeugung von Kathodenstrahlen.* Erzeugt man in einer evakuierten Röhre mit inneren Elektroden mittels einer Influenzmaschine Kathodenstrahlen, so ist bereiner Gasfüllung: $(\text{Druck})^2 \times$ Entladungspotential konstant, unabhängig von der Stromstärke. Der Wert der Konstanten steigt bei Zimmertemperatur um ca. 1,5% pro Grad und hängt in komplizierter Weise von den Dimensionen der Röhre, dem Elektrodenmaterial u. dem Füllgase ab. Für Gemische erhält man keine Konstanten. Man muß das Gas, z. B. den Wasserstoff, nach jeder Beobachtung erneuern. Bei der Entladung wächst der Druck, und der Endwert der Konstanten beträgt ca. $^1/_4$ des für Wasserstoff gültigen Anfangswertes. Aber denselben Wert erhält man auch, wenn man mit Sauerstoff oder Luft gefüllt hatte. Es scheint sich ein neues elementares Gas mit dem Mol.-Gew. 4 oder einem Vielfachen von 4 zu bilden. (Physikal. Ztschr. **8**. 461—63. 15/7. [4/4.].) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Erfle, *Berechnung der Loschmidtschen Zahl aus den Konstanten der Dispersionsformel.* Vf. zeigt im Anschluß an DRUDE, daß man aus den Konstanten der Dispersionsformel für Gase die LOSCHMIDTsche Zahl, d. h. die Anzahl der Molekeln im ccm, berechnen kann. Er findet für H_2 $3{,}78 \cdot 10^{19}$, für N_2 $3{,}1 \cdot 10^{19}$ u. für H_2O $4{,}0 \cdot 10^{19}$, berechnet auf 0° u. 760 mm. PLANCK hatte aus den Konstanten seiner Strahlungsgleichung den nahe übereinstimmenden Wert $2{,}76 \cdot 10^{19}$ berechnet. (Ann. der Physik [4] **23**. 594—98. 5/7. [28/5.] München. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

W. N. Hartley, *Über die Thermochemie der Flammenspektra bei hohen Temperaturen.* Die meisten metallischen Elemente besitzen 2 Spektra, ein Linien- u. ein Bandenspektrum; das letztere tritt beim Erhitzen in Flammen auf. Zu ihrer Unters. wurden die Bandenspektra der verschiedensten Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle photopraphiert; zur Erhitzung diente ein Bunsenbrenner, das Knallgasgebläse, eine Flamme von trockenem CO u. die Cyanflamme. Hervorzuheben ist, daß von *Rubidium-* und *Cäsium*salzen keine Bandenspektra erhalten wurden. Die Carbonate der Alkalien u. die Chloride der Erdalkalien geben in der CO-Flamme, in der kein W.-Dampf gebildet wird, und in der daher auch keine Hydrolyse eintreten kann, dieselben Spektra wie in der Bunsenflamme, die Oxyde, Carbonate, Nitrate der Erdalkalien geben jedoch unter diesen Umständen keine Spektra. In der Cyanflamme zeigen jedoch auch diese Oxyde ein schönes Spektrum. Es ergibt sich also der Schluß, daß das Auftreten von Spektra an die Zers. oder Reduktion von flüchtigen Verbb. geknüpft ist und nicht, wie früher häufig vermutet wurde, den Oxyden zukommt. Metalloxyde mit einer kleineren Bildungswärme als Zinkoxyd werden durch CO reduziert und geben daher auch in der CO-Flamme ein Spektrum. Sowohl in der Alkali- wie in der Erdalkaligruppe wächst die Leichtigkeit, mit der das Bandenspektrum auftritt, mit steigendem Atomgewicht. Ebenso wird nachgewiesen, daß die Zersetzlichkeit der Sulfate durch Hitze und Reduktion mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Die thermochemischen Daten lehren zwar,

daß die Erdalkalioxyde durch die Flammengase nicht oxydiert werden, doch kann man annehmen, daß sie durch die hohe Flammentemperatur in einen aktiven, reaktionsfähigen Zustand gebracht werden. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 242—61. 8/6. [22/3.*]) SACKUR.

Louis Henry, *Beobachtungen über die Flüchtigkeit in verschiedenen Gruppen zusammengesetzter Körper.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 55—64. Juli. — C. **1906**. II. 201.) LEIMBACH.

R. Luther, *Elektrochemische Aktivierungserscheinungen. Chlorsäure* wird durch *Vanadin*salze zu Chlordioxyd reduziert; auf reines Bromkalium wirkt Chlorsäure nicht ein, doch tritt bei Ggw. von Vanadinsalzen momentan Braunfärbung des zugesetzten CCl_4 auf. Dieser Vorgang ist typisch für die sogenannten Aktivierungsvorgänge. Eine solche Aktivierung durch Vanadinsalze läßt sich auch leicht elektrochemisch darstellen. Die EMK. eines Elementes, Zinksulfat | Chlorsäure | Pt, sinkt rasch auf 0,6 Volt, da Chlorsäure ein sehr träges Oxydationsmittel ist, u. das Element als Zink | Wasserstoffelement funktioniert. Beim Zusatz von Vanadinsalz zur Chlorsäure steigt die EMK. stark an, wie durch das Ertönenlassen einer Klingel demonstriert wird. Dieselbe Steigerung der EMK. tritt ein, wenn man *Vanadinsäure* zusetzt u. diese elektrochemisch zu Vanadinsalz reduziert. Dies ist ein Fall von anomaler Polarisation. Man kann also gleichzeitig einen Stoff reduzierenden und oxydierenden Einflüssen aussetzen. Die Chlorsäure wird wahrscheinlich ebenso wie die *Chromsäure* stufenweise reduziert. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 437—39. 19/7. [10/5.*] Vortrag Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellschaft zu Hamburg-Leipzig.) SACKUR.

E. Grimsehl, *Verminderung der Oberflächenspannung des Wassers durch Ätherdämpfe* läßt sich leicht zeigen, indem man aus der Capillare des nebenstehend (Fig. 18) abgebildeten Gefäßes das W. soweit wie möglich ausfließen läßt u. dann unter die Mündung, wie abgebildet, ein Bechergläschen mit Ä. hält. Die Ätherdämpfe vermindern die Oberflächenspannung, und es fließt noch mehr W. aus der Capillare, bis das Niveau im weiten Gefäß fast in der Höhe der Ausflußmündung steht. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 163—64. Mai. Hamburg.) LEIMBACH.

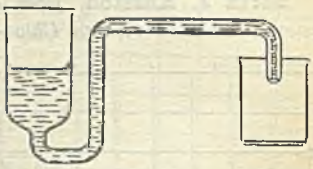


Fig. 18.

Fr. Limmer, *Apparat zur Demonstration der Oxydation des gekochten Leinöls nach dem Waltonverfahren.* Der App. besteht aus einer Krystallisierschale mit darin umgekehrt aufgestelltem U-förmigen Glasrohr, über das ein Stück Nesselgewebe aufgespannt ist. Über dem Gewebe ist in horizontaler Lage ein abgesprengtes Reagensglas angebracht, das an der Unterseite mit feinen Löchern versehen ist. In das Reagensglas wird durch einen entsprechend gebogenen Trichter gekochtes Leinöl gefüllt. Dieses tropft durch die Hähne langsam auf das Gewebe u. wird von diesem aufgesaugt, wobei ein Teil oxydiert u. verharzt. Der Rest sammelt sich in der Schale. Der App. ist 14 Tage vor der Vorführung, am besten auf schwach erwärmtem Sandbade, in Gang zu setzen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 399. 1/8. Freiberg. Lab. d. Bergakad.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

Karl Tangl, *Über die Dielektrizitätskonstante der Luft bei hohem Druck.* BOLTZMANN hatte angenommen, daß sich bei Gasen die Dielektrizitätskonstante D derartig mit dem Druck ändert, daß $D - 1$ dem Druck proportional ist. Der Vf. hat zur weiteren Prüfung dieser Frage Verss. mit Luft bei Drucken bis zu 100 Atm. angestellt und sich der NERNSTschen Methode bedient. Da es sich aber nur um kleine Änderungen von D handelte, wurde durch eine entsprechende Abänderung diese Methode als Differentialmethode ausgearbeitet. Die Luft wurde mittels einer Kompressionspumpe in eine schmiedeeiserne Flasche komprimiert, in deren Innerem sich der isoliert eingeführte Kondensator befand. Die Resultate waren bei 19° die folgenden:

p (Atm.)	D	p (Atm.)	D
20	1,0108 ± 0,0001	80	1,0439 ± 0,0003
40	1,0218 ± 0,0002	100	1,0548 ± 0,0003
60	1,0330 ± 0,0003		

Es bestätigt sich also, daß $\frac{D-1}{p}$ konstant ist $= 5{,}5 \cdot 10^{-4}$; dasselbe folgt also auch angenähert für den Quotienten $\frac{D-1}{\sigma}$, wenn σ die D. der Luft bedeutet. Dagegen zeigt die CLAUSIUS-MOSSOTTIsche Formel: $\frac{1}{\sigma}\frac{D-1}{D+2}$ eine schwache Abnahme mit wachsendem Druck. Vergleicht man die Werte für D mit den Brechungskoeffizienten für $\lambda = 0{,}546\ \mu$, die MAGRI neuerdings bestimmt hat, so findet man, daß die D-Werte ein wenig kleiner sind als die μ^2. (Ann. der Physik [4] **23**. 559—74. 5/7. [10/5.].) SACKUR.

Barta J. Karsten, *Über das gegenseitige Verhalten der Halogene, speziell der Systeme Chlor-Brom und Chlor-Jod.* Durch BALARD und BORNEMANN, sowie durch

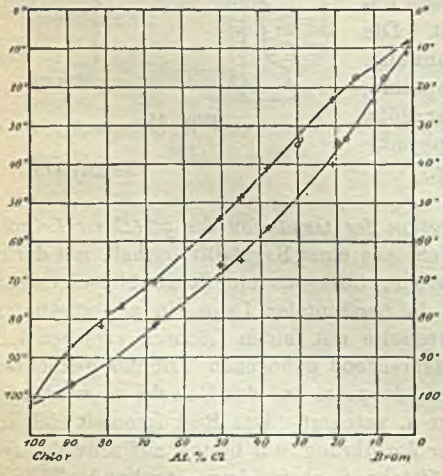


Fig. 19.

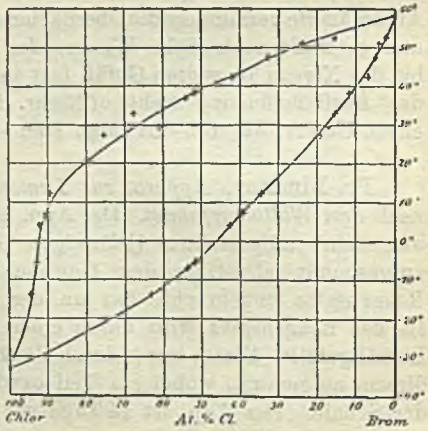


Fig. 20.

THOMAS und DUPUIS ist die Existenz einer festen Verb. BrCl oder BrCl und $BrCl_3$ im festen Zustande behauptet worden. Vf. weist nach, daß die dafür geltend gemachten Gründe völlig unzulänglich sind.

1. Die Schmelzkurven des Systems Br und Cl. Diese wurden wie üblich aufgenommen und durch analytische Beststt. der festen Phase ergänzt. Die Schmelzkurve besteht aus zweien, deren oberer die Anfangserstarrungs- und Endschmelzpunkte anliegen, und einer unteren, deren Punkte etwas weniger genau bestimmt sind. Es geht aus der Kurve Fig. 19 hervor, daß Cl und Br eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen bilden, und daß keine Andeutung einer möglichen Verb. vorhanden ist.

2. Die Siedepunktskurven sind in Fig. 20 dargestellt. Die untere entspricht der Konzentration der Fl., die obere der des Dampfes.

3. Schlußfolgerungen. Aus beiden Versuchsreihen geht hervor, daß eine Verb. weder im festen, noch fl., noch dampfförmigen Zustande zu erwarten ist.

Die Siedepunktskurven des Systems Cl und J hat Vf., soweit möglich, bei 740 mm bestimmt. STORTENBEKER (Ztschr. f. physik. Ch. **10**. 183; C. **1892**. II. 700) hatte schon durch Analyse der Dämpfe bei 30 und 80° gefunden, daß nur ein kleiner Überschuß an Cl im Dampf vorhanden war. Die Gemische wurden durch Leiten von Cl über reines J hergestellt, und die Zus. durch jedesmaliges Wägen annähernd bestimmt. Zunächst wurden mit einer vereinfachten Versuchsanordnung die Kpp. bei 740 mm aufgenommen, dann zur Aufnahme der Dampfkurve übergegangen. Hierbei wurde in der Weise verfahren, daß bei einer bestimmten Temperatur vorgewärmte Luft durch die Fl. gesaugt u. der dabei mitgeführte Dampf analysiert wurde. Durch den Verlust an der Verb. JCl_3 treten auch jetzt noch erhebliche Konzentrationsänderungen ein. Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 21 graphisch dargestellt. Das fl. Jod ist danach nicht nur bei 27°, sondern auch bei 100° und überdies im Dampfzustande nur sehr schwach dissoziiert. Das Auseinanderweichen der Kurven bei zunehmendem Überschuß an Cl und J ist die Folge des Unterschiedes zwischen Kpp. von JCl und J_2. JCl_3 dissoziiert völlig in $JCl + Cl_2$.

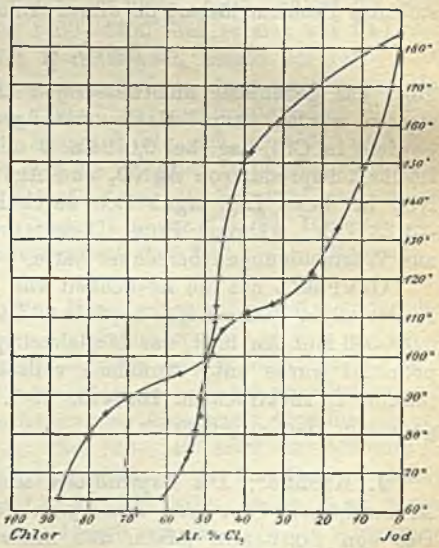


Fig. 21.

Übersicht der Verhältnisse aller Halogenpaare. Vf. stellt zunächst die Resultate MOISSANS, LEBEAUS, GORES, MAC IVORS, PRIDEAUXS über das Verhalten des F zu den anderen Halogenen mit ausführlicher Literaturangabe zusammen und vereinigt die folgenden Daten.

Jod: F. 113,6—113,8°, Kp. 185,5°, D. 4,95, mit Br: JBr dunkel bis schwarz. F. 40—41°, Kp. +116°, Da. = Dampf größtenteils dissoziiert; D. 4,416. $J_{fl.} + Br_{fl.} = JBr_{fl.} + 1{,}2$ cal. (BERTHELOT) — mit Cl: JCl dunkelrotbraun. F. 27,2°, Kp. 97,4°, Da. wenig dissoziiert. $J_{fl.} + Cl_{g.} = JCl_{fl.} + 5{,}8$ cal. (THOMSEN) — JCl_3 orange. F. 100° bei 16 Atm. Druck, sehr flüchtig, Da. völlig dissoziiert. D. 3,11. $JCl_{fl.} + Cl_{g.} = JCl_{3fl.} + 15$ g cal.; $J_{fl.} + Cl_{3g.} = JCl_{3fl.} + 21{,}5$ cal. (BERTHELOT) — mit F: JF_5 farblos. F. 8°, Kp. 97°, Da. bei 400—500° dissoziiert, D. 3,5.

Brom: F. —7,3°, Kp. 58,7°, D. 3,187; mit Cl keine Verb. $Br_{fl.} + Cl_{g.} =$

$BrCl_{fl.}$ + 0,7 cal. (BERTHELOT); mit F: BrF_3 farblos. F. 5°, Kp. 130—140°, Da. wahrscheinlich dissoziiert.

Chlor: gelb, F. 102°, Kp. —33,6°, $D^0_{fl.}$ 1,47, mit F keine Verb., keine Mischkrystalle, flüssig mischbar.

Fluor (farblos, flüssig blaßgelb): F. —223°, Kp. —187°.

Nur diejenigen Halogene können stabilere Verbb. eingehen, die sich im System der Elemente und in ihren Eigenschaften nicht sehr nahe stehen. Vf. verweist hier auf ABEGGs Theorie der polaren Elemente. Aus dem Verhalten von JBr- und BrCl-Gemengen scheint der Schluß gerechtfertigt, daß Cl und Br sich in ihren elementaren Eigenschaften näher stehen als Br und J. (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 365—92. 4/5. 1907. [22/12. 1906.] Amsterdam. Univ.-Lab.) MEUSSER.

R. Abegg, *Zwei neue Potentiale $NO_2' \longrightarrow NO_2$ und $Au^{\cdot} \longrightarrow Au$-Metall.* Entladungspotentiale von sauerstoffhaltigen Anionen sind im allgemeinen nicht bekannt, da bei der Elektrolyse nur O″-Ionen entladen werden. Für NO_2' erwies sich das Problem lösbar, da dieses Anion ein Gleichgewicht:

$$AgNO_2 + J \rightleftharpoons AgJ + NO_2$$

gibt, das gegenüber nichtwässerigen Lösungsmitteln und gegen die Gasphase gemessen werden kann. Nach vorläufigen Verss. von NEUSTADT liegt das Gleichgewicht in CCl_4-Lsg. bei 0,0794 n. J und 3,96 n. NO_2. Unter Berücksichtigung der Löslichkeitsprodd. von $AgNO_2$ und AgJ in W. und den Partialdrucken von J und NO_2 in dieser Lsg. ergab sich durch Rechnung das Normalpotential des NO_2' zu +1,23 Volt, während PICK (Dissertation Breslau 1906) übereinstimmend 1,1 Volt aus Wärmetönungen berechnet hatte.

CAMPBELL hat die Löslichkeit von Au_2O in konz. HNO_3 u. das Potential von Au-Metall in diesen Lsgg. bestimmt. Die Löslichkeit betrug z. B. in 11,66 n. HNO_3 0,000086 Mol. Au im l, das Löslichkeitsprod. $[Au^{\cdot}]\cdot[OH'] = 0{,}7\cdot 10^{-19}$. Das Normalpotential wurde unter Annahme vollständiger Dissoziation zu 1,46 Volt gefunden. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 440. 19/7. [10/5.*] Vortr. Hauptvers. Dtsch. Bunsengesellsch. Hamburg-Breslau.) SACKUR.

J. Krenner, *Die Krystallform und optischen Eigenschaften des Schullerschen Arsensulfides. Über den Dimorphin der Solfatara in den phlegräischen Feldern.* Das von SCHULLER (Math. und naturw. Berichte aus Ungarn **12**. 74; Ztschr. f. Krystallogr. **27**. 97) durch Sublimation im Vakuum erhaltene As_4S_3 (24,24 S, 76,76 As) scheint zwei Modifikationen zu besitzen, bildet im Vakuum Tafeln, aus CS_2 aber Säulchen von rhombischer Symmetrie (0,58787 : 1 : 0,88258). Dieselben sind spröde, leicht zerdrückbar, haben D^{19}. 2,6, positive, mäßig starke Doppelbrechung u. kaum bemerkbaren Dichroismus. Interessant ist, daß SCACCHI unter den Mineralien der Solfatara eins beschrieb, das in zwei aufeinander nicht beziehbaren Formen dort auftritt (prismatisch und pyramidal), die Formel As_4S_3 erhielt und *Dimorphin* genannt wurde. Später wurde von KENNGOTT dieses Dimorphin als Auripigment angesprochen u. verschwand infolgedessen aus der Literatur, jetzt stellt sich heraus, daß jenes Mineral und das künstliche Sulfid sowohl krystallographisch wie chemisch vollständig übereinstimmen, und daß infolgedessen der Dimorphin den ihm gebührenden Platz als wohl charakterisiertes und umschriebenes Mineral zu erhalten hat. (Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 476—84. 23/7. Budapest.) ETZOLD.

A. Körbs, *Beobachtungen über Variation der Krystalltracht des Natriumchlorids.* Bekannt ist, daß Harnstoffzusatz statt der Würfel Oktaeder von Kochsalz entstehen läßt. Vf. fand in Formamid und Essigsäure Stoffe, welche in gleicher Richtung,

aber wesentlich energischer wirken. Schwächer, aber deutlich wirksam waren Acetate, namentlich Ammoniumacetat. Sehr auffällig ist, daß ein Zusatz von Glykokoll (Aminoessigsäure) Kombinationen von mehreren Pyramidenwürfeln entstehen ließ, u. daß es möglich war, diesen Einfluß z. B. mit dem des Formamids zu kombinieren. Pyridin wirkte ähnlich wie A. nicht besonders stark, aber doch so, daß schöne Kubooktaeder entstanden. Der Vollständigkeit wegen sei noch auf den bereits vorher konstatierten Einfluß von Chrom- und Cadmiumchlorid, sowie der Mischung von Calciumchlorid mit Magnesiumsulfat hingewiesen. (Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 451 bis 460. 23/7. Leipzig.) ETZOLD.

F. O. Doeltz und Wl. Mostowitsch, *Versuche über das Verhalten des Schwerspats bei höheren Temperaturen.* KAHLBAUMsches $BaSO_4$ war beim Erhitzen auf 1404° im Marquartsschiffchen mit der Schiffchenmasse zu grünlichblauer Glasur geschmolzen. Körnchen von $BaSO_4$ waren bei 1453° auf Pt-Blech zu einer weißen Emaille geschmolzen. — $BaSO_4$ aus $BaCl_2$ u. H_2SO_4 wurden bei 1000° zu beständigem Gewicht gebracht, beim Glühen bei 1200° nahm es nicht, beim Glühen bei 1300° ständig wiederholt um 0,5—0,4 mg ab. Bei 1400—1450° ließ es sich auf Pt-Unterlage einschmelzen. — $BaSO_4$ aus $Ba(OH)_2$ + $(NH_4)_2SO_4$ zeigte bei 1450, 1500, 1550° dauernd ca. 0,5—1,0 mg Gewichtsabnahme u. lieferte einen weißen Beschlag auf den Rändern des Platinschiffchens. Bei 1550—1582° verflüchtigte sich die Substanz in 30 Min. fast völlig. Eine zweite Menge färbte sich bei 1567° in 5 Min. dunkel und backte zusammen. Bei 1578° war die Substanz in 1 Min. dunkel geworden u. zusammengebackt. In 10 Min. bei 1580° war die Substanz geschmolzen und hatte 9% ihres Gewichtes verloren. (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 146—48. 28/5. [17/4.] Berlin. Techn. Hochschule. Metallhüttenmännisches Lab.) MEUSSER.

Fr. Fichter, *Über Aluminiumnitrid.* Zur Herst. eines möglichst nitridreichen Gemisches verbrannte Vf. ein Gemenge von Aluminiumbronze und Ruß (1,5 g auf 32 g; zur Auflockerung) durch Erhitzen mit Gebläse an der Luft; die Rk. geht nach Beginn von selbst zu Ende. Um reines Aluminiumnitrid zu erhalten, muß O_2 ausgeschlossen werden. Vf. erhitzte entfettete und getrocknete Aluminiumbronze im Nickelrohr im Heraeusofen im N_2-Strom. Bei 720—740° setzt eine lebhafte Rk. ein, doch beginnt die Rk. schon unter dem F. des Al, da das Metallpulver (infolge Umhüllung mit Nitrid) nicht zusammenschmilzt. Um alles Al an N zu binden, muß die Operation nach Pulvern der M. wiederholt werden. Da die Aluminiumbronze nicht frei von Si und Fe war, war auch das Nitrid noch nicht vollkommen rein. Bläulichgraues Pulver ohne Zeichen von Krystallisation. Reagiert langsam mit dem Wasserdampf der Luft [zur vollständigen Umsetzung zu NH_3 und $Al(OH)_3$ ist Erhitzen mit W. auf höhere Temperatur (mehrstündiges Erhitzen im Einschmelzrohr auf 135° zersetzte nur etwa $^2/_3$) erforderlich], rasch und glatt beim Kochen mit Alkalilsg., stürmisch beim Schmelzen mit KOH. Beim Erhitzen in O_2 wandelt es sich unter Erglühen quantitativ in Oxyd (in Luft langsam und unvollständig) um, doch gelang die Best. der Bildungswärme durch Verbrennen im O_2 in der calorimetrischen Bombe nicht, da stets ein Teil (auch beim Verdünnen mit Benzoesäure oder Kohle) unverbrannt blieb; höchste beobachtete Verbrennungswärme 4167 cal. pro g.

Nach Vf. erfolgt die N_2-Bindung (DRP. 181991 u. 181992; C. **1907**. I. 1520) an aluminiumcarbidreiche Prodd., wie man sie beim Erhitzen von Tonerde und Kohle im elektrischen Ofen erhält, durch Nitridbildung aus vorhandenem freien Al. (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 322—27. 9/7. [31/5.] Basel. Univ.-Lab. I.) GROSCHUFF.

E. Wedekind, *Zirkoncarbid aus natürlicher Zirkonerde.* Der Vf. bediente sich

des natürlichen Zirkonoxyds (Chem.-Ztg. **30**. 938) in äußerst fein gemahlenem Zustande, das viel wohlfeiler ist, als das künstliche, reine Zirkondioxyd. Während MOISSAN durch Mischen des wasserfreien Oxyds mit Zuckerkohle u. etwas Öl und Erhitzen im elektrischen Ofen bei 1000 Amp. nur an den heißesten Stellen geschmolzene Stückchen erhielt, gelang dem Vf. die Reduktion des natürlichen Oxyds mit reiner Kohle bei längerer Einw. mit 600 Amp. Es entstanden geschmolzene oder gesinterte metallisch aussehende MM., die alle Eigenschaften des Zirkoncarbids ZrC (große Beständigkeit an der Luft, sowie gegen W. und HCl, Unbeständigkeit gegen w. konz. HNO_3, H_2SO_4 und Königswasser) aufwiesen. Zur Analyse wurden gut geschmolzene Stücke in einem Gemisch von HF u. HNO_3 gel. und im Filtrat Zr als ZrO_2 bestimmt. Die Best. des C erfolgte durch Oxydation des Carbids im O-Strom und Absorption der gebildeten CO_2 im Kaliapp. Der Vf. fand Zr 88,67 (ber. für ZrC 88,3), C 10,74 und 11,1 (ber. für ZrC 11,7). Das ZrC ist ein vortrefflicher Leiter des elektrischen Stromes. Kompakte Stücke können daher auch als Elektroden benutzt werden. Beim Erhitzen von ZrC im N-Strom auf Rotglut entsteht keine CN-Verb., sondern Zirkoniumnitrid. Mit S. J. LEWIS gelang dem Vf. die Reduktion der Zirkonerde mittels der KÜHNEschen Modifikation des GOLDSCHMIDTschen Verf. (Chem.-Ztg. **31**. 654—55. 29/6. Tübingen. Chem. Inst. d. Univ.)
BLOCH.

O. Hauser, *Sulfate der Zirkonerde.* (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. **45**. 185; C. **1905**. II. 101.) III. Über die Löslichkeit von Zirkonsulfat in Schwefelsäure-Wassergemischen und die Existenzbedingungen von saurem Zirkonsulfat. Vf. stellte die Isothermen bei 39,5° und teilweise bei 22° fest. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist sehr gering. Die Löslichkeit von *Zirkonsulfattetrahydrat*, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (in reinem W. 19,5% ZrO_2 und 25,46% SO_3 bei 39,5°), nimmt mit zunehmender H_2SO_4-Konzentration zunächst rasch ab und steigt dann nach Durchlaufen eines flachen Minimums (0,31% ZrO_2 und 42,0% SO_3; 0,15% ZrO_2 und 56,7% SO_3) plötzlich wieder an. Bei 61,4% SO_3 und 4,40% ZrO_2 (39,5°) erfolgt die Umwandlung des neutralen Salzes in *saures Zirkonsulfattrihydrat*, $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (monokline Nadeln oder Prismen, oft $1^1/_2$ cm lang; D^{19}. 2,020). Da diese Umwandlung zu langsam erfolgt, wurde bei den weiteren Verss. der Bodenkörper durch Ausfällen dargestellt (die Krystallisation des sauren Trihydrats erforderte bei 61,4—64% SO_3 ca. 10—12 Tage, bei 64—70% 12 Stdn.; zur Feststellung der Gleichgewichte wurden je 8—30 Tage verwandt). Die Isotherme konnte so bis 0,96% ZrO_2 und 68,4% SO_3 verfolgt werden; darüber hinaus ist die Krystallisationsgeschwindigkeit zu gering, um übereinstimmende Resultate zu erhalten. Zur Darst. des $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ löst man 20 g $Zr(SO_4)_2$ behutsam in W., fügt zur klaren Lsg. sofort 100 ccm H_2SO_4 (1,84) und läßt 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur gegen Feuchtigkeit geschützt stehen (zerfließt sofort an der Luft und wandelt sich nach wenigen Minuten in feste Krusten neutralen Salzes um; beim vorsichtigen Erhitzen zur Entfernung des Krystallwassers geht auch H_2SO_4 fort; wird durch konz. HNO_3 nur sehr langsam zers., so daß man die Krystalle unbedenklich damit von anhängender H_2SO_4 befreien kann). Durch Einw. konz. H_2SO_4 (1,84) auf saures Trihydrat entsteht das ebenfalls sehr hygroskopische *saure Zirkonsulfatmonohydrat*, $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ (D. ca. 2,05).

IV. Über das Verhalten konzentrierter Zirkonsulfatlösungen beim Kochen und die Existenzbedingungen des zweiten basischen Salzes $2ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 5H_2O$. Gegenüber den in Abschnitt II. geschilderten Verhältnissen mußte die Angabe ROSES (ROSE-FINKENER, Handbuch, I., S. 400), daß stark verd. $Zr(SO_4)_2$-Lsgg. beim Kochen vollständig unter Abscheidung von Zirkonhydroxyd zers. werden, auffallen. Vf. fand, daß solche Lsgg. bei längerem Kochen sich in der Tat schwach trübten. Weiter fand Vf., daß bei konz. Lsgg. der Kp. während

des Kochens langsam (von 112 auf 103°) fällt. Es scheidet sich schließlich ein bisher unbekanntes krystallisiertes *basisches Zirkonsulfat*, $2ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 5H_2O$, ab; der Kp. blieb dann konstant, und die überstehende Lsg. enthielt 12,8% ZrO_2 und 19,2% SO_3. Bei mäßig konz. Lsgg. scheidet sich dieses Salz nicht ab. D^{19}. 2,834; in W. etwas l. mit schwach saurer Rk. (Geschmack des festen Salzes neutral); erst nach sehr langem Stehen mit W. tritt allmählich B. von $4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 14H_2O$ auf; ll. in SS.; NH_3 und fixe Alkalien verwandeln das feste Salz nur unvollständig in Hydrat; Erhitzen auf 300° in trockenem Luftstrom gibt leicht $2ZrO_2 \cdot 3SO_3$.

V. Über die Einwirkung von Zirkonhydroxyd auf Zirkonsulfatlösungen und das angebliche Salz $ZrO \cdot SO_3$. Die Verss. des Vfs. ergaben, daß die relative aufgenommene Menge ZrO_2 in $Zr(SO_4)_2$-Lsgg. in erster Linie abhängt von dem Zustand des angewandten Zirkonhydroxyds. In der Kälte frisch gefälltes, feuchtes Hydroxyd wird in größerer Menge als getrocknetes, staubförmiges aufgenommen. Bei 60° eingetrocknete Lsgg. lieferten stets Gallerten. Durch konz. Lsgg. von Elektrolyten (Na_2SO_4, NaCl, Ammoniumsulfat) wurde die Zirkonerde wieder als Hydrogel gefällt unter Mitreißen eines Teiles der in der Lsg. vorhandenen Salze. Die Lsgg. sind stets trübe und opalisierend. Man hat es daher mit kolloidalen Lsgg. von Zirkonhydroxyd in Sulfatlsgg. und nicht mit solchen eines Salzes $ZrOSO_4$ zu tun. Dies ergibt sich auch daraus, daß nicht dieselben Endgleichgewichte erhalten werden, wie nach Abschnitt II. erwartet werden sollte. Die Lsgg. enthielten stets weit mehr ZrO_2; da das kolloidale Hydroxyd von verd. H_2SO_4 nicht angegriffen wird, nimmt es nicht an der Zersetzungsrk. teil. RUERS (Ztschr. f. anorg. Ch. **46**. 456; C. **1905**. II. 1156) Annahme, daß das überschüssige Hydroxyd nicht als solches, sondern als kolloidale Zirkonschwefelsäure von bestimmter stöchiometrischer Zus. gel. sei, ist nicht nötig; die ausflockende Wrkg. gewisser Ionen (z. B. Oxalationen) kann durch andere (SO_4-Ionen) verhindert werden, und der Gehalt des mit HCl erhaltenen Gels an H_2SO_4 erklärt sich aus der großen Neigung des Zirkonhydroxydhydrogels, Absorptionsverbb. zu bilden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 196—212. 17/6. [14/4.] Charlottenburg. Techn. Hochsch. Anorg. Lab.)

GROSCHUFF.

Eugen Spitalsky, *Über den Zustand der Chromate und der Chromsäure in wässeriger Lösung.* (Cf. Ztschr. f. anorg. Chem. **53**. 184; C. **1907**. I. 1308.) Die von ABEGG u. COX (Ztschr. f. physik. Ch. **48**. 725; C. **1904**. II. 503) gezogenen Schlüsse über den Zustand der Chromate und der Chromsäure in wss. Lsg. sind unhaltbar, da sie auf der Voraussetzung beruhen, daß bei gegebener Temperatur die CrO_3-Gleichgewichtskonzentration immer konstant bleibt, eine reine Lsg. von gleichem CrO_3 Gehalt aber H-Ionen enthält. Vf. untersuchte den Zustand derselben durch Messung der $H^{\cdot}$-Konzentration in verschieden konz. Lsgg. von CrO_3, Chromaten und ihren Gemischen bei 25° (ohne Zusatz von A.) nach der Methode der Diazoessigesterkatalyse von BREDIG u. FRAENKEL (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 525; C. **1905**. II. 805). Die Verss. konnten ebensogut wie im Pt-Kölbchen auch in paraffinierten Glasgefäßen ausgeführt werden; im letzteren ging die freiwillige Zers. des Esters mit „Leitfähigkeitswasser" nur wenig langsamer, mit verd. Säurelsgg. etwas besser von statten. Wegen der beschränkten Löslichkeit des Diazoessigesters in W. muß man die Katalysatorlsg. (1—2 ccm) im Fallröhrchen in die Diazoessigesterlsgg. (20—30 ccm) einfallen lassen (nicht umgekehrt). Die Reduktion der CrO_3 durch den bei der Zers. entstehenden Glykolsäureester tritt unter den vom Vf. eingehaltenen Bedingungen so langsam ein, daß sie erst merklich wird, wenn die Hauptrk. und die katalytische Messung bereits vorüber sind. Für die Berechnung der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration ($C_{H^{\cdot}}$) wurde nach Verss. von FRAENKEL und vom Vf. der Koeffizient k_h in der Gleichung: $C_{H^{\cdot}} = k/k_h$ (k Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung

in wss. Lsg.) gleich 38,5 gesetzt. Die Messungen sind im Original in zahlreichen Tabellen zusammengestellt.

Für verd. Lsgg. ergibt sich folgendes: Freie CrO_3 ist in Übereinstimmung mit OSTWALD (Ztschr. f. physik. Ch. **2.** 78; C. **88.** 440) praktisch vollständig in Form von starker, zweibasischer Dichromsäure, $H_2Cr_2O_7$, vorhanden, welche bei einer Verdünnung von 500 l praktisch vollständig in 3 Ionen ($2\,H^{\cdot}$ u. Cr_2O_7) dissoziiert ist. Eine weitergehende Dissoziation (wie nach ABEGG u. COX zu erwarten), ist selbst bei einer weiteren ca. 15fachen Verdünnung nicht bemerkbar. Der $H^{\cdot}$-Ionengehalt wird durch $K_2Cr_2O_7$-Zusatz nicht geändert, durch K_2CrO_4-Zusatz stark erniedrigt, und zwar verbraucht das zugesetzte K_2CrO_4 eine ihm äquivalente $H^{\cdot}$-Ionmenge. Verd. $K_2Cr_2O_7$-Lsgg. enthalten daher praktisch das neutrale Salz der Dichromsäure, und K_2CrO_4 verhält sich gegenüber CrO_3 in wss. Lsg. wie Alkali, indem das CrO_4''-Ion unter Neutralisation von $H^{\cdot}$-Ionen praktisch vollständig in das Cr_2O_7''-Ion übergeht. In verd. Lsgg. mit CrO_3-Überschuß existiert weder CrO_3-Anhydrid noch Monochromsäure, H_2CrO_4.

Komplizierter sind die Verhältnisse in konzentrierteren Lsgg. Reine $K_2Cr_2O_7$-Lsgg. zeigen einen, wenn auch kleinen Gehalt an $H^{\cdot}$-Ionen: eine Lsg. von 0,1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ im l enthält 0,00026 Mol. $H^{\cdot}$-Ion, entsprechend einer Spaltung von 0,13% Cr_2O_7 (bei 0,017 Mol. $K_2Cr_2O_7$ im l 0,28%). Diese Spaltung vollzieht sich hauptsächlich nach der Rk.:

$$H_2O + Cr_2O_7'' \rightleftharpoons 2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot} \qquad (1)$$

Wie im Original eingehend auseinandergesetzt wird, finden nebenbei noch andere Rkk., und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach:

$$CrO_4'' + H^{\cdot} \rightleftharpoons HCrO_4' \qquad (2)$$

sowie in konzentrierteren Lsgg. in sehr geringer Menge:

$$HCrO_4' + H^{\cdot} \rightleftharpoons H_2CrO_4 \qquad (2a)$$

statt; die B., bezw. Spaltung von Polychromaten (z. B. Cr_3O_{10}'') und die B. von CrO_3-Anhydrid sind dabei praktisch nicht anzunehmen. Bei Verdünnungen, wo praktisch nur die Rkk. (1) und (2a) nebeneinander stattfinden, sind ihre Gleichgewichtskonstanten $k_1 = \frac{(CrO_4'')^2(H^{\cdot})^2}{(Cr_2O_7'')}$ u. $k_2 = \frac{(CrO_4'')(H^{\cdot})}{(HCrO_4')}$ ungefähr $k_1 = 5{,}1 \cdot 10^{-12}$ und $k_2 = 2{,}7 \cdot 10^{-7}$. Die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration der $K_2Cr_2O_7$-Lsgg. ändert sich mit der Verdünnung schneller, als es die Hydrolyse allein verlangt (ändert sich bei 5facher Verdünnung auf das 3fache). Bei Zusatz kleiner Mengen K_2CrO_4 zu $K_2Cr_2O_7$-Lsg. geht das $H^{\cdot}$-Ion mit dem CrO_4''-Ion nach (1) in Cr_2O_7'', nebenher zum Teil auch nach (2) in $HCrO_4'$-Ion über.

Auf Grund dieser Ergebnisse läßt sich auch vorhersehen, daß in reinen K_2CrO_4-Lsgg. die Vorgänge:

$$2H_2O + CrO_4'' = H_2CrO_4 + 2OH'$$
$$\text{und } H_2O + 2CrO_4'' = Cr_2O_7'' + 2OH'$$

sich abspielen werden; diese Rkk. machen die Lsg. alkalisch.

Zum Schluß werden auf Grund der Resultate des Vf. die wichtigsten Literaturangaben über die Chromsäure und Chromate in wss. Lsgg. diskutiert. Über die Änderung des Absorptionsverhältnisses beim Verdünnen gehen die Angaben verschiedener Forscher auseinander, wahrscheinlich infolge Nichtberücksichtigung der CO_2 im W.; da die Dissoziationskonstante der CO_2 viel größer ist als die der Rk. (1), wird die Anwesenheit der CO_2 die Umwandlung von K_2CrO_4 in $K_2Cr_2O_7$ befördern. Die von COX (Ztschr. f. anorg. Ch. **40.** 146; **50.** 226; C. **1904.** II. 407; **1906.** II. 1169) festgestellten Bedingungen für die Darst. verschiedener chromsaurer und an-

derer (wl.) hydrolysierbarer Salze werden theoretisch dahin erweitert, daß ein jedes solches Salz einen bestimmten minimalen Wert des Prod. („hydrolytisches Beständigkeitsprodukt"):

$$(\text{„Säureion"})^m\,(H^{\cdot})^n = L = (\text{„Anhydrid"})^p \cdot k_{konst.}$$

für seine Beständigkeit als Bodenkörper verlangt, wo „Anhydrid" die in diesem Fall konstante Konzentration des sich von dem Salze abspaltenden, als solches meistens kaum nachweisbaren Säureanhydrids ist, da es unter Aufnahme von W. in Säureion u. H'-Ion mit einer meist sehr großen Gleichgewichtskonstante k übergeht. L ist für das betreffende Salz immer (auch in Ggw. fremder SS. bezw. Basen) charakteristisch. Ähnliches gilt, wenn $L = (\text{„Kation"})^m\,(OH')^n$ ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 265 bis 314. 9/7. [15/5.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

A. Dumanski, *Ultramikroskopische Untersuchungen des Eisenhydroxydhydrosols.* Vf. macht Mitteilungen über die Größe der nach der von ihm aufgestellten Hypothese in der kolloidalen Lsg. des Eisenhydroxyds enthaltenen, feinen, außerordentlich kleinen Hüllen. Hierzu wurde die ultramikroskopische Methode von COTTON angewendet und ein MARTENSsches Mikroskop mit Bogenlampe. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. **2**. 10—12. Juli.) BRAHM.

Alfred Benrath, *Über den Farbenwechsel von Kobalt- und Kupferchlorid in Lösung.* Nur Chloride, welche den Farbumschlag verhindern, bilden mit $CoCl_2$, bezw. $CuCl_2$ komplexe Salze die mit osmotischen Methoden nachweisbar sind, denn nur in diesem Falle ist die Siedepunktserhöhung durch Zusatz des Chlorides zur Lsg. von $CoCl_2$ (bei Zusatz von $HgCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $SnCl_2$), bezw. von $CuCl_2$ ($CdCl_2$, NaCl, HCl) kleiner als die nach dem DALTONschen Gesetz berechnete. Sonst ist sie gleich oder größer (bei Zusatz von $BaCl_2$, $CaCl_2$, NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$, HCl zu $CoCl_2$-Lsgg., bezw. von HgCl zu $CuCl_2$-Lsgg.), u. der Farbumschlag beruht auf der B. niederer Hydrate, sowohl in reinem W. als auch in Ggw. von Chloriden (cf. LEWIS, Ztschr. f. physik. Ch. **56**. 223; C. **1906**. II. 656), nicht auf Komplexbildung (cf. DONNAN, Ztschr. f. physik. Ch. **53**. 315; C. **1905**. II. 1404). Aus Best. der Gefrierpunktserniedrigung u. Siedepunktserhöhung von $CoCl_2$-Lsgg. ergibt sich ein nur wenige % betragender Rückgang der Dissoziation beim Erhitzen u. ein Fortschreiten derselben beim Vergrößern der Konzentration. Ferner steigert sich die Temperatur der Blaufärbung sowohl in reinen, wie in den chloridhaltigen $CoCl_2$-Lsgg. proportional dem Wasserzusatz (bei HCl geringer). Da die Konzentration der Cl-Ionen in diesen Lsgg. nicht dieselbe ist, so kann die Blaufärbung nicht durch die Wrkg. der Ionen hervorgerufen werden. Die WERNERsche Theorie kann erst berücksichtigt werden, wenn der Hydratationsgrad der Salze in Lsg. bekannt ist.

Nach HARTLEY [Trans. Chem. Soc. **83**. 401 (1903)] beruht die Blaufärbung alkoh. $CoCl_2$-Lsgg. auf B. von Alkoholaten, die durch W. zers. werden. Vf. stellte ein blaues Methylalkoholat, $CoCl_2 \cdot 2\,CH_3OH$, aus wasserfreiem $CoCl_2$ u. CH_3OH dar. (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 328—32. 9/7. [14/6.] Königsberg. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Voller, *Radioaktivität.* Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 369—72. 5/7. [10/5.*] Hamburg. Vortrag auf der XIV. Hauptvers. der Dtsch. Bunsengesellsch. in Hamburg.) SACKUR.

W. Marckwald, *Das chemische Verhalten der radioaktiven Substanzen.* Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 372—74. 5/7. [10/5.*] Berlin. Vortrag auf der XIV. Hauptvers. der Dtsch. Bunsengesellsch. in Hamburg.) SACKUR.

G. Meyer, *Die Entwicklung von Helium aus radioaktiven Substanzen.* Übersicht über den gegenwartigen Stand der Forschung auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 375—77. 5/7. [10/5.*] Freiburg i. Br. Vortrag auf der XIV. Hauptvers. der Dtsch. Bunsengesellsch. in Hamburg.) SACKUR.

F. von Lerch, *Die Natur der radioaktiven Strahlung.* Bericht über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 377—83. 5/7. [10/5.*] Wien. Vortrag auf der XIV. Hauptvers. der Dtsch. Bunsengesellsch. in Hamburg.) SACKUR.

Otto Hahn, *Die Atomzerfallshypothese.* Bericht über den gegenwärtigen Stand der Forschung. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 383—88. 5/7. [10/5.*] Berlin. Vortrag auf der XIV. Hauptvers. der Dtsch. Bunsengesellsch. in Hamburg.) SACKUR.

M. Levin, *Einige Folgerungen aus der Hypothese des Atomzerfalles.* Überblick über den gegenwärtigen Stand der Forschung. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 390—93. 5/7. [10/5.*] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch. Vortrag auf der XIV. Hauptvers. d. Dtsch. Bunsengesellsch. in Hamburg.) SACKUR.

Stefan Meyer u. Egon v. Schweidler, *Einige Versuche mit β-Strahlen von Radium E.* Bemerkung zu der Publikation von H. W. SCHMIDT (S. 441). Die Vff. hatten zwei Arten Ra E, Ra E_1 u. Ra E_2, angenommen, während SCHMIDT eine Beimengung von Ra D annimmt, um die zu hohe HC (6,5 statt 4,8 Tage) zu erklären. Bei der Arbeitsmethode der Vff. war der Einfluß von Beimengungen mit konstanter Strahlung ausgeschlossen. RUTHERFORD erhielt aus dem Anstieg der β Aktivität die HC 6 Tage, aus dem Abfall (nach dem Glühen 4,5 Tage). Die Annahme von zwei sukzessiven Prodd. Ra E_1 u. Ra E_2 macht diese Erscheinung verständlich. (Physikal. Ztschr. **8**. 457. 15/7. [6/6.] Wien.) W. A. ROTH-Greifswald.

Stefan Meyer und Egon v. Schweidler, *Über die Zerfallskonstante von Radium D.* Die bisherigen Daten divergieren fast um 100%. Eine theoretische Überlegung zeigt, daß die auf die Messung der α-Strahlen des Ra C u. Ra F gegründete Berechnung zu verläßlicheren Werten für die mittlere Lebensdauer von Ra D führt, als diejenige, die auf der Messung der β-Strahlen von Ra C u. Ra E_2 basiert. Ein Pt-Blech wird fast 9 Monate mit 0,5 g ca. 60%igem Ra-Ba-Br_2 im geschlossenen Gefäß aufbewahrt und dann auf seine Strahlung untersucht. Eine Kontrolle zeigt, daß die β Strahlung fast zu vernachlässigen ist. Aus der Messung der α Strahlung folgt HC = 11,9 Jahre (die Berechnungsweise muß im Original eingesehen werden), aus der β-Strahlung 35,7 Jahre. Der erste Wert ist der zuverlässigere. Ra C scheint kein einheitlicher Körper zu sein. Beobachtungen über die Änderungen der α-Aktivität alter Präparate, in denen Ra F aus Ra D erzeugt wurde, stützen die Annahme, daß HC ca. 12 Jahre ist. (Physikal. Ztschr. **8**. 457—61. 15/7. [Mai.] Wien.) W. A. ROTH-Greifswald.

Theodore William Richards u. George Shannon Forbes, *Die quantitative Synthese von Silbernitrat und die Atomgewichte von Stickstoff und Silber.* Die lebhaften Erörterungen, die in jüngster Zeit über die Frage der *Atomgewichte des Stickstoffs und des Silbers* stattgefunden haben (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 6; C. **1906**. I. 427) veranlaßten die Vff., die *Synthese des Silbernitrats* von neuem auszuführen, obgleich diese von STAS in großem Maßstabe und mit größerer Sorgfalt, als je zuvor durchgeführt worden ist. Da die Darst. reinen Silbers schon ausgeführt ist, bestand die größte Schwierigkeit in dem Nachweis der Reinheit des gebildeten Nitrats

und den Maßnahmen, die zu treffen waren, um die Möglichkeit eines Verlustes von Ag während des Prozesses zu vermeiden.

Betreffs der Einzelheiten bei der Darst. der reinen Materialien (HNO_3, Ag, Wasser und Luft, die beim Eindampfen der $AgNO_3$-Lsg. benutzt wurde) sei auf das Original verwiesen. Für die Darst. des Silbernitrats aus reinem Ag u. reiner HNO_3 wurden zwei Rundkölbchen aus geschmolzenem Quarz von 0,03—0,04 l Fassungsvermögen benutzt, deren Hälse 11 cm lang waren u. einen inneren Durchmesser von 6—9 mm besaßen. In diesen Kölbchen wurde das gewogene Ag in HNO_3 gelöst, die Lsg. verdampft und das erhaltene $AgNO_3$ gewogen. Die dabei angewandten Vorsichtsmaßregeln und besonders auch der bei der Verdampfung für die Zuführung der gereinigten Luft benutzte App. werden eingehend beschrieben. Einer der Hauptvorzüge des letzteren besteht darin, daß das Eintrittsrohr für den Luftstrom mit einer Haube verschmolzen ist, die den Kolbeninhalt schützt. Alle Wägungen wurden auf einer neuen TRÖMNERschen Wage von 0,01 mg Empfindlichkeit durch Substitution ausgeführt. Schlußwägungen wurden nur vorgenommen, wenn das Hygrometer im Wägeraum über 40 stand. Die Kolben konnten an aufeinanderfolgenden Tagen mit Variationen gewogen werden, die 0,00003 g nicht überstiegen. Als Vakuumkorrektur wurden jedem gewogenen g $AgNO_3$ 0,000132 g zugefügt, von jedem g Ag 0,000030 g abgezogen, wobei die D.D. zu 4,35 bezw. 10,49, die D. der Messinggewichte zu 8,3 angenommen wurden. Bei 6 Synthesen wurden als Mittel aus 100,000 Tle. Ag 157,480 Tle. $AgNO_3$ erhalten, u. zwar bei 4 Synthesen übereinstimmend 157,480, bei 2 Synthesen 157,481. STAS erhielt bei 9 Bestst. 100,000: 157,475 als mittleres Verhältnis, bei Schwankungen von 157,463—157,488.

Der umfangreichste Teil der Unterss. galt der Feststellung des Reinheitsgrades des synthetisierten $AgNO_3$. Die nach dieser Richtung hin ausgeführten Verss. (betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen) ergaben, daß von den 157,480 g $AgNO_3$, die aus 100,000 g Ag erhalten worden waren, als maximale Korrektur abzuziehen sind: für gelöste Luft 0,000, zurückgehaltenes W. 0,0016 g, zurückgehaltenes Ammoniumnitrat 0,0007 g, Nitrit 0,000, freie S. 0,000. Das korrigierte Gewicht des aus 100,000 g Ag erhaltenen $AgNO_3$ würde dann 157,478 betragen. Da die angegebenen Zahlen die Maximalwerte der möglicherweise vorhandenen Verunreinigungen darstellen, kann das Gewicht des $AgNO_3$ nicht niedriger sein, als 157,478, während es andererseits nicht höher sein kann, als der unkorrigierte Wert 157,480. Der Mittelwert **157,479** wird deshalb als der richtige angenommen. Mit dem Verhältnis 100,000 Ag: 157,479 $AgNO_3$ ist der neuerdings befürwortete Wert für das At.-Gew. des N nicht vereinbar, wenn Ag als 107,930 angenommen wird. Ist andererseits das neue At.-Gew. des N richtig, so muß Ag einen bedeutend niedrigeren Wert besitzen, und zwar muß N = 14,037 sein, wenn Ag als 107,93 angenommen wird. Dagegen muß N = 14,0008 sein, wenn Ag als 107,880 angenommen wird. Um zwischen den beiden Werten entscheiden zu können, müssen noch andere Verbb., besonders die Chlorate und die Ammoniumsalze untersucht werden. Unterss. nach beiden Richtungen hin sind im Gange. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 808—26. Juni; Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 34—57. 7/8. [26/5.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

Theodore William Richards u. Grinnell Jones, *Das Molekulargewicht des Silbersulfats und das Atomgewicht des Schwefels.* Vff. besprechen zuerst die Gründe, aus denen die bisher ausgeführten Bestst. des *Atomgewichts des Schwefels* nicht zu vollkommen sicheren Werten geführt haben, und berichten dann über Verss., dieses At.-Gew. aus dem Verhältnisse Ag_2SO_4 : AgCl neu zu bestimmen. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß aus reinstem $AgNO_3$ Ag_2SO_4 dargestellt und dieses, nach dem Schmelzen in einem Strome von trockner Luft und SO_3, durch Erhitzen

in einem Strome reiner HCl in das Chlorid übergeführt wurde. Die Durchführung dieser Verss. bot erhebliche Schwierigkeiten, doch gelang es den Vff., diese zu überwinden. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Die D. von Ag_2SO_4 wurde als 5,45 ermittelt.

Aus 100,000 Tln. Ag_2SO_4 wurden als Mittel von 10 Beststt. 91,933 Tle. AgCl erhalten. Das Maximum betrug 91,936, das Minimum 91,929. Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes ist verschwindend klein. STAS fand im Silbersulfat 69,203% Ag. Da nach den Unterss. von RICHARDS und WELLS AgCl 75,2632% Ag enthält, berechnet sich aus den Resultaten der Vff. der Ag-Gehalt des Silbersulfats als 69,192%, das sind 0,011% weniger. Es muß angenommen werden, daß das STASsche Silbersulfat durch Wasserstoff nicht vollkommen reduziert worden ist, und daß das von STAS verwendete Ag nicht reiner war, als bei anderen Verss.

Wie bei der Unters. des Silbernitrats (vgl. das vorstehende Ref.) sind auch im vorliegenden Falle zwei ungewisse Verhältnisse vorhanden. In beiden Fällen ist das Verhältnis Ag : O unsicher. Das zweite unsichere Verhältnis ist im ersteren Falle das Verhältnis N : O, beim Silbersulfat aber das Verhältnis S : O. In jedem dieser beiden Fälle ist es für die genaue Feststellung aller Beziehungen notwendig, daß noch ein zweites Verhältnis, und zwar das Verhältnis Ag : S oder O : S oder Cl : O mit der jetzt erreichbaren Genauigkeit bestimmt wird. Ist O = 16, so entsprechen sich die folgenden Werte der At.-Geww. des Silbers und des Schwefels:

Ag = 107,93	S = 32,113
Ag = 107,89	S = 32,078
Ag = 107,88	S = 32,069.

Wie beim N ist es der niedrigste Wert, der durch die jüngsten Beststt. der D.D. von Gasen gestützt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 826—44. Juni; Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 72—96. 7/8. [26/5.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

L. Moser, *Über das Kupfersuperoxyd.* I. Bei der Einw. von Cl_2 auf KOH oder NaOH von verschiedener D. enthaltende Lsgg. wurde eine von KRÜGER beschriebene rote Lsg. nicht erhalten und nur sehr geringe Mengen aktiver O beobachtet. II. Ebensowenig führte die Einw. von Alkalihypobromit zu Kupfersuperoxyd. III. Ozon wirkt auf Cuprilsgg. nicht oxydierend. IV. Durch H_2O_2 wollen schon verschiedene Forscher Kupfersuperoxyd erhalten haben. Fügt man zu einer 2-n. $CuSO_4$-Lsg. 3%ig. H_2O_2 hinzu, so färbt sich die Fl. gelbgrün u. sieht im auffallenden Lichte trübe aus, ohne daß sich bei längerem Stehen ein unl. Prod. abscheiden würde. Bei Anwendung von 30%ig. H_2O_2 fällt sofort ein gelbgrüner Nd., und es entweicht O_2. Die über dem Nd. befindliche Fl. zeigt die Farbe des $Cu^{\cdot\cdot}$-Ions. Durch Alkali wird der Nd. stürmisch zers. Da sich bei dieser Rk. S. bildet, so verfährt man zweckmäßig folgendermaßen. In im W. fein verteiltes $Cu(OH)_2$ läßt man H_2O_2 fließen, bis dieses im Überschuß vorhanden ist. Die Suspension wird dabei braun. Diese wird schnell abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen, bis Titansulfat keine Gelbfärbung mehr verursacht. Das entstandene Prod. erscheint u. Mk. krystallinisch, löst sich leicht in verd. SS. unter Entw. von O_2 und B. von H_2O_2. Durch die Analysen erscheint festgestellt, daß das Atomverhältnis von Cu : Superoxydsauerstoff 1 : 1 ist. Während der langsamen Zers. wächst die durch SS. entstehende Menge O bis zu einer gewissen Grenze. Es scheint dabei eine unbeständige Zwischenstufe zu entstehen, welche die Brücke zum letzten Zerfallsprod. CuO bildet. Spuren von Ä. führen bei gewöhnlicher, leichter bei höherer Temperatur Zerfall des Kupfersuperoxyds herbei. Es darf geschlossen werden, daß die Verb. im unzers. Zustand 1 Mol. W. enthält. Beim Kochen mit W. entwickelt sie

O, die Fl. reagiert neutral, in verd. SS. ist sie ll. unter B. von H_2O_2 und O_2, in konz. HCl ist sie unter Entw. von Cl_2 und O_2 l., mit Alkalien setzt sie sich unter B. von Hydroxyd und O_2 um.

V. Mit Na_2O_2 entstand bei verschiedenen Versuchsbedingungen das Superoxyd, es zerfiel jedoch katalytisch unter Entw. von O_2. VI. $K_2S_2O_8$ lieferte auch in alkal. Lsg. kein Superoxyd. VII. Entgegen den Angaben W. SCHMIDS findet durch Einw. von MnO_2 oder PbO_2 auf Cuprisalze keine Superoxydbildung statt.

Die einzige Methode, um $CuO_2 \cdot H_2O$ darzustellen, besteht also in der Oxydation von fein verteiltem $Cu(OH)_2$ durch H_2O_2 in neutraler Lsg., wobei die Temperatur nahe 0° sein soll. Im feuchten Zustand zerfällt das CuO_2 rasch unter Abgabe von O_2 und W., im trockenen nur sehr langsam. (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 121—40. 28/5. [8/4.] Wien. Lab. f. analyt. Chem. d. Techn. Hochschule.) MEUSSER.

G. Boeris, *Krystallographische Beobachtungen am Kupfersulfat.* Die bisher noch nicht bekannten Zwillinge wurden durch schnelles Erkalten aus in der Wärme fast konz. Lsg., sowie aus vorher nicht konz. Lsg., welche mit einer gewissen Langsamkeit krystallisiert, erhalten. Sie folgen der von BRÖGGER am Hydrargillit entdeckten Verzwillingung; beide Individuen haben fast immer dieselbe Größe, dieselbe Kombination, und an beiden besitzen die Flächen derselben Form die gleiche Entwicklung. (Atti della Società Italiana di Scienze Naturali, Milano **44**. 73—85. Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 489—90. 23/7. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Arthur Rosenheim, *Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs. III. Mitteilung. Das Cyanid des fünfwertigen Molybdäns.* (Fortsetzung von Ztschr. f. anorg. Ch. **49**. 148; C. **1906**. II. 13) In der II. Mitteilung wurde die Verb. $K_5Mo(OH)_2(CN)_8 \cdot 2H_2O$ beschrieben, die sich in ihren Eigenschaften mit einer von CHILESOTTI beschriebenen $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$ als identisch erwiesen hatte. Bei weiterer Unters. mit großen Mengen des Salzes ergab sich, daß die von CHILESOTTI gefundene Zus. die richtige ist, die Verbindung enthält aber, wie die Titration mit Permanganat zeigt, fünfwertiges Mo. Wie dies mit der Formulierung in Einklang zu bringen ist, ist bisher nicht ersichtlich. Die Verb. ist gegen SS. und Alkalien sehr beständig. Das aus dem K-Salz entstehende Zn- und Cd-Salz besteht aus gelben, das Ni-Salz aus grüngelben, das des zweiwertigen Co aus rötlichgelben Nadeln. Cu^{II} bildet einen amorphen, violettbraunen, Ag einen weißgelben Nd. Viele dieser in W. unl. Salze lösen sich in sd., konz. NH_3 und geben dann krystallisierte Metallamine, die sich teilweise in mehreren Verbindungsstufen mit NH_3 bilden. — $Tl_4Mo(CN)_8$. B. aus der wss. Lsg. des K-Salzes u. von Thallonitrat der wss. Lsg. in äquivalenter Menge; glänzend rotgelbe, in W. wl. Nadeln. *Cadmiumsalz*, $Cd_2Mo(CN)_8 \cdot 8H_2O$, hellgelbe, mkr., in W. unl. Nadeln. — *Cadmiumammin*, $Cd_2(NH_3)_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$, aus konz., sd. NH_3-Lsg. tiefgelbe Nadeln. *Kupferammin*, $Cu_2(NH_3)_4Mo(CN)_8 \cdot 7H_2O$, tiefgrüne Nadeln aus einer Lsg. des violettbraunen, amorphen Nd. in konz. NH_3. Der vorliegende Molybdäncyankomplex ist bisher das einzig bekannte, in wss. Lsg. beständige, komplexe Anion, das 8 koordinierte Gruppen um sich vereinigt.

Bugge. $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$ ist rhombisch bipyramidal $a : b : c = 0{,}7028 : 1 : 0{,}3711$, rektanguläre Tafeln: $m : a = 35°6'$, $r : a = 62°16'$.

$Tl_4Mo(CN)_8$. Monoklin prismatisch. $a : b : c = 2{,}1898 : 1 : 0{,}7970$; $\beta = 97°53'$. $m : m' = 49°29'$, $a : c = 82°7'$, $r : c = 18°57'$. (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 97—103. 28/5. [2/5.] Berlin. N. Wissenschaftlich-chemisches Lab.) MEUSSER.

Hermann Grossmann, *Zur Komplexbildung in Molybdänsäurelösungen.* RIMBACH u. NEIZERT haben in ihrer Arbeit über obigen Gegenstand u. a. geschlossen, daß in den Fällen der Leitfähigkeitsverminderung beim Vermischen isohydrischer

Lsgg. Komplexbildung nicht anzunehmen sei (Ztschr. f. anorg. Ch. **52**. 379; C. **1907**. I. 938). *Oxalsäure* und *Bernsteinsäure* gehören zu den SS., die Leitfähigkeitsverminderung geben, doch ist die gleiche Ursache der Nichtkomplexbildung aus physikalischen und chemischen Gründen nicht für sie anzunehmen, da z. B. das Ion der *Oxalomolybdänsäure* erheblich geringere Wanderungsgeschwindigkeit besitzt als das der Oxalsäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1606; C. **1903**. II. 106), Molybdänsuccinate aber nicht bekannt sind. Entgegen RIMBACH u. NEIZERT ist ferner die Existenz einer komplexen Molybdänjodsäure nachgewiesen (TH. A. MAASS, Dissertation, Basel 1901). Die Verwendung von Molybdänsäure zur Entscheidung der Frage, ob gemischte Lsgg. dieser S. mit anderen SS. Komplexverbb. enthalten, erscheint nicht sehr zweckmäßig, da die OSTWALDsche Konstante für die Stärke der S. bei der Molybdänsäure in anormaler Weise abnimmt. In Fällen von Leitfähigkeitserniedrigung beim Vermischen zweier SS. muß man zum Nachweis, daß keine Komplexbildung eintritt, noch andere Untersuchungsmethoden in Anwendung bringen, wie RIMBACH u. NEIZERT selbst angedeutet haben. (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 40—44. 28/5. [20/3.] Berlin.) MEUSSER.

F. H. Campbell, *Beiträge zur Chemie des Goldes.* Vf. untersucht zunächst *die Eigenschaften von AuJ.* Zur Unters. des Gleichgewichtes: $2Au + J_2 \rightleftharpoons 2AuJ$ wurde J in CCl_4 gelöst und mit feinverteiltem Au bei 25° geschüttelt u. das nicht verbrauchte J titrimetrisch bestimmt. Andererseits wurde AuJ, dargestellt aus $AuCl_3$ u. KJ, mit CCl_4 geschüttelt. Bei 25° verläuft die Rk.: $2Au + J_2 \rightleftharpoons 2AuJ$ weit stärker von links nach rechts, als umgekehrt. Blieb beim Schütteln von Au mit J die Konzentration des letzteren unter 0,1088 Mol. im l, wurde ersteres überhaupt nicht angegriffen, wohl aber, wenn mehr J zugegen war. Die quantitative Messung des Gleichgewichtes von beiden Seiten her führte gleichfalls zu einer J-Konzentration von 0,1088 Mol. im l als der mit AuJ und Au im Gleichgewicht stehenden. Da bei 25° eine gesättigte Lsg. von J in CCl_4 0,1156 Mol. im l enthält, so ist der Dampfdruck des mit AuJ u. Au im Gleichgewicht befindlichen Jods $\frac{0,1088}{0,1156} = 0,943$ des Dampfdruckes von reinem J. Dieser Sättigungsgrad muß also erreicht sein, um überhaupt eine Einw. auf Au zu ermöglichen.

Zur Bestimmung der Formel des Kaliumgoldjodids, das bei Behandlung von Au mit J, gel. in wss. KJ-Lsg., entsteht, wurde zuerst im krystallisierten Prod. der Gehalt an in der Wärme flüchtigem J ermittelt, wobei wegen der geringen Substanzmengen ungenaue Werte resultierten. Es wurde deshalb CCl_4 und wss. KJ-Lsg., beide mit J gesättigt, in gleicher Menge mit einem Überschuß von reinem Au bis zum Gleichgewicht geschüttelt, das in 7—8 Tagen bei 25° erreicht war. Die J-Best. im CCl_4 ergab bei dem bekannten Verteilungskoeffizienten des Jods zwischen W. und CCl_4 — 85 — den J-Gehalt der wss. Lsg., in der Au direkt bestimmt wurde. Aus diesen Daten läßt sich die mit Au verbundene J-Menge berechnen. Weiter erörtert Vf. die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die vorliegenden Verhältnisse. In der Mischung sind vorhanden: J_2, J_1', J_3', $Au^{\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und die komplexen Ionen AuJ_2' oder AuJ_4'. $Au^{\cdot}$ und $Au^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ können vernachlässigt und alles Au in den komplexen Anionen angenommen werden. Es ist dann: $\frac{J_2 \cdot J'}{J_3'} = K_J$ und da $AuJ + J' = AuJ_2'$ oder $AuJ + J' + J_2 = AuJ_4'$ ist, folgt: $\frac{AuJ_2'}{(AuJ)(J')} = K_1$ oder: $\frac{AuJ_4'}{(AuJ)(J_3')} = \frac{(AuJ_4')K_J}{(AuJ)(J_2)(J')} = K_2$. Die Resultate weisen im Anschluß an frühere Verss. von JAKOWKIN (Ztschr. f. physik. Ch. **20**. 19) darauf hin, daß Au in einwertigem Zustand im Komplex enthalten ist. Die Werte

von Kj schwanken von $1{,}10 \times 10^{-3}$ bis $1{,}92 \times 10^{-3}$ (JAKOWKIN: $0{,}77 \times 10^{-3}$ bis $1{,}4 \times 10^{-3}$). Die Versuchsdaten entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe.

Die Eigenschaften von AuCl, das aus $AuCl_3$ durch Cl-Abspaltung bei 170 bis 180° im luftverdünnten Raum bis etwa zum theoretischen Cl-Gehalt dargestellt u. mit wasserfreiem Ä. ausgewaschen war, zeigen große Unbeständigkeit der Verb. an. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei erhöhter, tritt auch ohne W. die Rk.: $3\,AuCl = AuCl_3 + 2\,Au$ ein. Cl u. AuCl vereinigen sich sofort im trocknen Zustand zu $AuCl_3$.

Die Eigenschaften von AuBr, das durch Erhitzen von $AuBr_3$ erhalten wurde, sind den des AuCl ähnlich. Es bildet ein braunes Pulver und zerfällt trocken bei gewöhnlicher Temperatur gemäß der Gleichung: $3\,AuBr = AuBr_3 + 2\,Au$. Jedoch tritt auch der entgegengesetzte Vorgang ein: $AuBr_3 = AuBr + Br_2$.

Darstellung von Au_2O, $AuNO_3$ und das Normalpotential von $Au^{\cdot}$. Durch Zugabe einer kalten Au-Lsg. in Königswasser zu einer $NaHCO_3$-Lsg., so daß die Mischung schwach alkal. bleibt, wird eine gelbe Lsg. erhalten, die beim Erwärmen einen hellbraunen, flockigen Nd. ausfallen läßt. Durch kalte HNO_3 wird ihm noch etwas Au_2O_3 entzogen. Der Rückstand löst sich etwas schwerer in HNO_3 zu $AuNO_3$. Durch anodische Oxydation läßt sich Au_2O nicht herstellen. Die Rk.:

$$Au_2O + 2HNO_3 = 2AuNO_3 + H_2O \text{ oder: } Au_2O + 2H^{\cdot} = 2Au^{\cdot} + H_2O$$

führt zu der Gleichung: $\frac{Au_2O \times (H^{\cdot})^2}{H_2O \times (Au^{\cdot})^2}$ = Konstante, und da die MM. von Au_2O_3 und H_2O konstant gesetzt werden können, so ist die $Au^{\cdot}$-Konzentration direkt proportional der $H^{\cdot}$-Konzentration. Oder, falls $AuNO_3$ und HNO_3 gleich stark dissoziiert sind, so ändert sich die $AuNO_3$-Konzentration proportional der HNO_3-Konzentration. Unter diesen Annahmen hat Vf. das Potential einer an $Au^{\cdot}$ normalen Lsg. bestimmt und für Au gegen $^1/_1$-n. $Au^{\cdot}$ + 1,5 Volt gegenüber der H-Normalelektrode gefunden, einen Wert, der das O Potential 1,22 Volt übersteigt und die leichte Zers. der Au^{I}-Verbb. anzeigt. Der Dissoziationsdruck des O in Au_2O ist weit größer, als eine Atmosphäre. Vf. berechnet das Löslichkeitsprod. $(Au^{\cdot})(OH^{\prime})$ des Au_2O in HNO_3, d. h. des hydrolysierten $AuNO_3$, und findet bei 9,13-n. HNO_3 $0{,}52 \times 10^{-19}$, bei 11,66-n. HNO_3 $0{,}86 \times 10^{-19}$. Aus allen Daten geht hervor, daß Au schwache positive Ionen bildet, daß Verbb. des Au^{I} leicht in Metall u. Verbb. des Au^{III} zerfallen, ein Vorgang, der zu einem Gleichgewichtszustand der beiden Wertigkeitsstufen bei Konzentrationen von gleicher Größenordnung führt, wodurch beide annähernd das gleiche Potential gegenüber dem Metall aufweisen. (Chem. News **96**. 15—17. 12/7. 25—27. 19/7. [28/5.*] Melbourne. FARADAY Soc.) LÖB.

N. Kurnakow u. S. Shemtschushny, *Über die Legierungen des Kupfers mit Nickel und Gold. Die elektrische Leitfähigkeit der festen Metallösungen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 149—69. — C. **1907**. I. 1727.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

E. Wedekind, *Organische Chemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1906. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1089—98. 28/6. 1177—85. 12/7. und 1229—33. 19/7. [23/4.].) BLOCH.

R. Nasini, *Die optischen Wirkungen von ungesättigten Atomgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft.* (Gaz. chim. ital. **37**. II. 55—64. — C. **1907**. II. 288.) BLOCH.

H. Stanley Redgrove, *Über die Berechnung physikalisch-chemischer Konstanten.*

In Fortsetzung seiner früheren Überlegungen (Chem. News **95**. 193; C. **1907**. I. 1616) berechnet Vf. *die thermochemischen Konstanten der KW-stoffe.* Für den Fall eines KW-stoffes:

$$n\,C + 2(n + 1 - a - 2b - p)\,H + (n + p - a - b - 1)\,L_1 + a\,L_2 + b\,L_3$$

ist die Verbrennungswärme eines Moleküls die algebraische Summe folgender Glieder:

1. Wärme aus der Trennung von $2(n + 1 - a - 2b - p)$ C — H-Bindungen.
2. Wärme aus der Trennung von $^1/_2(n + 1 - a - 2b - p)$ O = O-Bindungen.
3. Bildungswärme von $(n + 1 - a - 2b - p)$ Molekülen W. aus H- u. O-Atomen.
4. Wärme aus der Trennung von $(n + p - a - b - 1)$ C — C-Bindungen.
5. Wärme aus der Trennung von a C = C-Bindungen.
6. Wärme aus der Trennung von b C≡C-Bindungen.
7. Wärme aus der Trennung von n O = O-Bindungen.
8. Bildungswärme von n-Molekülen CO_2 aus C- und O-Atomen.

Da die Koeffizienten der Wärmen 1, 2 und 3 immer im Verhältnis $2 : {}^1/_2 : 1$ stehen, kann ihre algebraische Summe als konstant angesehen werden, ebenso die algebraische Summe der Wärmen 7 und 8. Für Grammoleküle ist also:

$$\begin{aligned} \Sigma\text{-Wärme 1, 2 und 3} &= 2(n + 1 - a - 2b - p)\,H \text{ cal},\\ \text{Wärme 4} &= (n + p - a - b - 1)\,L_1 \text{ cal},\\ \text{Wärme 5} &= a\,L_2 \text{ cal},\\ \text{Wärme 6} &= b\,L_3 \text{ cal},\\ \Sigma\text{-Wärme 7, 8} &= n\,C \text{ cal}. \end{aligned}$$

Während die Werte dieser Konstanten unbekannt sind, lassen sich die Werte der „*Fundamentalkonstanten*" $\alpha = C + 4H$, $\beta = 2H - L_1$, $\gamma = 4H - L_2$, $\delta = 6H - L_3$ leicht in folgender Weise berechnen. α (Methan) wird experimentell be-

KW-stoff	Formel	Konstante	Berechnet cal	Gefunden cal (THOMSEN)
Methan	$C + 4H$	α	210,8	210,8
Äthan	$2C + 6H + L_1$	$2\alpha - \beta$	369,1	369,0
Propan	$3C + 8H + 2L_1$	$3\alpha - 2\beta$	527,4	527,5
Trimethylmethan	$4C + 10H + 3L_1$	$4\alpha - 3\beta$	685,7	685,2
Tetramethylmethan . . .	$5C + 12H + 4L_1$	$5\alpha - 4\beta$	844,0	844,8
Acetylen	$2C + 2H + L_3$	$2\alpha - \delta$	308,6	309,2
Benzol (KEKULÉs Formel) .	$\left\{ 6C + 6H + 3L_1 + 3L_2 \right\}$	$6\alpha - 3\beta - 3\gamma$	840,3	797,9
Benzol (LADENBURGs oder CLAUS' Formel)	$6C + 6H + 9L_1$	$6\alpha - 9\beta$	792,3	797,9

stimmt. Die Differenz der Verbrennungswärmen zweier benachbarter homologer KW-stoffe gibt $C + 2H + L_1$ z. B.:

$$\begin{aligned} C_2H_6 - CH_4 &= (369{,}0 - 210{,}8) \text{ cal} = 158{,}2 \text{ cal},\\ C_3H_8 - C_2H_6 &= (527{,}5 - 369) \text{ cal} = 158{,}5 \text{ cal},\\ C + 4H - (C + 2H + L_1) &= 2H + L_1 = \beta. \end{aligned}$$

Die Differenz zwischen den molekularen Verbrennungswärmen eines gesättigten KW-stoffes: $n\,C + (2n + 2)\,H + (n - 1)\,L_1$ und den beiden korrespondierenden

ungesättigten KW-stoffen: $n\,C + 2n\,H + (n-2)\,L_1 + L_2$ u. $n\,C + (2n-2)\,H + (n-2)\,L_1 + L_3$ gibt $2\,H + L_1 - L_2$ und $4\,H + L_1 - L_3$. Dann ist:

$$(2\,H + L_1 + L_2) + (2\,H - L_1) = 4\,H - K_2 = \gamma,$$
$$(4\,H + L_1 - L_3) + (2\,H - L_1) = 6\,H - L_3 = \delta.$$

Aus den, wenn nötig, korrigierten THOMSENschen Werten berechnet Vf. die Fundamentalkonstanten: $\alpha = 210{,}8$ cal, $\beta = 52{,}5$ cal, $\gamma = 89{,}0$ cal, $\delta = 113{,}0$ cal u. vergleicht für eine Reihe von KW-stoffen Vers. u. Berechnung. Das Ergebnis enthält die vorstehende Tabelle auszugsweise.

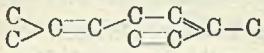
Einige theoretische Erörterungen über einfache u. mehrfache C — C-Bindungen in bezug auf die Trimethylen- u. Benzolfrage im Zusammenhange mit v. BAEYERS Spannungstheorie, sowie die Kritik der thermochemischen Hypothese von GERVAISE LE BAS (Proceedings Chem. Soc. **23**. 134) sind im Original einzusehen. (Chem. News **95**. 301—2. 28/6. The Polytechnic. London W.) LÖB.

Louis Henry, *Über die Addition von unterchloriger Säure (HO)Cl an Verbindungen mit Äthylenbindung.* (Rev. trav. chim. Pays-Bas **26**. 127—56. Juli. — C. **1906**. II. 1550.) LEIMBACH.

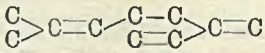
C. J. Enklaar, *Über die aliphatischen Terpene und ihre Derivate. I. Mitteilung.* Das *Ocimen*, ein aliphatisches Terpen mit drei Doppelbindungen, isolierte Vf. durch Auswaschen mit NaOH und fraktionierte Dest. eines Öles von Ocimum Basilicum (sclasih besar), dessen D^{20}. 0,949, $n_D = 1{,}4894$ u. α_D im 200 mm-Rohr = —29° 40′ waren. Das so gewonnene Ocimen, das zuletzt noch über Na destilliert wurde, hatte folgende Konstanten: Kp_{30}. 81°, D^{15}. 0,8031, $n_D^{18} = 1{,}4857$. Daß es rein war, schließt Vf. daraus, daß sich sein n_D auch nach wiederholter Dest. im Vakuum mittels des LADENBURGschen Aufsatzes nicht änderte. An der Luft absorbiert das Ocimen Sauerstoff und verwandelt sich in ein gelbes Harz. Die *Oxydation des Ocimen* in wss., alkal. Permanganatlsg. führte zur B. von viel Essigsäure u. höheren Fettsäuren, von Oxalsäure, Aceton u. anderen SS. in sehr geringen Mengen. Löste man das Ocimen in Aceton, so konnte in den Oxydationsprodd. Essigsäure und Oxalsäure, doch keine Spur höherer Fettsäuren nachgewiesen werden, außerdem aber eine kleine Menge nichtflüchtiger SS., Glykole und Glykolsäuren. Die Oxydation mit 30%ig. H_2O_2 verlief sehr lebhaft und ließ CO_2, Aceton, Essigsäure und eine nichtflüchtige S., deren Ag-Salz die Zus. $Ag_2H_2C_3O_4$ des Silbermalonats besaß.

Die *Reduktion des Ocimens* gelang leicht durch Einw. von 30 g Na auf eine Lsg. von 30 g Ocimen in 150 g absol. A. Das entstandene *Dihydroocimen*, $C_{10}H_{18}$, das auf demselben Wege nicht mehr weiter zu reduzieren war, zeigte folgende Konstanten: Kp_{30}. 75°, Kp_{760}. 166—168°, D^{15}. 0,7792, $n_D^{17} = 1{,}4507$, $n_D^{19} = 1{,}4497$. Eine Sauerstoffabsorption zeigt dieses Dihydroocimen nur bei mehrtägiger Berührung mit der Luft, Br wird ohne B. von HBr absorbiert und bewirkt nach wenigen Stunden die Abscheidung eines krystallinen Prod., Oxydation mittels Permanganat gibt ein sirupartiges Glykol, das schließlich zu Aceton, Essigsäure und ein wenig Lävulinsäure führt. Vergleichsweise hat Vf. noch einmal die Konstanten von Myrcen und Dihydromyrcen bestimmt und abweichend von SEMMLER für *Myrcen* gefunden: Kp_{760}. 166°, D^{15}. 0,8013, $n_D^{19} = 1{,}4700$, optisch inaktiv, u. für *Dihydromyrcen*: Kp_{761}. 166—168°, D^{15}. 0,7852, $n_D^{17} = 1{,}4514$. Die Identität von Dihydroocimen mit Dihydromyrcen scheint ihm danach wahrscheinlich. Diese Vermutung wird bestätigt durch die Identität der *Tetrabromide des Dihydroocimens und Dihydromyrcens*, $C_{10}H_{18}Br_4$, F. 88°, l. in A. Beim Erhitzen mit Alkali verlieren sie beide ihr Br als HBr, und es entsteht ein pfefferminzähnlich riechendes Öl. Um dem gegenüber die Verschiedenheit des Ocimens und Myrcens ganz zweifellos er-

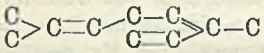
scheinen zu lassen, hat Vf. nach dem BERTRAMschen Verf. noch die Alkohole *Myrcenol* und *Ocimenol* dargestellt, von denen der erste ja schon bekannt war, und hat den F. des *Myrcenolurethans* 68°, den des *Ocimenolurethans* 72° bestimmt. Eine Mischung beider Urethane schm. bei 60—62°, eine Mischung mit Linaloolurethan bei 62—64°, bezw. 51—53°. Wie schon VAN ROMBURGH gefunden hat, erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von Ocimen im CO_2-Strom ein höher sd. Isomeres. Vf. hat folgende Konstanten dieses KW-stoffs $C_{10}H_{16}$ des *Allo-Ocimens* bestimmt: Kp_{30}. 81°, Kp_{750}. 188°, D^{15}. 0,8133, $n_D^{21} = 1,5447$, Mol.-Refr. 53,25 (theoretisch nach BRÜHL 46,94). Br und andere Agenzien geben nur gefärbte und sirupöse Prodd. Mit Essigsäure-H_2SO_4 nach BERTRAM entsteht kein Ocimenol, wohl aber verwandelt H_2SO_4 den KW-stoff sehr rasch zu 10% in Ocimen und zu 90% in ein bei 19 mm unterhalb 200° sd. Öl, wahrscheinlich ein Di- oder Triterpen. Bei der Reduktion mit Na in alkoh. Lsg. entsteht aus dem Allo-Ocimen eine *Dihydroverb.* mit Konstanten wie das Dihydroocimen, Kp. 166—168°, D. 0,7793, $n_D^{17} = 1,4516$, sich von ihm, aber wohl nur scheinbar, unterscheidend durch ihre Unfähigkeit, mit Br ein krystallisiertes Prod. zu liefern. Vf. hält Ocimen und sein Umlagerungsprod. für geometrisch isomer, ihre Dihydroverbb. aber für identisch u. erteilt ihnen folgende Formeln:



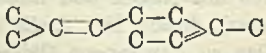
Ocimen.



Myrcen.



Allo-Ocimen.



Dihydroocimen und Dihydromyrcen.

(Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 157—79. Juli 1907. [Aug. 1906.] Utrecht. Lab. de chimie organ. de l'Univ.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Brom als Reagens zur Unterscheidung isomerer, sekundärer und tertiärer aliphatischer Alkohole.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 116—26. Juli. — C. **1906**. II. 1109.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Vom Acetylchlorid und der Chlorwasserstoffsäure als Reagenzien zur Unterscheidung einatomiger aliphatischer Alkohole verschiedener Art.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 89—105. Juli. — C. **1906**. II. 747.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Über den Pentamethyläthylalkohol*, $(CH_3)_3C \cdot C(OH)(CH_3)_2$, *und Hexamethyläthan*, $(CH_3)_3C \cdot C(CH_3)_3$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 84—88. — C. **1906**. II. 15. 493. 748.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Neue Synthesen des Pentamethyläthylalkohols und des Hexamethyläthans.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 106—15. Juli. — C. **1906**. II. 15. 101. 493. 748.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Über die Methylenverbindungen.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 65—83. Juli. — C. **1906**. II. 226.) LEIMBACH.

R. Stollé, *Über die Darstellung von Alkylhydrazinen.* Vf. gibt eine historische Übersicht und Literaturzusammenstellung für die zur Darst. von Alkylhydrazinen ausgearbeiteten Methoden und fügt eine Reihe von Tabellen an, in denen die Eigenschaften der bekannten Alkylhydrazine, ihrer Salze, Nitrosoverbb., Benzaldehydhydrazone u. zahlreicher anderer Derivate zusammengestellt sind. Experimentelles

Material bringt die Arbeit nicht. (Verhandlungen d. Naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg [2] 9. 231—45. Juni. Sep. v. Vf.) POSNER.

V. Grignard und G. Vignon, *Über die Dimagnesiumverbindung des Dibrompentans-1,5.* Das Dibrompentan reagiert in Ggw. von wasserfreiem Ä. leicht mit Mg unter B. einer in Ä. swl. Dimagnesiumverb., welche sich als schwach gefärbte, ziemlich bewegliche Fl. abscheidet. Leitet man trockene CO_2 in die Reaktionsfl. und zers. die M. durch Eis, so erhält man als Hauprod. *Cyclohexanon* neben *Pimelinsäure* und etwas *Dekamethylendicarbonsäure*, wollige Flocken aus sd. W, F. 124 bis 125°. Die Rk. verläuft also in folgendem Sinne:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot MgBr\\CH_2\cdot CH_2\cdot MgBr\end{matrix} + CO_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OMgBr\\OMgBr\end{matrix}$$
$$\longrightarrow C_6H_{10}O + MgBr_2 + MgO,$$

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot MgBr\\CH_2\cdot CH_2\cdot MgBr\end{matrix} + 2\,CO_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot COOMgBr\\CH_2\cdot CH_2\cdot COOMgBr\end{matrix}.$$

Die Dekamethylendicarbonsäure endlich verdankt ihre B. einer Verdoppelung des Moleküls:

$$2\,BrCH_2\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2Br + 3\,Mg = BrMgCH_2\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2MgBr.$$

Essigester reagiert auf die Dimagnesiumverb. des Dibrompentans unter B. von *tertiärem Methylcyclohexanol* (Ausbeute 45%) neben etwas Tetrahydrotoluol, dem Dehydratationsprod. des ersteren:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot MgBr\\CH_2\cdot CH_2\cdot MgBr\end{matrix} + CH_3COOC_2H_5 = CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OMgBr\\CH_3\end{matrix} +$$
$$C_2H_5OMgBr.$$

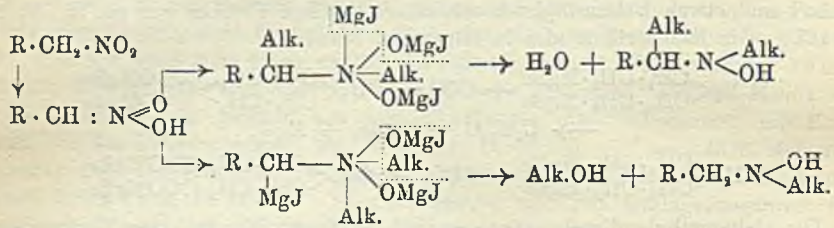
Diacetyl bildet bei der Einw. auf die Dimagnesiumverb. des Dibrompentans *Dimethylcycloheptandiol*, gelbliche, ziemlich dickliche Fl. von unangenehmem Buttersäuregeruch, Kp_{14}. 122—126°; *Diacetat*, Kp_{12}. 129—131°:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot MgBr\\CH_2\cdot CH_2\cdot MgBr\end{matrix} + \begin{matrix}CO\cdot CH_3\\|\\CO\cdot CH_3\end{matrix} = CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot OMgBr\\CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot OHgBr\end{matrix}.$$

(C. r. d. Acad. des sciences 144. 1358—60. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. Bewad, *Über die Einwirkung von Alkylzinkjodiden und Alkylmagnesiumjodiden auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine.* Die *Darst. der Zinkalkyle* ist mit großen Verlusten verknüpft, besonders während der Dest., zumal wenn es sich um Zn-Alkyle mit einem sekundären Radikal handelt. Vf. hat deshalb versucht, die Benutzung dieser Körper für die *Gewinnung der β-Dialkylhydroxylamine aus Salpetrigsäureestern, bezw. Nitroparaffinen* zu umgehen. Dies glückte ihm durch *Ersetzung der fertigen Zinkalkyle durch Alkylzinkjodide.* Die neue Methode bietet besonders dann einen gewissen Vorteil, wenn es sich um die Verarbeitung von Salpetrigsäureestern handelt, während bei Verwendung von Nitroparaffinen die Rk. weniger günstig verläuft. — Das Alkylzinkjodid wird in äth. Lsg. angewandt, die direkt durch Extrahieren des Rk.-Prod. von Zn u. Jodalkyl erhalten wird. Aus der Menge des bei der Zers. der Lsg. mit W. entwickelten Gases läßt sich der Gehalt an Alkylzinkjodid ermitteln. — *Alkylmagnesiumverbb.* reagieren mit Salpetrigsäureestern genau wie die Zn-Verbb. Im Verhalten gegen Nitroparaffine zeigt sich jedoch ein beträchtlicher Unterschied. Die Rk. verläuft nur teilweise nach der erwarteten Richtung; zum Teil jedoch führt sie zur B. eines anderen Typus von β-Dialkylhydroxylaminen, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er zwei gleiche oder verschiedene Alkyle aufweist, von denen das eine vom Nitroparaffin, das andere von

der Organomagnesiumverb. herrührt. Der Unterschied der beiden Reaktionsarten wird bedingt durch die Art und Weise, wie sich die Alkyl-, bezw. MgJ-Gruppen an die Isonitrosoverb., in welche sich das Nitroparaffin von vornherein verwandelt hat, anlagern. Geht das Alkyl an den C, die MgJ-Gruppe an den N, so entsteht bei der Zers. durch W. ein β-Dialkylhydroxylamin, wie es auch die Zn-Verbb. liefern; im umgekehrten Falle dagegen zerfällt das Prod. in einen Alkohol, dessen Alkylgruppe von der Mg-Verb. herrührt, und ein β-Dialkylhydroxylamin, dessen eine Alkylgruppe dem Nitroparaffin, dessen andere der Mg-Verb. entstammt:



β-Diisopropylhydroxylamin, $(C_3H_7)_2N\cdot OH$, entsteht, neben wenig Amylalkohol, durch Einw. von Isopropylzinkjodid auf Isoamylnitrit in Ä. unter Kühlung und darauffolgende Zers. mit Eiswasser. Farblose Fl. von charakteristischem Geruch und kaustisch-bitterem Geschmack. — $(C_3H_7)_2N(OH)\cdot HCl$. Nadelförmige, strahlige Krystalle aus absol. A.; F. 144—145°; nicht hygroskopisch. — Geht durch Reduktion mit Sn u. HCl über in *Diisopropylamin*, dessen nicht hygroskopisches Chlorhydrat bei 213—215° schm. — $[(C_3H_7)_2NH\cdot HCl]_2PtCl_4$, monokline Krystalle aus W.; F. 186 bis 189°. (Das *Nitrosamin* schm., aus Ä. umkrystallisiert, bei 45—46°.) — *β-Isopropyl-sec-amylhydroxylamin*, $(CH_3)_2CH\cdot N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$, aus Isopropylzinkjodid und Nitroäthan in Ä. unter Kühlung u. Zers. des Rk.-Prod. mit W. Fl. von charakteristischem Geruch und kaustisch-bitterem Geschmack; Kp_8. 60—63°; D^0_0. 0,8908; D^{20}_0. 0,8736. — $(C_3H_7)(C_5H_{11})\cdot N(OH)\cdot HCl$, nicht hygroskopisch; sintert bei 104°; F. 107—110°. — $(C_3H_7)(C_5H_{11})N(OH)\cdot HBr$, nicht hygroskopisch; sintert bei 100°; F. 103—105°. — Durch Reduktion mit Sn und HCl entsteht das *Isopropyl-sec-amylamin*, $(C_3H_7)(C_5H_{11})NH$, Öl; Kp_{752}. 129—131°; unl. in W.; D^0_0. 0,7671; D^{20}_0. 0,7525. — $(C_3H_7)(C_5H_{11})NH\cdot HCl$, nicht hygroskopisch; F. 124—125°. — $[(C_3H_7)(C_5H_{11})NH\cdot HCl]_2PtCl_4$, Nadeln aus W.; sintert bei 180°; F. 184—186° unter Zers. — Das früher aus Isopropylzinkjodid und Nitroäthan erhaltene β-Isopropyl-sec-amylhydroxylamin, das in seinen Daten etwas von obigem Prod. abweicht, scheint nicht ganz rein gewesen zu sein.

β-Diäthylhydroxylamin, $(C_2H_5)_2NOH$, aus Äthylzinkjodid u. Isoamylnitrit in Ä. Kp_{760}. 132,5—133°. — $(C_2H_5)_2N(OH)\cdot HCl$, ziemlich hygroskopisch; F. 71—73°. — Gibt bei der Reduktion mit Sn u. HCl *Diäthylamin*, $(C_2H_5)_2NH\cdot HCl$, nicht hygroskopisch; F. 226—228°. — $[(C_2H_5)_2NH\cdot HCl]_2PtCl_4$, beginnt bei 180° sich zu zers.; F. 210—212°. — *β-Äthyl-sec-butylhydroxylamin*, $C_2H_5\cdot N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$, aus Äthylzinkjodid und Nitroäthan in Ä. unter Kühlung und Zers. des Rk.-Prod. mit W.; Kp. 155—158°. — $(C_2H_5)(C_4H_9)N(OH)\cdot HCl$, ziemlich hygroskopisch; F. 54—56°. — Liefert bei der Reduktion mit Sn und HCl *Äthylbutylamin*. — $(C_2H_5)(C_4H_9)NH\cdot HCl$, F. 119—121°; das Chloroplatinat bildet Nadeln aus A. durch Ä.; F. 115 bis 118°. — *β-Dipropylhydroxylamin*, $(C_3H_7)_2N\cdot OH$, aus Propylmagnesiumjodid u. Isopropylnitrit in Ä. unter Kühlung; das Rk.-Prod. wird durch W. zers. Kp_{752}. 156 bis 158°. — $(C_3H_7)_2N(OH)\cdot HCl$, nicht hygroskopisch; F. 88—89°. — $(C_3H_7)_2N(OH)\cdot HBr$, ziemlich hygroskopisch; sintert bei 70°; F. 74—75°. — Die Base liefert mit Na-Bisulfit *Dipropylsulfaminsäure;* Nädelchen aus W.; sintert bei 130°; F. 134 bis 135°. — *β-Äthylpropylhydroxylamin*, $(C_2H_5)(C_3H_7)N\cdot OH$, entsteht neben *β-Propyl-*

sec-amylhydroxylamin, $(C_3H_7)(C_5H_{11})N \cdot OH$, durch Einw. von Propylmagnesiumjodid auf Nitroäthan in Ä. unter Kühlung u. darauffolgende Zers. mit W. Das β-Äthylpropylhydroxylamin sd. bei 147—150°; D^0_0. 0,8735; D^{20}_0. 0,8581. — $(C_2H_5)(C_3H_7)N \cdot OH \cdot HCl$, ziemlich hygroskopisch; F. 64—65°. — $(C_2H_5)(C_3H_7)N(OH) \cdot HBr$, außerordentlich hygroskopisch; F. 49—51°. — Durch Reduktion mit Sn u. HCl geht die Base in das *Äthylpropylamin*, $(C_2H_5)(C_3H_7)NH$, über. Kp_{743}. 83—90°; l. in W.; D^0_0. 0,7502; D^{20}_0. 0,7328. — $(C_2H_5)(C_3H_7)NH \cdot HCl$, Nadeln aus Chlf. F. 226—227,5°. — $[(C_2H_5)(C_3H_7) \cdot NH \cdot HCl]_2PtCl_4$, Nädelchen; F. 184—186°.

Äthylpropylbenzolsulfamid, $(C_2H_5)(C_3H_7)N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, farblose Fl.; D^0_0. 1,1414; D^{20}_0. 1,1250; l. in Bzl.; unl. in Alkalien. — Das β-Propyl-sec-amylhydroxylamin gibt bei der Reduktion mit Sn und HCl das *Propylamylamin*, $(C_3H_7)(C_5H_{11})NH$. — $(C_3H_7)(C_5H_{11})NH \cdot HCl$, nicht hygroskopische Blättchen aus A. durch Ä.; F. 144 bis 146°. — $[(C_3H_7)(C_5H_{11})NH \cdot HCl]_2PtCl_4$, krystallinisch aus A. durch Ä.; sintert bei 146°; F. 152—155°. — β-Propyl-sec-amylhydroxylamin erhält man auch durch Einw. von Zinkpropyl auf Nitroäthan; das Auftreten von β-Äthylpropylhydroxylamin wurde bei dieser Rk. nicht beobachtet. — *β-Äthyl-sec-amylhydroxylamin*, $C_2H_5 \cdot N(OH)CH(C_2H_5) \cdot C_2H_5$, entsteht neben β-Äthylpropylhydroxylamin durch Zers. des Reaktionsprod. von Äthylmagnesiumjodid und Nitropropan in Ä. mit W. Das HCl-Salz ist ziemlich hygroskopisch; sintert bei 57°, schm. bei 60—63°. — Die Base liefert mit Sn und HCl das *Äthylamylamin*. — $[(C_2H_5)(C_5H_{11})NH \cdot HCl]_2PtCl_4$, Nadeln aus A. durch Ä.; F. 102—105°. — Das salzsaure Salz ist nicht hygroskopisch, sintert bei 135°, schm. bei 140—142°. — Das aus dem Amin bereitete *Äthylamylbenzolsulfamid*, $(C_2H_5)(C_5H_{11})N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, ist in Alkalien unl.; F. nach dem Umkrystallisieren aus Ä. und A. 57—58,5°. — Vf. hat die Angabe von MOUREU (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 837; C. **1901**. I. 1000), daß bei *Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Nitroäthan* nur ein Reaktionsprod. entsteht, einer Nachprüfung unterzogen und festgestellt, daß auch in diesem Falle zwei basische Verbb. auftreten: *β-Diäthylhydroxylamin* und *β-Äthyl-sec-butylhydroxylamin*. Auch bei diesem Vers. wurde in gekühlter äth. Lsg. gearbeitet, das Reaktionsprod. durch Eiswasser zerlegt. Die höher sd. Fraktionen (150—155°) enthalten das β-Äthyl-sec-butylhydroxylamin, das mit dem schon erwähnten Prod. identisch ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3065—83. 6/7. [29/5.] Warschau. Lab. f. Organ. Chemie des Polytechn.) STELZNER.

H. Reitter und **Edgar Hess**, *Über die Darstellung einiger aliphatischer Orthoketonäther und Orthosäureester.* Veranlaßt wurden die Verss. durch die Absicht von HESS, die Homologen des Orthoäthyläthers des Acetons, $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$, hinsichtlich ihrer physiologischen Wrkgg. näher zu prüfen. Nach den Unterss. von v. **Mering** (Halle) sind indessen solche nicht zu beobachten. — Die Synthese dieser Verbb. wurde, nachdem Verss. mit nascierendem Orthoameisenester fehlgeschlagen waren, mit *Orthoessigester* bewerkstelligt unter Verwendung von Acetonitril oder auch des billigeren Benzylcyanids an Stelle der sonst gebräuchlichen wasserfreien Blausäure. — Entgegen den Angaben PINNERS gelingt die Darst. der Orthosäureester auch aus den Nitrilen der Essigsäure und Propionsäure. Ohne Zusatz eines Ketons verläuft die Rk. nach der Gleichung:

$$Alk \cdot C(:NH_2Cl)OC_2H_5 + 2C_2H_5 \cdot OH = NH_4Cl + Alk \cdot C(OC_2H_5)_3.$$

Nach PINNERS Vorschriften wurden aus Acetonitril, Äthylcyanid, bezw. Benzylcyanid durch Einw. von HCl auf die gekühlten absol. alkoh. Lsgg. die *Chlorhydrate* des *Acetiminoäthyl-*, des *Propioniminoäthyl-* und des *Phenylacetiminoäthyläthers* in guter Ausbeute erhalten. — Die weitere Verarbeitung dieser Verbb. zu Orthoketonäthyläthern erfolgte nach den Vorschriften CLAISENS. *Diäthyläther des Ortho-*

acetons, $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$, aus Aceton, Phenylacetiminoäthyläthercblorhydrat und A. Kp. 114°. — *Diäthyläther des Orthomethyläthylketons*, $(CH_3)(C_2H_5)C(OC_2H_5)_2$, aus Methyläthylketon, Acetiminoätherchlorhydrat und A. Kp. 120°; Kp_{100}. 68°. — *Diäthyläther des Orthodiäthylketons*, $(C_2H_5)_2C(OC_2H_5)_2$, aus Diäthylketon, Acetiminoätherchlorhydrat und A. Kp. 154°; Kp_{13}. 49°. — *Diäthyläther des Orthodipropylketons*, $(C_3H_7)_2C(OC_2H_5)_2$, aus Dipropylketon, Acetiminoätherchlorhydrat u. A. Kp_{12}. 69—70°. — Diese Orthoketonäthyläther sind farblose Fll. von angenehmem, pfefferminzartigem Geruch. — Der bisher aus dem schwer zugänglichen Methylchloroform mit Äthylat bereitete *Orthoessigsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_3$, wurde durch Einw. von überschüssigem absol. A. auf Acetiminoätherchlorhydrat gewonnen. Wasserhelle, angenehm riechende Fl.; Kp_{748}. 145—146°; Kp_{13}. 41—42°. — *Orthopropionsäureäthylester*, $C_2H_5 \cdot C(OC_2H_5)_3$, aus Propioniminoätherchlorhydrat und A. Riecht ähnlich wie der Orthoessigester; Kp_{766}. 161°; Kp_{12}. 54,2°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3020—25. 6/7. [12/6.] Köln. Chem. Inst. d. Handels-Hochsch.) STELZNER.

G. Ponzio und G. Charrier, *Methylierung der Oximinoverbindungen.* Bei der Darst. der Methylderivate der Oximinoverbb. mit Jodmethyl bei Ggw. von Natriummethylat entstehen manchmal nach DUNSTAN und GOULDING (Journ. Chem. Soc. London **71**. 573; **79**. 620) neben den O-Methyläthern auch die N-Methyläther. Weit leichter und einfacher lassen sich die O-Methyläther der Oximinoverbb. auch der aromatischen Reihe darstellen, wenn man das betreffende Oximinoderivat (1 Mol.) in überschüssiger 30%ig. NaOH-Lsg. (4 Mol.) mit käuflichem Methylsulfat ($1^1/_2$ Mol.) behandelt. (Ausbeute 60—90% an O-Methyläther)

Experimenteller Teil. *O-Methyläther des Acetoxims*, $(CH_3)_2C:NOCH_3$. B. bei Behandlung der alkal. Lsg. des Acetoxims mit Methylsulfat am Rückflußkühler unter Kühlung des Kolbens mit k. W. Bewegliche Fl., $Kp_{744,2}$. 73° mit den von DUNSTAN u. GOULDING angegebenen Eigenschaften. Liefert beim 1 stdg. Kochen mit 10%ig. HCl am Rückflußkühler Aceton, identifiziert durch das *Semicarbazon*, $(CH_3)_2C:NNHCONH_2$, F. 187°, u. *α-Methylhydroxylaminchlorhydrat*, NH_2OCH_3HCl, F. 149°. Pt-Salz des O-Methyläthers, $[(CH_3)_2C:NOCH_3HCl]_2PtCl_4$, gelbe Prismen. — *O-Methyläther des Methyläthylketoxims*, $(CH_3)(C_2H_5)C:NOCH_3$, Fl., $Kp._{759,7}$. 95°, mit A. und Ä. in allen Verhältnissen mischbar, wl. in W., etwas l. in verd. HCl. [Pt-Salz, $(C_5H_{11}ONHCl)PtCl_4$, gelbe Prismen]. Zerfällt mit 10%ig. HCl in *Methyläthylketon*, als *Semicarbazon*, $C_5H_{11}ON_3$, isoliert, weiße Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 143 bis 144° (SCHOLTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 610, F. 135—136°) und Harzprodd., aus denen statt des erwarteten α-Methylhydroxylaminchlorhydrats nur NH_4Cl erhalten wurde. — *O-Methyläther des α-Benzaldoxims*, $C_6H_5CH:NOCH_3$. B. aus der Lsg. des Oxims in 30%ig. NaOH durch Methylsulfat neben etwas Benzaldehyd. Fl. von angenehm aromatischem Geruch, $Kp_{718,3}$. 196 (PETRACZEK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 827, 190—192°), Pt-Salz, $(C_8H_9ONHCl)_2PtCl_4$, gelbe Blättchen. — *O-Methyläther des Anisaldoxims.* B. aus Anisaldoxim in alkalischer Lsg. und Methylsulfat neben Anisaldehyd. Breite Blättchen, $CH_3OC_6H_4CH:NOCH_3$, F. 43°. Pt-Salz, $(C_9H_{11}O_2NHCl)_2PtCl_4$, gelbe Blättchen. — *O-Methyläther des Benzophenonoxims*, $(C_6H_5)_2C:NOCH_3$. B. aus dem Oxim in überschüssiger 30%ig. NaOH, etwas A. und Methylsulfat neben Benzophenon. Weiße Blättchen (aus PAe.), F. 102° (SPIEGLER, Monatshefte f. Chemie **5**. 204, F. 92°). — *O-Methyläther des Camphoroxims*, $C_{10}H_{16}NOCH_3$. B. aus dem Oxim und Methylsulfat bei Ggw. von überschüssiger NaOH, Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 209°. — *O-Methyläther des Isonitrosocamphers*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:NOCH_3\\CO\end{matrix}$. B. aus dem Isonitrosocampher, konz. NaOH und Methylsulfat. Dicke Blättchen, F. 107°. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 504—11. 26/5. [Jan.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

H. G. Blanc, *Über eine neue Methode zur Ringschließung der substituierten Adipin- und Pimelinsäuren.* Wird eine Pimelin- oder Adipinsäure mit Essigsäureanhydrid einige Stunden erhitzt, so geht sie in ihr Anhydrid über; die Umwandlung tritt besonders leicht bei den substituierten SS. ein. Nimmt man das Erhitzen in einem kleinen Fraktionierkolben vor, so daß die Essigsäure in dem Maße ihrer B. abdestillieren kann, so wird die Reaktionsdauer merklich abgekürzt. Man entfernt sodann den Überschuß an Essigsäureanhydrid im Vakuum und zersetzt das Anhydrid der zweibasischen S. durch langsame Dest. unter normalem Druck. Die Reaktionstemperatur schwankt mit der betreffenden S. zwischen 215 und 240°. Die Ausbeute ist mit Ausnahme von Adipin- und Pimelinsäure selbst, wo sie nur 50% beträgt, nahezu theoretisch. Die Korksäure liefert außerdem etwas Suberon, so daß das Verf. hier nicht empfehlenswert ist.

Erhalten wurden auf diese Weise aus Adipinsäure: *Cyclopentanon*, Kp. 130°; Oxim, F. 56°, aus α-Methyladipinsäure: *α-Methylcyclopentanon*, Kp. 139°; Semicarbazon, F. 185°, aus β-Methyladipinsäure: *β-Methylcyclopentanon*, Kp. 143°; Semicarbazon, F. 185°, aus α,α-Dimethyladipinsäure: *α,α-Dimethylcyclopentanon*, Kp. 143°; Oxim, F. 69°, aus α,α,δ-Trimethyladipinsäure: *α,α,δ-Trimethylcyclopentanon*, Kp. 152°; Oxim, F. 62°, aus α,δ-Isopropylmethyladipinsäure: *α,δ-Isopropylmethylcyclopentanon*, Kp. 180°; Semicarbazon, F. 204°, aus β-Methyl-δ-allyladipinsäure: *β-Methyl-δ-allylcyclopentanon*, Kp. 188°; Semicarbazon, F. 156°, aus Homocamphersäure: *Campher*, aus Pimelinsäure: *Cyclohexanon*, Kp. 155°; Oxim, F. 88°, aus β,β-Dimethylpimelinsäure: *β,β-Dimethylcyclohexanon*, Kp. 173°; Semicarbazon, F. 203°, aus β,β,ε-Trimethylpimelinsäure: *β,β,ε-Trimethylcyclohexanon*, Kp. 185°; Semicarbazon, F. 170°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1356—58. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

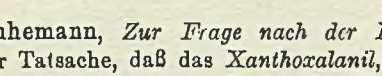
N. Zelinsky und **J. Gutt**, *Eine neue Synthese der Korksäure mittels magnesiumorganischer Verbindungen.* In der Absicht, Glutarsäure herzustellen, ließen Vff. auf eine äth. Lsg. von *Trimethylenbromid* Mg-Pulver einwirken. Unter stürmischer Rk. entwich dabei ein Gas, das sich als *Trimethylen* erwies, dem unbeträchtliche Mengen *Propylen* beigemischt waren. Nach dem Einleiten von CO_2 und Zers. mit W. erhielten sie als Rk.-Prod., allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute, *Korksäure*, Krystalle aus Bzl. + Lg.; F. 140°. — Die Rk. verläuft zweifellos nach folgendem Schema:

$$\begin{matrix} Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br \\ Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br \end{matrix} + 3\,Mg \longrightarrow MgBr_2 + \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Mg\cdot Br \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Mg\cdot Br \end{matrix}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \end{matrix}.$$

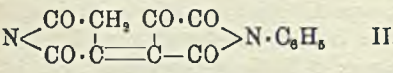
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3049—50. 6/7. [25/6.] Moskau. Lab. f. Org. u. Anal. Chemie d. Univ.) STELZNER.

Fritz Schlotterbeck, *Synthese von β-Ketosäureestern mittels Diazoessigester.* Bereits 1885 erhielten TH. CURTIUS u. E. BUCHNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 2371) den Benzoylessigester aus Benzaldehyd und Diazoessigester. Nachdem Vf. sich überzeugt hatte, daß eine Übertragung dieser Rk. auf andere *Aldehyde* nicht glückt, machte er die Beobachtung, daß das dem Diazoessigester verwandte *Diazomethan* auf negativ substituierte Aldehyde weit lebhafter einwirkte, als auf die nicht substituierten. Bei der weiteren Verfolgung dieses Verhaltens gelang dann die *Darst. von γ-Trichloracetessigester aus Chloral und Diazoessigester.* Den Reaktionsmechanismus erklärt sich Vf. durch Annahme einer intermediären Furodiazolbildung:

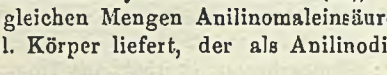


γ-Trichloracetessigester, $C_6H_7O_3Cl_3$, ist eine farblose Fl. von süßlichem Estergeruch. Kp_{749}. 233—234° (korr.) unter Zers.; Kp_{11}. 118° (korr.); D^{18}. 1,41. Die Lsg. in A. wird mit $FeCl_3$ intensiv rot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3000—2. 6/7. [20/6.] Würzburg. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

S. Ruhemann, *Zur Frage nach der Konstitution des Xanthoxalanils.* Auf Grund der Tatsache, daß das *Xanthoxalanil*, $C_{20}H_{12}O_5N_2$, sich beim Erwärmen mit verd. Alkali leicht zers. unter B. von Dianilaconitsäure, hat Vf. (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1236. 1478; C. **1906**. II. 1117) diesem Körper die Struktur I. zuge-



schrieben. Im Gegensatz hierzu betrachten WOHL u. FREUND das Xanthoxalanil als Anhydrid des Oxymaleinsäureanils (II.), weil es bei der Digestion mit Anilin in ungefähr gleichen Mengen Anilinomaleinsäureanil (III.) und einen farblosen, hochschm., unl. Körper liefert, der als Anilinodimaleinsäureanil (IV.) aufgefaßt wurde.



Die beiden Autoren sind der Ansicht, daß Formel II. diese Rk. besser erklärt als I., weil nicht anzunehmen sei, daß ein durch C-Bindung entstandenes Kondensationsprod. (I.) durch Anilin bei 100° zerlegt werde. Vf. dagegen findet diese Rk. im Einklang mit Formel I., sobald man vor der eintretenden Spaltung eine Addition von Anilin annimmt; ein solcher Vorgang entspräche ganz dem Verhalten analoger Verbb., wie Dicarboxyglutaconsäureester und ungesättigte Ketone. Dem Anilinodimaleinsäureanil von WOHL u. FREUND möchte Vf. eine andere Konstitution zuschreiben, da ein derart zusammengesetzter Körper gefärbt sein müßte. Gegen Formel II. spricht neben dem Verhalten des ähnlich entstehenden Dithioxanthoxanils auch die Eigenschaft der Verb., in zwei Modifikationen aufzutreten, die ineinander überführbar sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3015—17. 6/7. [18/6.].) STELZNER.

Emil Fischer, *Synthese von Polypeptiden.* Beschreibung der Synthese des Octadekapeptids *l-Leucyltriglycyl-l-leucyltriglycyl-l-leucyloctaglycylglycin* (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1754; C. **1907**. I. 1785). (Proceedings Chem. Soc. **23**. 82 bis 83. [28/3.*].) BLOCH.

H. Kiliani, P. Loeffler und O. Matthes, *Derivate der Saccharine. Parasaccharon*, $C_6H_8O_6$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3613; C. **1904**. II. 1454). $[\alpha]_D$ = —107,8 (0,2635 g in 13 ccm W.). — *Ba-Salz der Parasaccharonsäure*, $Ba \cdot C_6H_8O_7$. Krystallwarzen. — Mg-Salz. Rechteckige Krystalle. — Chininsalze der Saccharine (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1202; C. **1904**. I. 1196). Das Drehungsvermögen dieser Salze ist zu wenig charakteristisch, um als Unterscheidungsmerkmal zu dienen. — *Saccharinsaures Chinin.* $[\alpha]_D$ = —102,6° (0,1608 g in 15 ccm W.). — *Isosaccharinsaures Chinin.* $[\alpha]_D$ = —118,2° (0,078 g in 15 ccm W.). — *Metasaccharinsaures Chinin.* Löslichkeit in 50%ig. A. 1 : 2,5 Tl.; $[\alpha]_D$ = —89,5° (0,3186 g in 15 ccm W.). — *Parasaccharinsaures Chinin.* $[\alpha]_D$ = —105,7° (0,4038 g in 15 ccm W.). — (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2999. 6/7. [17/6.] Freiburg i. B. Univ.-Lab. Med. Abt.) SCHMIDT.

E. Jentys, *Die chemische Natur und die Struktur der Stärke.* Auf Grund ausgedehnter Verss. an Kartoffelstärke folgert Vf., daß die Stärke, die sich in den Pflanzen in Gestalt von Körnern niederschlägt, keine einheitliche chemische Verb. ist, sondern wahrscheinlich ein Gemenge eines reduzierenden Zuckers mit aromatischen, den Gerbstoffen verwandten Substanzen kolloidaler Natur, ähnlich einem Glucosid. Die Stärke der Chloroplasten, der Leukoplasten, und die im Zellinneren vorhandene unterscheidet sich hinsichtlich der chemischen Zus. u. der peripherischen Schichtung. Das Färbevermögen der Stärke gegenüber Jod wird durch die Anwesenheit von aromatischen Stoffen bedingt, die sich zum Teil blau, rot und gelb färben. Die schichtenförmige Lagerung der Stärkekörner ist eine Folge der Abscheidung während der Vereinigung der KW-stoffverbb. u. der kolloidalen Tannine. Die B. einer gleichartigen Struktur einschließlich der radiären ist ein physikalischer, kein physiologischer Vorgang. Die rote Stärke der Klebehirse und verschiedener anderer Pflanzen ähnelt in ihrer chemischen Natur der gewöhnlichen Stärke und unterscheidet sich nur durch einen großen Gehalt an Tannin, das durch Jod gerötet wird. Die Umwandlung der Stärke in Zucker ist kein hydrolytischer Prozeß, sondern besteht in einer Trennung des Zuckers von den aromatischen Substanzen, die sich dann bei Ggw. von Jod rot oder gar nicht färben. Säurewrkg. bedingt eine Spaltung der Komponenten, Enzyme bedingen eine Trennung. Die Dextrine unterscheiden sich von der Stärke nur durch das Fehlen der sich mit Jod blaufärbenden Substanz. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 203—52. März.)

BRAHM.

H. de Mosenthal, *Beobachtungen an Baumwolle und nitrierter Baumwolle.* (Forts. von Journ. Soc. Chem. Ind. **23**. 292; C. **1904**. I. 1646.) Bei der mkr. Unters. der *Nitrocellulose* wurden gute Resultate erhalten, wenn diese in Kanadabalsam, aus Bzl. völlig erhärtet, oder 50%ig. A. vorgenommen wurde. Von der Verwendung des Glimmerblättchens oder eines Quarzkeiles wurde im Gegensatz zu HÜBNER u. POPE (Journ. Soc. Chem. Ind. **23**. 404; C. **1904**. I. 1625) Abstand genommen, wie überhaupt die Best. der Struktureinzelheiten nie im polarisierten Lichte erfolgte, welches nur zur Unterscheidung nitrierter und nichtnitrierter Faser voneinander Anwendung fand. Nitrocellulosen desselben Nitrierungsgrades, aber aus verschiedenem Rohmaterial oder auf verschiedenem Wege dargestellt, zeigen im polarisierten Lichte verschiedene Farben. Die Farbe hängt außerdem von der Vergrößerung u. der Art des Präparierens ab, so daß chemische Veränderungen nicht allein Ursache eines Farbenwechsels sind. Nitrierte *Holzcellulose* erscheint im polarisierten Licht blaugrau, depolarisiert aber gelegentlich gar nicht. *Cellulosetriacetat* ähnelt sehr hoch nitrierter Cellulose, während das *Monoacetat* sich wie Cellulose selbst verhält; im gewöhnlichen Licht gleichen beide sehr niedrig nitrierter Cellulose.

Dichtigkeitsbestimmungen wurden im REGNAULTschen Pyknometer von 100 ccm Inhalt in W., A. oder Bzl. ausgeführt. Für Cellulose wurde in W. 1,61, in A. u. Bzl. 1,56—1,58 gefunden. Die Nitrocellulosen verschiedenen Nitrierungsgrades haben praktisch denselben Wert 1,66 in W., so daß also Mol.-Gew. u. Mol.-Volumen proportional sind. Aus den Differenzen der Mol.-Volumina der Baumwolle, der Di- und Trinitrocellulose berechnet sich für den Eintritt von NO_2 der Wert 26,2, der mit dem aus den Atomvolumen berechnten 26,8 gut übereinstimmt. Beim *Glycerin* u. *Glykol* wächst D. mit der Nitrierung, u. zwar so, daß der Eintritt der ersten NO_2-Gruppe stärker erhöhend wirkt als der der zweiten. Die Best. der D. der Nitrocellulose in Lsg. ergab fast dieselben Zahlen.

Die Refraktion der Nitrocellulose kann nur indirekt bestimmt werden. Da die Unters von Lsgg. in einem PULFRICHschen Refraktometer keine übereinstimmenden Zahlen ergab, wurden Films nach CHWOLSON (Lehrb. der Physik, **1904**. II.

381) mit dem ABBÉschen Refraktometer untersucht. Die hierzu erforderlichen Films müssen vor Feuchtigkeit geschützt eintrocknen, wodurch das Undurchsichtigwerden vermieden wird. An Stelle der Lsg. des Monobromnaphthalins in Aceton wird eine solche in CCl_4 zwischen Film u. bewegliches Prisma als stark brechende Fl. gebracht. Es wird nun gefunden, daß Nitrocellulosen mit mehr als 12,95% N sich deutlich von den übrigen, nicht aber untereinander unterscheiden: 12,95%: n_D 1,5094; bei geringerem N-Gehalt (10,86—12,44%) n_D 1,514. Diese Films lassen sich denitrieren, wobei n_D bis auf 1,531 steigt; die Dispersion (n_F—n_C) ändert sich dabei von 0,0107 (13,5% N) oder 0,01014 (12,95% N) in 0,012315. Der Wert n_D 1,531 ist dann auch tatsächlich die Refraktion der Cellulose selbst, denn Baumwollfasern sind in einem Gemisch von CCl_4 u. Monobromnaphthalin mit dem Brechungsindex 1,531 praktisch unsichtbar. In gleicher Weise kann eine Lsg. von Phenol in Bzl. angewendet werden. Vergleicht man die aus diesem Brechungsverhältnis und D. 1,61 nach der n^2-Formel berechnete Mol.-Refr. 31,15 mit den aus den verschiedenen Formeln der Cellulose abgeleiteten Zahlen: GREENsche Formel: 33,445; CROSS u. BEVAN: 33,887 und NASTJUKOW: 33,283, so kommt man zu dem Schluß, daß in der Cellulosemolekel keine doppelten Bindungen vorkommen.

Die Best. des optischen Drehungsvermögens ergab im wesentlichen eine Bestätigung der Unterss. VIGNONS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 105; C. **1904**. I. 651), wenngleich etwas höhere Werte für die Rechtsdrehung der Nitrocellulose gefunden wurden. Da man aber nur bei sehr geringen Konzentrationen durchsichtige, noch dazu nicht vollständige Lsgg. erhält, so kann man kaum zu konstanten Werten kommen. Außerdem hat die Größe der Drehung und ihre Abhängigkeit von der Konzentration zurzeit keine stöchiometrische Bedeutung. Da die Nitrierung eine symmetrische Rk. ist, so folgt aus der Aktivität der Nitrocellulose die der Cellulose selbst. — Die bisherigen Verss. über die Dialyse einer Lsg. von Nitrocellulose in Aceton durch tierische oder pflanzliche Membrane in Aceton als äußerer Fl. ergeben, daß hierbei eine Fraktionierung nach dem N-Gehalt nicht eintritt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 443—48. 15/5. [8/4.*].) FRANZ.

H. Baumhauer, *Über einige Platindoppelcyanüre, insbesondere diejenigen des Calciums, Strontiums und Bariums. Calciumtetracyanoplatinoatpentahydrat*, $Pt(CN)_4Ca \cdot 5H_2O$. Rhombisch (bisphenoidische Klasse unsicher), neu ermitteltes Achsenverhältnis 0,89956 : 1 : 0,34943. Daneben noch eine labile Modifikation in schönen, orangefarbenen Nadeln (die anderen, stabilen sind gelb). — *Strontiumtetracyanoplatinoatpentahydrat*, $[Pt(CN)_4Sr \cdot 5H_2O]$. Stabile Modifikation. Monokline (prismatische) Tafeln, 0,68500 : 1 : 0,46565. Labile Modifikation, wahrscheinlich mit dem rhombischen Ca-Salz isomorph. U. Mk. sieht man beim Verdunsten sich zunächst Täfelchen des gewöhnlichen Salzes ausscheiden, dann erscheinen prächtig citronengelbe Nadeln wie oben beim Ca-Salz die gelben, die aber während des Wachsens schon in die stabile Modifikation übergehen. — *Bariumtetracyanoplatinoattetrahydrat*, wiederholt gemessen. Vf. fand 0,86928 : 1 : 0,47928, $\beta = 103^0 54'$. — *Natriumkaliumtetracyanoplatinoattrihydrat*. Vf. fand 0,85694 : 1 : 0,47296, $\beta = 95^0 5'$. — Die *Platindoppelcyanüre von Magnesium und Yttrium* der Formel $Pt(CN)_4Mg \cdot 7H_2O$, bzw. $Pt(CN)_4Y_{2/3} \cdot 7H_2O$, haben neben der stabilen noch eine labile Modifikation. Bei der Mg-Verb. sind es farblose, kurze Nadeln mit starker Doppelbrechung, die langsam in die stabilen, roten Krystalle übergehen. Beim Yttriumsalze erscheinen erst gelbe Nadeln, die langsam oder plötzlich in die rote Modifikation übergehen. KÖNIG hatte (Ann. der Physik **19**. 495) hier sogar 4 Arten von Krystallen. Mit der Y-Verb. isomorph und derselben auch optisch gleich sind die entsprechenden Verbb. des Gadoliniums und Erbiums, alle drei stehen in nächster Beziehung zum

Magnesiumplatincyanür. (Ztschr. f. Krystallogr. **43.** 356—68. 18/6. Freiburg, Schweiz.) ETZOLD.

W. Gössling, *Dialkylbarbitursäuren.* Bericht über die technischen Methoden der Gewinnung. (Chem.-Ztg. **31.** 711—12. 17/7.) BLOCH.

E. Artini, *Über die Krystallform einiger Benzolabkömmlinge.* (KÖRNER Darsteller.) 1. *Dinitro-(1,2)-dibrom-(3,5)-benzol,* $C_6H_2(NO_2)_2Br_2$. Durch Einw. von HNO_3 (D. 1,54) oder mit sd. Salpeterschwefelsäure auf Nitro-(1)-dibrom-(3,5) benzol. F. 84,8°. Trimorph. α monokline Tafeln, 1,4301 : 1 : 1,1901, β = 98° 31′. D. 2,317. β ist rhombisch, 1,7917 : 1 : 0,5667. D. 2,279. γ ist monoklin, 1,7040 : 1 : 0,5280, β = 93° 33′. Meist Nadeln. Ziemlich leichte Spaltbarkeit nach {100}. D. 2,274. — 2. *Dinitro-(1,3)-dibrom-(2,4)-benzol.* Durch Lösen von Nitro-(1)-dibrom-(2,4)-benzol in rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad. F. 117°. Dimorph. α ist rhombisch, 2,1510 : 1 : 0,6931. Ziemlich leichte Spaltbarkeit nach {100}, D. 2,295. β ist monoklin, 1,1908 : 1 : 1,3605; β = 109° 14′. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}, D. 2,314. — 3. *Dinitro-(1,2)-dibrom-(3,4)-benzol.* Durch lange Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 100° auf Nitro-(1)-dibrom-(2,3)-benzol. F. 109°. Monoklin, 0,5717 : 1 : 0,6912, β = 116° 19′. D. 2,375. — 4. *Dinitro-(1,2)-dibrom-(4,5)-benzol.* Neben 1,3,4,5 durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure des Nitro-(1)-dibrom-(3,4)-benzols. F. 115°. Rhombisch, 0,7085 : 1 : 0,4961. D. 2,313. — 5. *Dinitro-(1,4)-dibrom-(5,6)-benzol.* Mit 1,2,3,4 erhalten. F. 156,5°. Monoklin, 1,7263 : 1 : 1,4846, β = 94° 28′. D. 2,551. — 6. *Dinitro-(1,3)-dibrom-(4,5)-benzol.* Durch Nitrieren des Nitro-(1)-dibrom-(3,4)-benzols oder aus dem Nitro-(1)-dibrom-(2,3)-benzol. F. 71°. Monoklin, 0,8708 : 1 : 0,5683, β = 90° 28′. Vollkommene Spaltbarkeit nach {101}. D. 2,373. (Rendiconti R. Istituto Lombardo di science e lettere. Milano [2] **38.** 831—53; Ztschr. f. Krystallogr. **43.** 425—32. 18/6. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

F. H. Van der Laan, *Quantitative Untersuchungen der Wirkung von Brom auf das Toluol.* I. Historisches. Einfluß der Temperatur auf die Bromierung des Toluols, Einfluß des Lichts, Einfluß von Katalysatoren. II. Reinigung der Grundsubstanzen. *Toluol*, Kp. 110,5°. Brom, jodfrei mit Spuren Cl. *p-Bromtoluol*, F. 26,7°, D^{64}_4. 1,3540. Darst. aus p-Toluidin, F. 41°. *o-Bromtoluol*, F. —25,75°, Kp. 178,5—179,5°, D^{64}_4. 1,3720. Darst. aus o-Toluidin, das mittels seines Oxalats gereinigt wurde. Acetylverb., F. 109,15°. *Benzylbromid*, Kp_{80}. 127°, E. —3,9°, D^{17}. 1,443, D^{64}_4. 1,3886. Darst. durch Einw. von HBr auf Benzylalkohol. Eine Mischung von 1,4774 g o- mit 1,9771 g p-Bromtoluol, die also 42,8% o-Verb. enthielt, hatte D^{64}_4. 1,3603 in Übereinstimmung mit der Rechnung, die unter der Voraussetzung, daß die D. der Mischung das arithmetische Mittel der D. der Komponenten sei, den Wert 1,3604 ergab.

III. *Methode zur Best. von o- und p-Bromtoluol und Benzylbromid in ihren Mischungen.* Das Benzylbromid ließ sich in verd. alkoh. Lsg. mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. zers., das überschüssige $AgNO_3$ aber wurde mit Ammoniumrhodanat nach VOLHARD zurücktitriert. Zur Analysierung von o- und p-Bromtoluolgemischen versagten chemische Methoden, und Vf. suchte die prozentuale Zus. aus dem E. zu ermitteln. Von dem Toluol, das von der Bromierung her stets beigemischt ist, konnten die Mischungen leicht durch Dest. getrennt werden, wenn man das Destillationsgefäß mit einem Hohlmantel umgab, in dem Amylalkohol zum Sieden erhitzt wurde. Das Benzylbromid entfernte man durch Überführung in sein Additionsprod. mit Dimethylanilin. In folgendem sind die EE. einer Anzahl künstlicher Mischungen von o- u. p-Bromtoluol gegeben, die Prozentzahlen bedeuten jeweils die Menge der o-Verb. im Gemisch: 0%, +26,7°; 11,1%, +20,7°; 18,7%,

+16,3°; 29,1%, +9,7°; 35,5%, +5,5°; 47,0%, —2,7°; 55,7%, —9,7°; 65,1%, —19,8°; 73,7%, —34,9°; 74,3%, —35,3°; 75,3%, —38,2°; 76,8%, —38,3°; 88,8%, —32°; 100,0%, —25,75°. Der eutektische Punkt dieser Mischungen liegt also bei —38,3°. Die Zus. einer beliebigen Mischung der 3 Monobromide des Toluols konnte mit dieser Methode sehr befriedigend ermittelt werden, die Menge des Benzylbromids bis auf ½%, die der beiden Bromtoluole bis auf 0,3% genau.

IV. Die *Bromierung des Toluols* unter den verschiedensten Bedingungen führte nach den Unterss. der Reaktionsprodd. mittels der eben mitgeteilten Methode zu folgenden Ergebnissen: Der Gehalt an Benzylbromid steigt in der Dunkelheit mit der Temperatur. Die Steigerung ist bei höheren Temperaturen ein wenig stärker als bei niedrigeren. Auf das quantitative Verhältnis von o- u. p-Bromtoluol wirkt die Temperatursteigerung nur wenig ein. Bei 25° entstehen 60%, bei höherer Temperatur höchstens 50% p-Verb. Die B. von polybromierten Verbb. kann man durch Verwendung eines großen Toluolüberschusses verhindern. Unter den Halogenüberträgern wirkt $SbBr_3$ schwach und begünstigt die B. der kernsubstituierten Verbb. Seine Wrkg. wächst, aber nicht proportional, mit seiner Konzentration. 0,0084 Mol. $SbBr_3$ auf 1 Mol. Br_2 vermindert den Gehalt an Benzylbromid bei 50° um 6%, 0,084 Mol. um 26%. $AlBr_3$ und $FeBr_3$ wirken bei einer Konzentration von 0,002, bezw. 0,0005 Mol. pro Mol. Br_2 überhaupt nicht bemerkbar, bei der doppelten Konzentration aber verhindern sie schon jede B. von Benzylbromid. $AlBr_3$ steigert die Menge o-Verb. im Reaktionsgemisch von 42 auf 44%, $FeBr_3$ die Menge p-Verb. von 58 auf 63% bei 50°. Al-Hg ist ein sehr energischer Bromüberträger u. läßt das Br im Kerne eintreten. Das Wirksame dabei ist das Al. Roter P begünstigt das Eintreten des Br in die Seitenkette. 31 mg P auf 9,5 g Br steigert bei 50° die Ausbeute an Benzylbromid um 10%.

Für den Einfluß des Lichtes fand Vf., entgegen den bisherigen Anschauungen, daß sich sowohl bei hohen, als auch bei niederen Temperaturen (z. B. 25°) fast ausschließlich Benzylbromid bildet. Die Wrkg. des Lichtes kann aber durch Zusatz von 0,5 g Al auf 3 ccm Br vollständig unterdrückt werden, so daß sich alles Br am Kern substituiert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26.** 1—54. Juli.) LEIMBACH.

August Darapsky, *Über eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure und des Diazobenzolimids.* (Vgl. DIMROTH, S. 313.) Nach SCHESTAKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37.** 1; C. **1905.** I. 1227) erhält man bei der Best. des Harnstoffs mit Natriumhypochlorit im Sinne der HOFMANNschen Umlagerung als Zwischenprod. Hydrazincarbonsäure, bezw. Hydrazin:

$$NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + NaOCl + NaOH = NH_2 \cdot NH \cdot COONa + H_2O + NaCl;$$
$$NH_2 \cdot NH \cdot COONa + H_2O = NH_2 \cdot NH_2 + NaHCO_3.$$

In analoger Weise liefert *Benzoylharnstoff Benzhydrazid.* — Die hier stattfindende Verkettung zweier N-Atome auch auf die *Amide der Iminodicarbonsäure*, sowie der *Hydrazinmono-* und *-dicarbonsäure* zu übertragen, um so zu längeren N-Ketten zu gelangen, war bisher nicht gelungen. — *Biuret*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, liefert unter einseitiger Umlagerung nur Hydrazin, während *Semicarbazid* durch NaOCl schon in der Kälte unter stürmischer N-Entw. völlig gespalten wird. *Hydrazodicarbonamid* geht über *Azodicarbonamid*, *Triazencarbonsäureamid*, das entsprechende *Cyclotriazen* und *Carbaminsäureazid* in *Stickstoffnatrium* über:

$$NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \longrightarrow NH_2 \cdot CO \cdot N{:}N \cdot CO \cdot NH_2 \longrightarrow NH_2 \cdot CO \cdot N{:}N \cdot NH_2$$
$$\longrightarrow NH_2 \cdot CO \cdot N{<}^{NH}_{NH} \longrightarrow NH_2 \cdot CO \cdot N{<}^{N}_{N} \longrightarrow Na \cdot N{<}^{N}_{N}.$$

In ähnlicher Weise erhält man aus *Phenylsemicarbazid*, bezw. *Phenylazocarbon-*

amid, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$, neben geringen Mengen Azobenzol, das *Phenylazid* oder *Diazobenzolimid*, $C_6H_5 \cdot N < \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$. Daß hierbei Diazobenzolamid als Zwischenprod. angenommen werden muß, wird bestätigt durch die oben zitierten Versuche von DIMROTH. Das gleiche Verhalten zeigen die *Semicarbazide*, bezw. *Azocarbonamide aus p-Methyl-, p-Nitro-, p-Bromphenylhydrazin* und *β-Naphthylhydrazin*. Anders reagiert *Benzylsemicarbazid*, das bekanntlich als asymmetrisch-sekundäres Hydrazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH_2)NH_2$, zu betrachten ist. Ebenso ergab *Benzoylsemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, weder das erwartete Benzazid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N_3$, beziehungsweise $Na \cdot N_3$, noch ließ es sich durch $KMnO_4$ zu Azocarbonamid oxydieren. — Nach den gemachten Erfahrungen scheint die Regel zu bestehen, daß nur solche Derivate des Semicarbazids durch alkal. Natriumhypochloritlsg. in Stickstoffwasserstoffsäure übergeführt werden können, die sich zu Azocarbonamiden oxydieren lassen. — *Primäre aromatische Säurehydrazide* geben, je nach den Bedingungen, verschiedene Resultate. So liefert *Benzhydrazid Benzalhydrazid*, welche Verb. wohl primär gebildetem Benzaldehyd ihre Entstehung verdankt; unter anderen Bedingungen geht das Benzhydrazid unter Vereinigung zweier Moleküle u. Abspaltung von Hydrazin in *Dibenzhydrazid* und *Azodibenzoyl* über:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \\ | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot N \\ \| \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot N \end{matrix}.$$

Stickstoffwasserstoffsaures Na wurde aus Hydrazodicarbonamid oder Azodicarbonamid, NaOH u. Natriumhypochloritlsg. nach GRAEBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2753; C. **1902**. II. 628 unter Kühlung zu ca. 9% erhalten. — *Diazobenzolimid*, entstand aus Phenylsemicarbazid, NaOH u. Natriumhypochloritlsg. (neben Azobenzol). Hellgelbes Öl; Kp_{14}. 59°; explodiert heftig bei raschem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3033—39. 6/7. [22/6.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

F. Rorive und **B. Tollens**, *Über die Diphenylhydrazone der Toluylaldehyde.* MAURENBRECHER beschrieb vor einiger Zeit die Diphenylhydrazone der 3 Toluylaldehyde (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3583; C. **1907**. I. 18). Da die verwendeten Aldehyde nicht selbst bereitet waren, haben Vff., durch Oxydation der verbliebenen Substanzproben zu den zugehörigen SS., nunmehr festgestellt, daß es sich tatsächlich um o-, m- und p-Toluylaldehyd handelte. Die gereinigten SS. besaßen die F.F. 104, 110,5 und 180°. Das neu hergestellte *m-Toluylaldehyddiphenylhydrazon* zeigt den F. 74°. (Ber. Dtsch. Cem. Ges. **40**. 3107. 6/7. [4/6.].) STELZNER.

Hermann Pauly, *Überführung von Piperonal in den cyclischen Kohlensäureester des Protocatechualdehyds.* Vf. hat versucht, das billige *Piperonal*, möglichst mit Umgehung des teuren Protocatechualdehyds, direkt in das cyclische Carbonat überzuführen durch Verwandlung der Gruppe $\begin{matrix} -O \\ -O \end{matrix} > CH_2$ in $\begin{matrix} -O \\ -O \end{matrix} > C : O$. Direkte Oxydationsversuche schlugen fehl; dagegen führte der Weg über das Dichlorpiperonal zum Ziel:

$$H_2CO_2 : C_6H_3 \cdot CHO\ (PCl_5,\ \text{kalt}) \longrightarrow H_2CO_2 : C_6H_3 \cdot CHCl_2\ (PCl_5,\ \text{heiß}) \longrightarrow$$
$$Cl_2CO_2 : C_6H_3 \cdot CHCl_2\ (H_2O,\ \text{kalt}) \longrightarrow Cl_2CO_2 : C_6H_3 \cdot CHO(H_2O) \longrightarrow$$
$$OCO_2 : C_6H_3 \cdot CHO\ [H_2O,\ \text{heiß} \longrightarrow (HO)_2 : C_6H_3 \cdot CHO].$$

Durch kochendes W., wie es FITTIG und REMSEN anwendeten, geht die Zers. des Dichlorpiperonals weiter als beabsichtigt. Dagegen gelingt es, den cyclischen

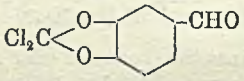
Kohlensäureester zu fassen, wenn man das W. in maskierter Form oder indirekt einwirken läßt. Das gelingt nach dem Verf. von ANSCHÜTZ mit wasserfreier Oxalsäure:

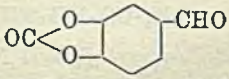
$$Cl_2C:O_2:C_6H_3\cdot CHO + (\cdot COOH)_2 = OC:O_2:C_6H_3\cdot CHO + 2HCl + CO_2 + CO.$$

Diese Umsetzung verläuft bei 130°; für die ebenfalls gut geeignete *Ameisensäure* genügt eine Temperatur von 80—90°; für *Bernsteinsäure* eine solche von 170°; es resultiert Bernsteinsäureanhydrid. — Schließlich gelingt die Umsetzung noch durch Einw. von *konz.* H_2SO_4 u. *Wasser* nacheinander. Der noch nicht ganz aufgeklärte Rk.-Mechanismus dürfte, da ein beim Kochen unbeständiges Zwischenprod. beobachtet wurde, etwa nach folgendem Schema verlaufen:

$$Cl_2C:O_2\cdot C_6H_3\cdot CHO + 2H_2SO_4 = (HSO_4)_2C:O_2\cdot C_6H_3\cdot CHO + 2HCl;$$
$$(HSO_4)_2C:O_2:C_6H_3\cdot CHO + 2H_2O = OC:O_2:C_6H_3\cdot CHO + 2H_2SO_4.$$

Dichlorpiperonal (I.) entsteht durch Einw. von Piperonal auf feingepulvertes PCl_5. Das Reaktionsprod. muß sehr gut ausgewaschen und schließlich peinlichst getrocknet werden. Daß FITTIG u. REMSEN diesen Körper nur in unreinem, leicht zersetzlichem Zustande erhielten, ist auf Außerachtlassung dieser Bedingung zurückzuführen. Krystalle aus Chlf.; F. 96—97° (korr.); Kp_{15}. 178° (korr.); ll. in A., Ä., Aceton; l. in Chlf.; wl. in W. und Bzl. Ist im reinen Zustande, vor Feuchtigkeit geschützt, unbeschränkt haltbar. — *Protocatechualdehydcarbonat* (II.). Darst. am

I. 

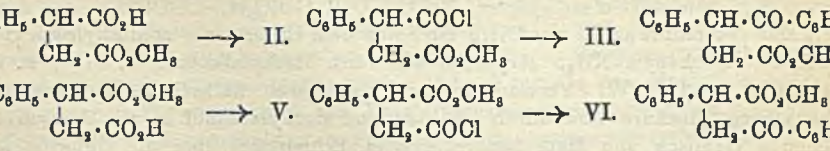
II. 

bequemstem nach der Oxalsäuremethode. Rhombische (HEIMBUCHER) Krystalle aus heißem Toluol; F. 124° (korr.); Kp_{18}. 162° (korr.); Kp. 289°. Besitzt in der Wärme schwachen Vanillegeruch. Ll. in A., Eg., Chlf.; wl. in W., Ä., CCl_4 u. Bzl.-KW-stoffen. Durch sd. A. findet halbseitige Aufspaltung der Estergruppe statt, desgleichen durch substituierte Amine. Sd. W. spaltet die CO_2 quantitativ ab. Konz. SS. gegenüber ist der Körper recht beständig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3096 bis 3100. 6/7. [25/6.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

P. N. Van Eck, *Bei einigen Abkömmlingen der Salicylsäure beobachtetes Leuchten.* Werden *Salophen*, $C_6H_4(OH)\cdot CO_2C_6H_4NHCOCH_3$, oder *Salacetol*, $C_6H_4(OH)CO_2CH_2COCH_3$, auf einer Glasplatte mit einer papierenen Fläche gerieben, so leuchten sie im Dunkeln und wirken auf die photographische Platte. Die übrigen untersuchten Derivate der Salicylsäure, *Salicin*, *Salipyrin*, *Salol*, *Salinaphthol*, *Aspirin* und *Salicylsäure* selbst besitzen die Eigenschaft nicht. (Pharm. Zentralhalle **48**. 615—17. 25/7.; Chemisch Weekblad **4**. 539—42. 17/8. Juli. Utrecht.) MEISENH.

Richard Anschütz, *Über Ester- und Amidsäuren der Phenylbernsteinsäure.* Die Arbeit hat den Zweck, bei der *Phenylbernsteinsäure* den Einfluß des negativierenden Phenyls auf die Acidität des mit demselben Kohlenstoffatom verbundenen Carboxyls zu untersuchen (s. S. 136). Sie bringt eine Wiederholung der von CARL HAHN in dessen Dissertation (Bonn 1902) mitgeteilten Verss., und zwar zum Teil mit anderen Resultaten. Die Konstitution der beiden Phenylbernsteinmethylestersäuren konnte durch die Kondensation ihrer Chloride mit Bzl. mit Hilfe von Aluminiumchlorid bewiesen werden, indem die β-Methylester-α-säure (I.) *Desylessigsäuremethylester* (III.), die α-Methylester-β-säure (IV.) dagegen *Phenylphenacylessigsäuremethylester* (VI.) lieferte. Die Konstitution der Phenylbernstein-β-methylestersäure u. der Phenylbernstein-α-amid-β-säure konnte durch ihre Darst. aus β-Phenyl-β-cyanpropionsäure erbracht werden. Hiernach konnten alle halbseitigen Rkk. der

Phenylbernsteinsäure aufgeklärt werden. Durch halbseitige Verseifung des Phenylbernsteinsäuredimethylesters entsteht, wie nach den Erfahrungen bei den Mesaconsäureestern zu erwarten war, die schwächer saure α-Methylester-β-säure. Beim Behandeln des Phenylbernsteinsäureanhydrids mit Methylalkohol und bei der halb-



seitigen Veresterung der Phenylbernsteinsäure entsteht ein Gemisch von ca. 25 % α-Methylester-β-säure und 75 % β-Methylester-α-säure. Bei der Einw. von NH_3 und Aminen auf das Anhydrid entsteht die β-Amid-α-säure. Bei der Aufspaltung des Anhydridringes durch NH_3 oder Amine verbindet sich das Amidyl mit dem Carbonyl der schwächeren Carboxylgruppe.

Über die Umwandlung der Phenylcyanpropionsäure und ihres Methylesters in Phenylbernstein-α-amid-β-säure u. Phenylbernstein-β-methylester-α-säure. (Mitbearbeitet von **Paul Walter**.) *Phenylbernstein-α-amid-β-säure*, $NH_2CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus 5 g Phenylcyanpropionsäure (Kp_{10}. 215—218°, F. 150°) in 15 g konz. H_2SO_4 bei 12-stünd. Stehen. Weißes Pulver mkr. tafelförmiger Krystalle aus W.; F. 158—159°; wl. in Bzl. und Chlf., ll. in A., zwl. in W. — $C_{17}H_{10}O_3NAg$. Weißes Pulver. — *Phenylcyanpropionsäuremethylester*, $CN \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Aus 40 g Benzalmalonsäuremethylester (F. 44—45°, Kp_{10}. 170—171°) in 600 ccm Methylalkohol und 12 g KCN in 60 ccm W. bei 50° (7 Stdn.) Krystalle aus Methylalkohol; F. 55°, Kp_{10}. 155—159°; ll. in Bzl. und Ä., zwl. in A., swl. in k. W. und PAe. Sternförmig gruppierte Nädelchen aus Bzl. + PAe. Prismatische Krystalle aus A. oder Methylalkohol. — *Phenylbernstein-α amidsäure-β-methylester*, $NH_2CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Aus 3 g Phenylcyanpropionsäuremethylester in 9 g konz. H_2SO_4 bei 6-stünd. Stehen. Krystalle aus W.; F. 145°; ll. in den organischen Lösungsmitteln außer Ä. und PAe. Derselbe Ester entsteht aus dem Ag-Salz der α-Amidsäure mit CH_3J. — *Phenylbernstein-β-methylester-α-säure*, $CH_3OOC \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$. Aus 1 g α-Amidsäure-β-methylester in 6 g konz. H_2SO_4 und Natriumnitrit in einer Kältemischung. Krystalle aus W.; F. 92°.

Über die Bildung der Phenylbernsteinmethylestersäuren u. ihrer Chloride. (Mitbearbeitet von **Carl Hahn** u. **Paul Walter**.) Zur Darst. des Ausgangsmaterials wurde aus Phenylessigsäure (54 g), rotem Phosphor (3 g) und Brom (104 g) durch Erwärmen und Behandeln des Prod. mit A. *Phenylbromessigester* (Kp_{13}. 150—152°) dargestellt und mit Natriummalonsäureester zu *Phenyläthantricarbonsäureäthylester* (Krystalle aus verd. A.; F. 45°) umgesetzt. Dieser (175 g) wurde mit 100 g KOH in 150 ccm W. verseift. Das Prod. liefert beim Erhitzen auf 180° *Phenylbernsteinsäure*. Krystalle aus W.; F. 167°. — *Phenylbernsteinsäuredimethylester*, $C_{12}H_{14}O_4$. Durch mehrstündiges Kochen der S. mit 5 %ig. methylalkoh. HCl. F. 57—58°, Kp_{12}. 160—162°. — *Phenylbernsteinsäureanhydrid*. Durch Kochen der S. mit Acetylchlorid; F. 53—54°. — *Phenylsuccinylchlorid*, $C_{10}H_8O_2Cl_2$. Aus der S. oder dem Anhydrid mit PCl_5. Farblose Fl.; Kp_{11}. 150—151°. Verseift man den Dimethylester halbseitig durch Stehenlassen mit der äquimolekularen Menge KOH in Methylalkohol, so entsteht *Phenylbernstein-α-methylester-β-säure*, $CH_3OOC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Nadeln aus PAe. oder W.; F. 103°. Die beiden *Phenylbernsteinmethylesterchloride* wurden aus den Methylestersäuren (5 g) durch Erwärmen mit PCl_3 (3,3 g) dargestellt, jedoch nicht in reinem Zustande isoliert.

Über die isomeren Phenylbernsteinamid-, -anilid-, -p-toluidid- u.

-piperididsäuren. (Mitbearbeitet von **Carl Hahn** u. **Paul Walter**.) *Phenylbernstein-β-amid-α-säure*, $NH_2CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$. Das NH_4-Salz entsteht beim Einleiten von trockenem NH_3 in die äth. Lsg. des Anhydrids. Krystalle aus W.; F. 144—145°; swl. in Bzl. — $C_{10}H_{10}NO_5Ag$. Weißer, käsiger Nd. — *Phenylbernstein-β-amidsäure-α-methylester*, $NH_2CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOCH_3$. Aus dem Ag-Salz der β-Amid-α-säure mit CH_3J oder aus dem Chlorid der α-Methylester-β-säure in Ä. mit trockenem NH_3. Krystalle aus verd. Methylalkohol; F. 119°; ll. in Ä., Bzl., Chlf. und h. W. Verwandelt man das durch halbseitige Veresterung der Phenylbernsteinsäure oder durch Addition von Methylalkohol an das Anhydrid entstehende Gemisch von Methylestersäuren (s. Einleitung) über die Chloride in das Gemisch der Amidsäuremethylester, so kann man diese durch ihre verschiedene Löslichkeit in Ä. trennen. — *Phenylbernstein-β-anilid-α-säure*, $C_6H_5NHCO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$. Aus Phenylbernsteinsäureanhydrid in Chlf. mit Anilin. (Identisch mit der Säure von HANN u. LAPWORTH, Journ. Chem. Soc. London **85**. 1367; C. **1904**. II. 1646, der aber dort fälschlich die Formel einer α-Anilid-β-säure zuerteilt wird.) Krystalle aus Methylalkohol; F. 169—170°. — $C_{16}H_{14}NO_5Ag$. — *Phenylbernsteinsäure-β-anilid-α-methylester*, $C_6H_5NHCO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOCH_3$. Aus dem Chlorid der α-Methylestersäure mit Anilin oder aus dem Ag-Salz der β-Anilidsäure mit CH_3J. Weiße Nadeln aus Ä.; F. 149°. — *Phenylbernstein-α-anilid-β-säure*, $C_6H_5NHCO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus ihrem Methylester (s. weiter unten) durch Verseifung mit der berechneten Menge KOH. F. 175°. Führt man das schon mehrfach erwähnte Gemisch der beiden Methylestersäuren über die Chloride in die Methylesteranilde über, so erhält man durch fraktioniertes Lösen in Ä. als leichter l. Anteil *Phenylbernsteinsäure-α-anilid-β-methylester*, $C_6H_5NHCO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Krystalle aus verd. Methylalkohol; F. 96°. — *Phenylsuccinanil* (VII.) entsteht aus beiden Phenylbernsteinanilidsäuren beim Erwärmen mit Acetylchlorid; F. 138°. — *Phenylbernsteinsäuredianilid*, $C_6H_5NHCO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CONHC_6H_5$. Aus Phenylsuccinylchlorid (7,5 g) in Ä. mit Anilin (6 g); F. 222°; unl. in Ä. und Bzl., swl. in A. u. Chlf., ll. in konz. H_2SO_4. — *Phenylbernstein-β-p-toluidid-α-säure*, $CH_3 \cdot C_6H_4NHCO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$. Aus Phenylbernsteinsäureanhydrid mit p-Toluidin oder aus dem Methylester der β-Toluididsäure durch Verseifung; F. 168 bis 169°. — $C_{17}H_{16}NO_3Ag$. — *Phenylbernsteinsäure-β-p-toluidid-α-methylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4NHCO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOCH_3$. B. aus dem Chlorid der α Methylestersäure mit p-Toluidin oder aus dem Ag-Salz der β-Toluididsäure mit CH_3J; F. 118°. — *Phenylbernstein-α-p-toluidid-β-säure*, $CH_3 \cdot C_6H_4NHCO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus ihrem Methylester (s. unten) durch Verseifung; F. 175°. — *Phenylbernsteinsäure-α-p-toluidid-β-methylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Aus dem Gemisch der beiden Methylesterchloride mit p-Toluidin. Leichter l. in Äther als das gleichzeitig entstehende Isomere. Krystalle aus Methylalkohol, F. 118°, wie der des Isomeren. F. des Gemisches beider 105°. — *Phenylsuccin-p-tolil* (VIII.). Aus

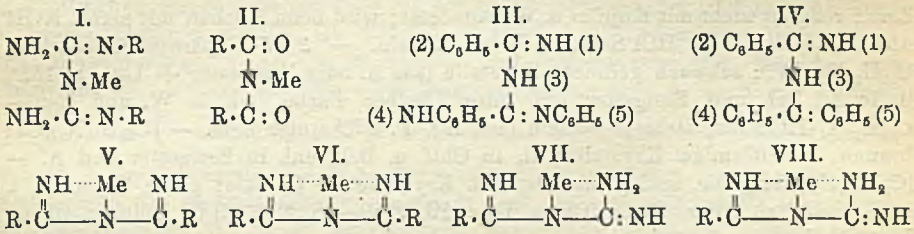
VII. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > NC_6H_5$ VIII. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > NHC_6H_4CH_3$

den beiden Toluididsäuren mit Acetylchlorid oder aus Phenylbernsteinsäureanhydrid beim Erhitzen mit p-Toluidin; F. 139°. — *Phenylbernstein-β-piperidid-α-säure*, $C_5H_{10}NCO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$. Aus Phenylbernsteinsäureanhydrid in Chlf. mit Piperidin. Weiße Nädelchen aus verd. A.; F. 95°. — $C_{15}H_{18}NO_3Ag$. — *Phenylbernsteinsäure-β-piperidid-α-methylester*, $C_5H_{10}NCO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOCH_3$. Aus dem Chlorid der α-Methylestersäure. Monokline Krystalle aus Ä. oder PAe.; F. 109°. — *Phenylbernstein-α-piperidid-β-säure*, $C_5H_{10}NCO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus ihrem Methylester (s. unten); F. 165°. Schwerer l. als die isomere S. *Phenylbernsteinsäure-α-piperidid-β-methylester*, $C_5H_{10}NCO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Aus dem

Chlorid der β-Methylestersäure oder aus dem Gemisch beider Methylestersäurechloride mit Piperidin. Ist bedeutend leichter löslich in Ä. und A. als die isomere Verb.; F. 97°.

Synthesen der Desylessigsäure und der Phenylphenacylessigsäure aus Phenylbernsteinsäure. (Mitbearbeitet von **Paul Walter.**) Löst man 5 g reines Phenylbernsteinsäure-β-methylester-α-chlorid in 50 ccm trockenem Bzl. und setzt allmählich 5 g Aluminiumchlorid zu, so entsteht *Desylessigsäuremethylester* (*β-Phenyl-β-benzoylpropionsäuremethyester*) (III.). Krystalle aus Methylalkohol; F. 49°. In gleicher Weise entsteht aus Phenylbernsteinsäure-α-methylester-β-chlorid *Phenylphenacylessigsäuremethylester* (*α-Phenyl-β-benzoylpropionsäureester*) (VI.). Weiße Krystalle aus Methylalkohol; F. 104°. (LIEBIGS Ann. 354. 117—51. 24/6. [15/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

H. Ley u. F. Müller, *Über zwei neue Klassen Metallsalze bildender Imidbasen. Beitrag zur Theorie der inneren Metallkomplexsalze.* Ein Vergleich der Biguanide (I.) mit den Säureimiden (II.) macht es sehr wahrscheinlich, daß in den Metallsalzen beider Verbindungsklassen das Metall an Stelle des H der zentralen Imidgruppe steht, wofür noch ein direkter Beweis erbracht wird. Im Biguanid lassen sich sowohl eine als auch beide NH_2-Gruppen durch eingliedrig-neutrale Radikale, z. B. Phenyl ersetzen, ohne daß das zentrale H-Atom seiner Substituierbarkeit durch Schwermetalle verlustig geht. Diese Phenylverbb. leiten sich vom Guanylformamidid u. Biformamidid ab u. sind als *2,4,5-Triphenylguanylformamidid* (III.) u. *2,4,5-Triphenylbiformamidid* (IV.) zu bezeichnen. Beide Verbb. sind ausgesprochene



Basen, die in wss. Lsg. nicht hydrolysierte Chlorhydrate liefern u. zugleich wenig dissoziierte und sehr beständige Schwermetallsalze von abnormer Farbe bilden. Die Salze vertragen Erwärmen mit NaOH, werden aber durch SS. leicht zersetzt (Unterschied von den Metallverbb. der Biguanidbasen). Biformamidide u. Guanylformamidide stellen sich also als amphotere Elektrolyte dar, bei denen vornehmlich die Basisnatur ausgebildet, die Säurefunktion aber im Vergleich dazu sehr schwach ist.

In den Metallverbb. der beiden Imidbasen liegen innere Metallkomplexsalze vor, die zwei-, resp. einwertigen Gruppen (:NH)(:N·R), resp. (NH·R)(NH_2) üben auf das an N gebundene Metall noch eine gewisse Anziehung (etwa im Sinne von WERNERS Nebenvalenzen) aus; für die Biformamididsalze würden Formel V. u. VI., für die Guanylformamididsalze VII. u. VIII. in Betracht kommen:

Diese Formeln sollen die Beständigkeit und die den Lsgg. der Salze eigene Lichtabsorption plausibel machen. Ähnliche Formeln sind auch für die Biguanidmetallverbb. aufzustellen.

Die neuen Verbb. entstehen nach zwei sehr allgemeiner Anwendung fähigen Methoden: 1. Durch Kondensation von Carbodiphenylimid mit Benzamidin (in äth. Lösung):

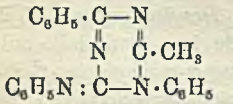
$$C_6H_5NC:NC_6H_5 + NH_2\cdot C(C_6H_5)(:NH) = C_6H_5NH\cdot C(:NC_6H_5)\cdot NH\cdot C(C_6H_5):NH.$$

Aus 2 Mol. Carbodiphenylimid und 1 Mol. Benzamidin entsteht eine Verbindung

(vielleicht Triazinderivat) $C_{33}H_{28}N_6$. — 2. Durch Einw. von Benzanilidimidchlorid auf Benzamidin:

$C_6H_5CCl{:}NC_6H_5 + NH_2{\cdot}C(C_6H_5)(:NH) = C_6H_5{\cdot}C(:NC_6H_5){\cdot}NH{\cdot}C(C_6H_5)(:NH) + HCl$.

Daß in der Tat Verbb. mit der Atomgruppierung C·NH·C vorliegen, zeigt der Abbau der Guanylformamididbase (mittels alkoh. KOH) zu Diphenylguanidin und Benzonitril, zeigt ferner die (wahrscheinliche) B. eines Derivates des symm. Dihydrotriazins (IX.) beim Erwärmen mit mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid. — Eine andere Methode zur Herst. von substituierten *Biformamididen* bildet die Reaktion zwischen substituierten Iminoäthern $R{\cdot}C(:N{\cdot}R')(OC_2H_5)$ und Amidinen.

IX. 

Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *2,4,5-Triphenylguanylformamidid*, $C_{20}H_{18}N_4$ (III.); schwach gelbliche Nadeln (aus A.), F. 142°, l. in A., Chlf. und Bzl. mit stark gelber Farbe, die alkoh.-wss. Lsg. reagiert schwach alkal. — $C_{20}H_{19}N_4Cl$; weiße Nadeln, F. 252° unter Zers.; wl. in k. W., ll. in A. — Sulfat, farblose, lange Nadeln. — Schwermetallsalze; entstehen aus den freien Imidbasen u. Metallacetaten. — $C_{40}H_{34}N_8Co$; gelbe Krystallmasse, ll. in Chlf. mit rotbrauner Farbe, l. in Bzl., kaum l. in A. — $C_{40}H_{34}N_8Cu$; fast weiße, nadelförmige Krystalle, swl. in A., Chlf., Bzl. u. Essigester. — Ni-Salz; gelbrote, fleischfarbene Nadeln, l. in Bzl. mit rotbrauner Farbe. — *Verb.* $C_{22}H_{18}N_4$ (IX.); gelbe, blätterige Krystalle, ll. mit tief rotgelber Farbe in Bzl., Chlf. und Aceton, wl. in k. A. — HCl-Salz, kompakte Nadeln. — *Verb.* $C_{33}H_{28}N_6$; gelbe Krystalle (aus Bzl. + Lg.), F. 236°, wl. in A. und Ä., ll. in h. Bzl. u. Chlf., ll. in konz. H_2SO_4 ohne Zers.; reagiert nicht mit Kupfer- u. Kobaltacetat; wird beim Kochen mit alkoh. KOH nicht gespalten. — HCl Salz; farblose Nadeln. — *2,4,5-Triphenylbiformamidid*, $C_{20}H_{17}N_3$ (IV.); schwach gelbliche Krystalle (aus A. oder Essigester + Lg.), F. 152°, ll. in A., Bzl. und Essigester mit satter, gelber Farbe, wl. in W. und Lg. — $C_{20}H_{17}N_3{\cdot}HCl$; fast farblose Nadeln (aus A.), F. 250° unter Zers. — $(C_{20}H_{16}N_3)_2Cu$; braune, nadelförmige Krystalle; ll. in Chlf. u. Bzl., unl. in Essigester und A. — $(C_{20}H_{16}N_3)_2Ni$; gelbe, seideglänzende, unl. Krystalle. — Co-Salz; gelbe Krystalle, l. in A. und Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2950—58. 22/6. [3/6.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

A. **Mulder**, *Über das α-Anilinoisobuttersäurenitril und einige seiner Abkömmlinge.* Das von TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 2039) aus Acetoncyanhydrin u. Anilin erhaltene *Anilinoisobuttersäurenitril* ist die α-Verbindung (I.), weil bei der Reduktion mittels Na in alkoh. Lsg. Isopropylanilin entsteht. Wenn aber nach den Unterss. von BISCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 2326; **30**. 2314; C. **92**. II. 469; **97**. II. 1048) die aus dem Nitril bei der Verseifung entstehende S. das Radikal $NH{\cdot}C_6H_5$ in β-Stellung hat (II.), so muß bei der Verseifung eine Umlagerung erfolgt sein.

I. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C<\!\begin{matrix}NH{\cdot}C_6H_5\\CN\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}C_6H_5{\cdot}NH{\cdot}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!>\!C<\!\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix}$

α-Anilinoisobuttersäurenitril. B. Durch Zusatz von Anilin zu einer Mischung von Aceton und Blausäure. Aus w. PAe. farblose Nadeln. Bei einem Überschuß von Aceton erhält man die Substanz ohne weiteres sehr rein mit fast theoretischer Ausbeute und F. ca. 90°. Bei der Reduktion von 40 g Nitril in 100 g A. mit 25 g Na entsteht neben Anilin *Isopropylanilin*, das, mit w. HNO_3 (D. 1,50) behandelt, weiße Nädelchen von *Isopropyl-2,4,6-trinitrophenylnitramin*, F. 107°, liefert. *α-2,4-Dinitranilinoisobuttersäurenitril*, $C_{10}H_{10}O_4N_4$. B. Aus 20 g α-Anilinoisobuttersäurenitril mit 100 ccm HNO_3 (D. 1,40) in ziemlich heftiger Rk. Ausbeute 18 g. Aus

Eg. Krystalle, F. 157°, ll. in w. Essigsäure, w. Benzin, in Aceton und Chlf., wl. in w. A., unl. in W. Mit konz. H_2SO_4 entsteht in 12 Stunden durch direkten Zerfall unter Aufnahme von H_2O *2,4-Dinitranilin*, kleine, gelbe Krystalle, F. 177—178°, und *2,4-Dinitranilinoisobuttersäureamid*, gelbe Blättchen, F. 155°. — *Phenylnitrosaminoisobuttersäureamid*, $C_6H_{13}O_2N_3$. B. Beim Zusatz einer wss. Lsg. von $NaNO_2$ zu einer Lsg. von Anilinoisobuttersäurenitril in HCl. Farblose Nädelchen, F. 141 bis 142°. Wl. in k., ll. in w. W., sll. in A. Der Körper gibt die LIEBERMANNsche Rk., und bei der Reduktion mit Sn und HCl wird das Amid zurückgebildet. — *2,4-Dinitranilinoisobuttersäureamid*, $C_{10}H_{12}O_5N_4 = C_6H_3(NO_2)_2NH \cdot C_4H_6ONH_2$. B. Aus 20 g α-Anilinoisobuttersäureamid, 50 ccm Essigsäure und 150 ccm HNO_3 (D. 1,40). Ausbeute 14 g. Gelbe Krystallplatten, F. 155—156°, zl. in k., sll. in w. A., Aceton, Essigsäure, wl. in Chlf. und w. Benzin, unl. in W. Aus seiner Lsg. in konz. H_2SO_4 wird es mit W. unverändert ausgefällt. — *2,4-Dinitranilinoisobuttersäure*, $C_{10}H_{11}O_6N_5 = C_3H_6 \cdot COOH[NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2]$. B. Bei der Verseifung von 15 g des Nitrils mit 300 ccm konz. HCl durch 24-stdg. Erhitzen. Ausbeute 9 g. Reinigung durch Auswaschen mit wss. Ammoniak und Ausfällen mit konz. HCl. Hellgelbe Blättchen, F. 190—191° unter leichter Zers. von ca. 175° an, zl. in Aceton und Essigsäure, l. in Ä., wl. in Chlf. und Bzl., unl. in PAe. u. in W. Aus seiner Lsg. in konz. H_2SO_4 wird es durch W. unverändert ausgefällt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 180—87. Juli 1907. [Dez. 1906.] Utrecht. Lab. f. organ. Chem. d. Univ.) LEIMBACH.

Aristides Kanitz, *Die Affinitätskonstanten des Tyrosins und des Phenylalanins.* In Fortsetzung seiner Arbeiten über die Affinitätskonstanten des Histidins, Arginins u. Lysins (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 476; C. **1906**. I. 1779) bestimmt Vf. nunmehr den Hydrolysegrad x der Hydrochloride und Natriumsalze des Tyrosins und Phenylalanins, woraus sich die erste Dissoziationskonstante k_x nach der Formel: $\frac{(1-x)\,v}{x^2} = \frac{k_x}{k_w}$ berechnen läßt (v = Volumen, das 1 Mol. des *primären* Salzes enthält, k_w = Ionenprod. des W.). Setzt man für $(1-x)$ den nichthydrolysierten Molbruchteil des *normalen* Salzes, so erhält man die zweite Dissoziationskonstante der zweibasischen S., bezw. zweisäurigen Base. Die Versuche wurden mittels der Leitfähigkeitsmethode ausgeführt und der Hydrolysegrad nach der Formel: $x = \frac{M_v - \mu_v}{\mu_{\substack{HCl\\NaOH}} - \mu_v}$ ausgerechnet. (M_v = Mol.-Leitfähigkeit bei der Verdünnung v, $\mu_{\substack{HCl\\NaOH}}$ = Mol.-Leitfähigkeit der HCl, bezw. NaOH bei derselben Verdünnung, μ_v = Leitfähigkeit des primären Salzes für den Fall, daß es nicht hydrolysiert wäre.) Bei der Berechnung von x aus der Leitfähigkeit des Dinatriumsalzes wird die Formel: $x = \frac{M_v - \mu_v}{(\mu_{NaOH} + \mu_1) - \mu_v}$ (μ_1 = Mol.-Leitfähigkeit des nichthydrolysierten einwertigen Salzes, welches bei der Hydrolyse des zweiwertigen entsteht), angegeben.

Bei 25° wurden folgende Werte ermittelt:

Dissoziationskonstanten des Tyrosins.

Erste Säuredissoziationskonstante	k_s	4×10^{-9}
Zweite Säuredissoziationskonstante	k_{ss}	4×10^{-10}
Basedissoziationskonstante	k_b	$2{,}6 \times 10^{-12}$

Dissoziationskonstanten des Phenylalanins.

Säuredissoziationskonstante	k_s	$2{,}5 \times 10^{-9}$
Basedissoziationskonstante	k_b	$1{,}3 \times 10^{-12}$

Die einzelnen, diesen Werten zugrunde liegenden Leitfähigkeitsdaten sind im Original einzusehen. (PFLÜGERS Arch. **118**. 539—46. 12/7.) LÖB.

Otto Cohnheim, *Das Verhalten der Hippursäure zu Erepsin.* Hippursäure wird von Erepsin nicht angegriffen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 526. 3/8. [21/6.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) RONA.

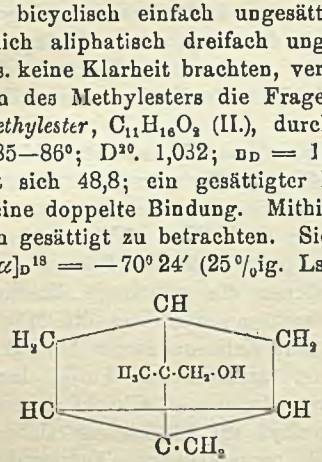
N. Zelinsky u. J. Gutt, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Hexahydrobenzaldehyds.* Durch Oxydation mit CrO_3 in Eg. geht das *Cyclohexylcarbinol* in *Hexahydrobenzaldehyd* über. Die Reinigung erfolgt über die Disulfitverb. Im CO_2-Strom destilliert, zeigt es den Kp. 157—158°. — *Semicarbazon*, $C_8H_{15}ON_3$; F. 173—174°. — *Hexahydrobenzaldoxim*, $C_6H_{11}\cdot CH:N\cdot OH$, Nadeln aus Lg.; F. 90—91°; sll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Das Hydrochlorid schm. bei 107—108° unter Zers. — *Metahexahydrobenzaldehyd*, $(C_7H_{12}O)_2$, bildet sich aus der monomolekularen Form allmählich bei mehrjährigem Aufbewahren oder, wie WALLACH beobachtete (LIEBIGS Ann. **347**. 336; C. **1906**. II. 599) sehr rasch unter dem Einflusse von SS. Krystalle aus Lg.; F. 202°. — *Leukobase des Hexahydromalachitgrüns*, $C_{23}H_{32}N_2$, durch 3 bis 4 stdg. Erhitzen von Hexahydrobenzaldehyd u. Dimethylanilin bei Ggw. von $ZnCl_2$ auf 100°. Nadeln aus A.; F. 148—139°. — Bisher ist es nicht gelungen, aus der Leukobase den Farbstoff zu gewinnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3050—53. 6/7. [25/6.]. Moskau. Lab. f. org. u. Analyt. Chem. d. Univ.) STELZNER.

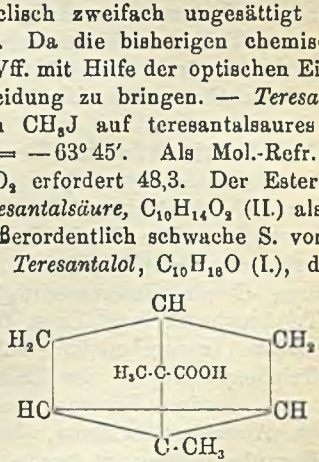
N. Zelinsky u. B. Arzibachew, *Über Hexahydrophenylglykokoll.* Daß die von ZELINSKY und STADNIKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1722; C. **1906**. II. 41) zur Gewinnung von α-Aminosäuren vorgeschlagene Methode auch bei den am N substituierten Aminosäuren Anwendung finden kann, haben Vff. nachgewiesen durch Darst. des Hexahydrophenylglykokolls. Die Methode wurde hierbei nur insofern modifiziert, als statt NH_4Cl das Chlorhydrat der betreffenden Base in Rk. gebracht wurde. — *Cyclohexylaminoacetonitrilchlorhydrat*, $C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN\cdot HCl$. Zu in wenig W. gelösten salzsaurem Cyclohexylamin, 40%iger Formaldehydlsg. und Ä. gibt man allmählich unter Kühlung eine wss. Lösung von HCN und schüttelt 4 Stdn. lang; beim Einleiten von HCl in die getrocknete Ä.-Lsg. fällt dann das Chlorhydrat aus. Seideglänzende Krystalle aus A. + Essigester; F. 193—194° unter Zers.; wird zwischen 176 und 193° rötlich. — Durch Verseifen mit konz. HCl und Reinigen über das Pb-Salz erhält man das *Hexahydrophenylglykokoll*, $C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$, schneeweiße Drusen aus A.; F. 227—228° unter Zers. Reduziert beim Kochen gefälltes Ag_2O. — $Cu\cdot(C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot COO)_2\cdot H_2O$, grellblaue Körner aus h. W.; wl. in k. W.; zll. in h. W. Verliert das W. bei 140° unter Violettfärbung. — *Nitrosoverb. des Hexahydrophenylglykokolls*, $C_6H_{11}\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot COOH$, durch Einw. von $NaNO_2$-Lsg. auf die Lsg. der S. in 10%iger H_2SO_4. Kleine Nadeln aus w. W.; F. 117,5—118°. — Die Darst. indigoartiger Prodd. ist nicht gelungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3053—55. 6/7. [25/6.] Moskau. Lab. f. Org. u. Anal. Chem. d. Univ.) STELZNER.

N. Zelinsky u. D. Schwedow, *Über Hexahydrobenzoylessigester.* Der *Hexahydrobenzoylessigester*, $C_6H_{11}\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, bot Interesse wegen seiner zu erwartenden großen Reaktionsfähigkeit. Die Darst. geschieht durch Einw. von zerstäubtem Na in Ä. auf ein molekulares Gemisch von *hexahydrobenzoesaurem Äthyl* und *essigsaurem Äthyl*. Zum Schluß erhitzt man 6 Stdn. auf dem Wasserbade. — Fl. vom Kp_{13}. 135—137°; D^{18}. 0,9678. — Die verd. alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine intensive violettrote Färbung. — Die Ausbeuten waren bisher noch sehr schlecht. Der Ersatz von Na durch Na-Äthylat nach CLAISEN u. LOWMAN führte nicht zum

Ziele. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3055—56. 6/7. [25/6.] Moskau. Lab. f. organ. u. analyt. Chem. d. Univ.) STELZNER.

F. W. Semmler u. K. Bartelt, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Teresantalsäure, ihre Derivate und Konstitution).* Vff. haben das *ostindische Sandelholzöl* untersucht, geleitet von dem Gedanken eines möglichen genetischen Zusammenhanges zwischen den Bestandteilen ein u. desselben äth. Öles (vgl. SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1120; C. **1907**. I. 1325; SEMMLER, BODE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1125; C. **1907**. I. 1327); im besonderen handelte es sich hier um die Frage der event. Zusammengehörigkeit des tricyclischen u. des bicyclischen Santalols mit den übrigen Bestandteilen dieses Öles. Zu über 90% besteht das Sandelholzöl aus einem Gemisch des bicyclischen, einfach ungesättigten *β-Santalols* u. das *α-Santalols*, das, als erster Vertreter einer tricyclischen Reihe, besonderes Interesse beansprucht. Unter den übrigen Bestandteilen des Öles, die sich im Vorlauf befinden, sind namentlich zu nennen das *Santen*, C_9H_{14}, ein *Keton* $C_{10}H_{16}O$, *Teresantalsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$, sowie hauptsächlich *Sesquiterpene*, $C_{15}H_{24}$. — Vff. haben versucht, weitere Anhaltspunkte für die unbekannte Konstitution dieser Körper zu gewinnen. Das Material wurde von der Firma HEINE & Co. zur Verfügung gestellt. — Es ergab sich, daß die Teresantalsäure in keinem genetischen Zusammenhang steht mit dem α-Santalol, trotzdem sie ebenfalls einer tricyclischen Reihe angehört. Das ostindische Sandelholzöl enthält mithin zwei sonst noch nirgends nachgewiesene Reihen von Verbb. — Über die chemische *Konstitution der Teresantalsäure* ist bisher noch nichts veröffentlicht. Ihrer Bruttoformel $C_{11}H_{16}O_2$ nach kann diese Säure tricyclisch gesättigt, bicyclisch einfach ungesättigt, monocyclisch zweifach ungesättigt oder schließlich aliphatisch dreifach ungesättigt sein. Da die bisherigen chemischen Unterss. keine Klarheit brachten, versuchten die Vff. mit Hilfe der optischen Eigenschaften des Methylesters die Frage zur Entscheidung zu bringen. — *Teresantalsäuremethylester*, $C_{11}H_{16}O_2$ (II.), durch Einw. von CH_3J auf teresantalsaures Ag. Kp_{11}. 85—86°; D^{20}. 1,032; n_D = 1,47053; α_D = —63° 45′. Als Mol.-Refr. berechnet sich 48,8; ein gesättigter Ester $C_{11}H_{16}O_2$ erfordert 48,3. Der Ester hat also keine doppelte Bindung. Mithin ist die *Teresantalsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$ (II.) als tricyclisch gesättigt zu betrachten. Sie ist eine außerordentlich schwache S. vom F. 157°; $[\alpha]_D^{18}$ = —70° 24′ (25%ig. Lsg. in A.). — *Teresantalol*, $C_{10}H_{16}O$ (I.), durch

I.


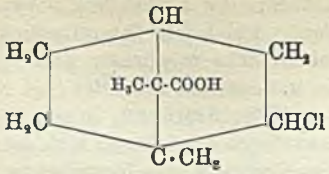
II.


Reduktion des Methylesters in A. mit Na. Krystalle von intensivem, campherähnlichem Geruch aus PAe.; F. 113°; Kp_9. 95—98°; $[\alpha]_D$ = +11° 58′ (in absolut alkoh. Lsg.). Wl. in PAe.; sehr sublimationsfähig. — Das *Acetat*, $C_{12}H_{18}O_2$, hat den Kp_{9-10}. 102—103°; D^{20}. 1,019; n_D = 1,470°; α_D = +21°; Mol.-Refr. 53,11 (berechnet 52,74). — *Teresantalylchlorid*, $C_{10}H_{15}Cl$, durch Einw. von PCl_5 auf Teresantalol in Ä. Kp_9. 78—85°; D^{20}. 1,0656. — *Teresantalan*, $C_{10}H_{16}$, aus Teresantalylchlorid durch Reduktion mit Na u. A. Kp. 165—168°; D^{20}. 0,892; n_D = 1,48033; Mol.-Ref. 43,30. Für $C_{10}H_{16}$ mit einer Doppelbindung berechnet sich 43,53.

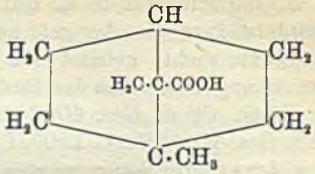
Dihydroteresantalolreihe. *Hydrochlorteresantalsäure*, $C_{10}H_{15}O_2Cl$ (III.), durch Sättigen der Lsg. von Teresantalsäure in Methylalkohol mit HCl; F. 199°. — *Dihydroteresantalsäure*, $C_{10}H_{16}O_2$ (IV.), aus Hydrochlorteresantalsäure beim Erwärmen mit A. und Na; F. 226°. — *Dihydroteresantalsäuremethylester*, $C_{11}H_{18}O_2$ =

$C_{10}H_{15}OOCH_3$, Darst. analog dem Teresantalsäureester. Kp_9. 88°; D^{20}. 1,0035; n_D = 1,46757°; α_D = —13° (50 %ig. Lsg. in A.); Mol.-Refr. gefunden 50,42, berechnet 50,23. — *Dihydroteresantalol*, $C_{10}H_{18}O$, sowohl aus Dihydroteresantal-

III.



IV.



säuremethylester durch Reduktion, wie durch Sättigen der methylalkoh. Lsg. von Teresantalol mit HCl u. Reduktion des Hydrochlorteresantalols mit Na u. A.; F. 171°. — *Dihydroteresantalylchlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$; Kp_9. 70—75°; hieraus gewinnt man das *Dihydroteresantalan*, $C_{10}H_{18}$, vom Kp_9. 48—58°. — Bemerkenswert ist der höhere F. der hydrierten Verbb. gegenüber der tricyclischen Reihe. — Da feststeht, daß die Teresantalsäurereihe tricyclisch, die Dihydroteresantalreihe bicyclisch gesättigt ist, so muß bei der Einw. das HCl eine, verhältnismäßig leicht aufspaltbare, Brückenbindung des tricyclischen Systems gesprengt werden. Die Vermutung eines chemischen Zusammenhanges der Teresantalolreihe mit der ebenfalls tricyclischen Norsantalolreihe bestätigte sich nicht, wie namentlich ein Vergleich der Kpp. ergibt. Dagegen kommt die Teresantalolreihe dem Campher etc. sehr nahe, so daß das Teresantatol event. ein tricyclisches Derivat des Laurineencamphersystems darstellt. Die eigentümliche Stellung der Carboxylgruppe etc. in diesem System bedingt es, daß eine weitere Aufspaltung der bicyclischen Reihe leichter erfolgt als im Campher. Daher wurde das Teresantalon, sowie das Dihydroteresantalan, das mit Camphan identisch sein müßte, noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3101—7. 6/7. [27/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)
STELZNER.

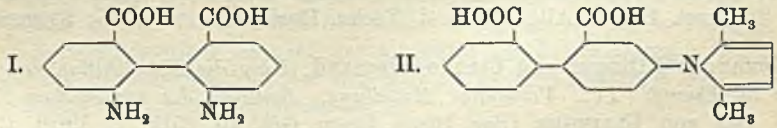
A. E. Tschitschibabin, *Über Triphenylmethyl.* Obwohl GOMBERG (S. 57) die vom Vf. für das (*dimolekulare*) *Triphenylmethyl* vorgeschlagene *Hexaphenyläthan*formel nicht mehr unbedingt ablehnt, bestehen noch einige Unterschiede in der beiderseitigen Auffassung (vgl. Ber. Dtsch. Chem Ges. **40**. 367; C. **1907**. I. 724). So betrachtet GOMBERG die Hexaphenyläthanformel und die halbmolekulare Formel mit dreiwertigem C als gleichberechtigt und hält ferner die tautomere Umwandlung des Triphenylmethyls in Lsgg. für erwiesen, während doch nur die Möglichkeit einer solchen zugegeben ist. — Auf die eventuelle Existenz zweier Modifikationen des Triphenylmethyls, der chinoiden und der aromatischen Form, hat nicht GOMBERG, sondern Vf. zum ersten Male hingewiesen. — Gleichfalls unrichtig ist die Ansicht GOMBERGs, das Triphenylmethyl sei in Lösung sicher nicht als Hexaphenyläthan vorhanden. Selbst nach monatelangem Aufbewahren an trockener Luft gibt das feste Triphenylmethyl noch gelbe Lsgg., in denen es mit gesättigten Valenzen auftritt. Mit Rücksicht auf diese Tatsache dürfte die unnötige Annahme freier Valenzen für das beständige, feste Triphenylmethyl auszuschließen sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3056—58. 6/7. [10/6.].) STELZNER.

A. Korczyński und **L. Marchlewski**, *Studien über die Farbstoffe der Wurzeln von Datisca Cannabina, II.* Zur Darst. von *Tetrabenzolsulfoyldatiscetin*, $C_{15}H_6O_6(SO_2C_6H_5)_4$, werden 5 g *Datiscetin* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 95; C. **1906**. II. 1265) in 50 g Pyridin allmählich bei 0° mit 12,3 g Benzolsulfochlorid versetzt. Nach 24-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur gießt man in verd. H_2SO_4, saugt nach 2 Tagen ab und krystallisiert aus Essigsäure um. Weiße Nadeln, F. 188°; zll. in Eg., fast unl. in A. und Ä. — Der *glucosidähnliche Körper*, der bei

der Hydrolyse Datiscetin liefert, entspricht nach dem Trocknen über P_2O_5 bei gewöhnlicher Temperatur (bei höherer tritt Zersetzung ein) der Formel $C_{21}H_{22}O_{12}$ = $C_{21}H_{20}O_{11} + H_2O$ (vergl. STENHOUSE, LIEBIGS Ann. **98**. 147). Er liefert bei der Spaltung 56% Datiscetin und 33% Glucose, während die Theorie für obige Formel 61,5, bezw. 38,6% verlangt. Der abgespaltene Zucker ist rechtsdrehend, wird durch Hefe leicht vergoren und liefert ein bei 204—206° schm. Osazon von der Formel $C_{18}H_{22}O_4N_4$, ist also zweifellos Glucose. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 124 bis 127. Febr.) MEISENHEIMER.

Julius Schmidt u. Richard Schall, *Synthesen hochmolekularer Pyrrolabkömmlinge.* Vff. haben *o-Amino-*, *p-Amino-*, *o,o'-Diamino- und p,p'-Diaminodiphensäure* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3769; C. **1906**. I. 37) benutzt, um zu hochmolekularen Pyrrolabkömmlingen zu gelangen. Die *Angliederung des Pyrrolringes an den Diphenylkern* wurde erreicht durch Wechselwrkg. der Aminogruppen mit *γ-Diketoverbb.* — Bei diesen Kondensationsrkk. zeigten sich ähnliche sterische Einflüsse, wie man sie schon bei anderen Rkk. der Aminodiphensäuren beobachtet hatte. Während nämlich die p-Amino- und p,p'-Diaminodiphensäure sich leicht zu Pyrrolabkömmlingen kondensieren lassen, versagten in dieser Beziehung die beiden o-Verbb., sowie auch die o-Amino-o'-oxydiphensäure vollkommen. Vff. erklären sich dieses Verhalten durch die Annahme, daß zwischen den beiden Phenylresten nicht Raum genug ist für den Eintritt eines Pyrrolkernes, und führen als weiteres Beispiel in dieser Hinsicht die Beobachtung an, daß von den beiden NH_2-Gruppen der *o,o'-Diaminodiphensäure* (I.) sich nur eine diazotieren läßt. Das entstehende *Diazoniumchlorid der o,o'-Diaminodiphensäure* ist sehr beständig. Es bildet rotbraune Prismen, die unempfindlich sind gegen Stoß und Schlag und erst bei ca. 100° verpuffen. — Als *γ*-Diketone benutzte man *Acetonylaceton* und *β-Diacetbernsteinsäureester*; Dibenzoylbernsteinsäureester trat nicht in Rk. Die mit Diacetbernsteinsäureester erhaltenen Pyrrolabkömmlinge zeichnen sich durch gute Krystallisationsfähigkeit aus. — Nicht nur die Pyrrole, sondern auch schon die zu deren Gewinnung benutzten *Aminodiphensäuren* zeigen die sog. *Pyrrolrk.*, d. h. färben einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan rot. Da auch andere Aminoverbb. diese Färbung hervorrufen, so verliert diese, auch für den *Nachweis von γ-Diketonen* vorgeschlagene Rk. sehr an Wert. — Durch die eingangs angedeuteten Kondensationen gelangt man zu komplizierten Verbb. durch Einw. von PCl_5 kann in diesen eine Ersetzung von Hydroxyl-, bezw. Äthoxylgruppen durch Cl herbeigeführt werden, u. diese Chloride lassen sich wiederum mit Aminoverbb. verketten. Auf diese Weise ergaben sich Körper vom Mol.-Gew. 913, bezw. 1048. Diese Prodd. krystallisieren zwar nicht mehr, lassen sich aber trotzdem noch gut in analysenreiner Form darstellen.

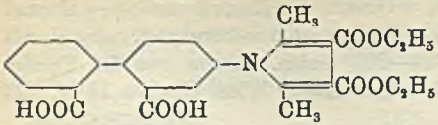
p-(2,5-Dimethylpyrrol)-diphensäure (II.), durch 3—4-stdg. Kochen von p-Aminodiphensäure mit Acetonylaceton und wasserfreiem Na-Acetat in A. unter Durch-



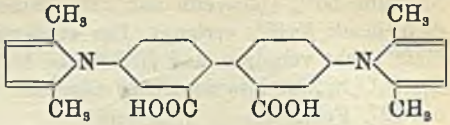
leiten von H. Weiß; färbt sich an der Luft langsam rot; zers. sich unter vorhergehendem Erweichen bei 100—115°. Sll. in A., Ä., Eg. und Chlf.; ll. in Bzl.; wl. in CS_2; swl. in W. Auch in Alkalien sll. — *p-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester)-diphensäure* (III.). Aus p-Aminodiphensäure, *β*-Diacetbernsteinsäureester und Na-Acetat in A. bei 3-stdg. Kochen. Nadeln aus A. durch h. W.; F. 229 bis 230°. Liefert bei der Verseifung durch 2-stdg. Kochen mit 0,5%ig. KOH die *p-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure)-diphensäure*, $C_{22}H_{17}O_8N \cdot H_2O$, Nadeln aus

verd. A.; F. 239—240°; beginnt sich bei 100° zu zers. unter Abspaltung von CO_2. — *p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol)-diphensäure* (IV.). Durch Kondensation von p,p'-Diamino-

III.

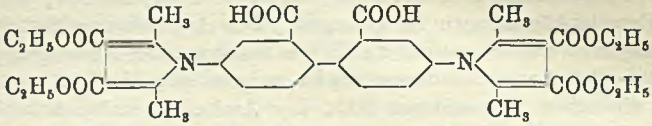


IV.



diphensäuredichlorhydrat, mit Acetonylaceton in A. bei Ggw. von Na-Acetat. Blättchen, F., unter vorhergehendem Erweichen, 284—285° unter Zers. — *p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureäthylester)-diphensäure* (V.). Durch 5-stdg. Kochen

V.



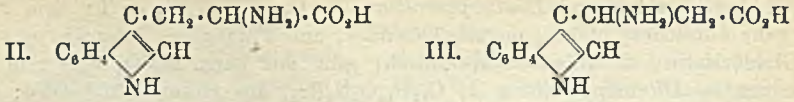
des Chlorhydrats der p,p'-Diaminodiphensäure mit β-Diacetbernsteinsäureester und Na-Acetat in A. Blättchen; F. 285—286° unter Zers. — *p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure)-diphensäure*, $C_{30}H_{24}O_{12}N_2 \cdot 2H_2O$, entsteht aus dem Ester durch 2-stdg. Kochen mit 4%ig. KOH. Mkr. Krystalle aus h. A.; F. 234—235° unter Zers.; färbt sich beim Trocknen leicht rosa. Die Abspaltung aller Carboxylgruppen durch Erhitzen gelang nicht, da weitere Zers. eintrat. — *Trichlorid der p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureäthylester)-diphensäure*, $(C_2H_5O_2C)_2C_4(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO \cdot Cl) \cdot C_6H_3(CO \cdot Cl) \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2C_2H_5) \cdot (CO \cdot Cl)$, durch 1-stdg. Erwärmen der Estersäure mit PCl_5 im Wasserbade. Kurze Prismen aus Bzl. durch Lg.; F. 179 bis 181° unter Zers.; mit Ausnahme von Ä. und Lg. sll. Beständig gegen W. und A.; erst durch längeres Erhitzen mit kohlensauren Alkalien wird das Cl abgespalten. — *Triamid der p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureäthylester)-diphensäure*, $C_{36}H_{39}O_9N_5$, durch 8-stdg. Erhitzen des Trichlorids mit alkoh. NH_3 auf 100°. Erweicht bei ca. 90°, schm. unscharf zwischen 120 und 130° unter Zers.; ll. in A. u. Bzl.; wl. in W.; swl. in Ä. Die wss. Lsg. schmeckt außerordentlich bitter. — *Trianilid der p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester)-diphensäure*, $C_{54}H_{51}O_9N_5$, durch 10-stdg. Kochen des Trichlorids mit Anilin in A. Weißes, amorphes Pulver; zers. sich bei ca. 130° unter Gasentw.; sll. in A.; l. in Ä. und Bzl.; unl. in W. — *p-Aminobenzoesäureverb. der p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester)-diphensäure*, $(C_2H_5O_2C)(HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)C_4(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot C_6H_3(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH) \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH)$, durch 12-stdg. Kochen des Trichlorids mit p-Aminobenzoesäure in absol. A. Weißes, amorphes Pulver; zers. sich zwischen 160 und 170°; ll. in A. und Bzl.; wl. in Ä.; swl. in W. Von Alkalien wird es langsam gel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3002—11. 6/7. [18/6.] Stuttgart. Lab. f. Allg. Chem. d. Techn. Hochsch.) STELZNER.

Alexander Ellinger und **Claude Flamand**, *Über die Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß. IV. Vorläufige Mitteilung. Synthese des racemischen Tryptophans.* Das von ELLINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2515; C. **1906**. II. 683) erhaltene Azlacton (I) konnte auf dem durch die ERLENMEYERschen Arbeiten (LIEBIGs Ann. **337**. 265; C. **1905**. I. 376) vorgezeichneten Wege zu dem Tryptophan (II oder III) führen. — Beim Kochen mit verd. NaOH lieferte das Azlacton

I. $C_8H_5N \cdot CH : C \cdot N : C \cdot C_6H_5$
$OC — O$

die *Indolyl-α-benzoylaminoacrylsäure*, $C_8H_5N \cdot CH : C(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, die sich bei der Reduktion mit Na und A. unter gleichzeitiger Abspaltung der Benzylgruppe in das *Indolalanin* (II) über-

führen ließ. Dieses stimmte in seinen Eigenschaften, Derivaten etc. mit dem aus Casein gewonnenen Tryptophan überein, unterschied sich von diesem nur durch

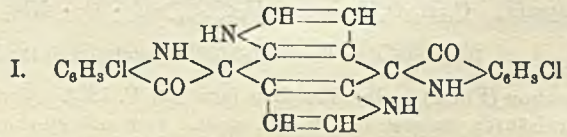


seine optische Inaktivität und seinen süßen Geschmack, so daß es als *racemisches Tryptophan* aufgefaßt werden kann.

Beim Erhitzen von β-Indolaldehyd mit Hippursäure, Na-Acetat und Acetanhydrid auf dem Wasserbade wird das *Azlacton*, $C_{18}H_{11}N_2O_2$ (I), erhalten; dunkelorangefarbene Prismen aus Chlf., sintert von 202° an, schm. bei 220°; enthält 1 Mol. Krystallchloroform. — Kocht man das Azlacton mit 1%ig. NaOH bis zur beginnenden NH_3-Entwicklung, so entsteht quantitativ die *Indolyl-α-benzoylaminoacrylsäure*, $C_{18}H_{14}O_3N_2$; Prismen mit aufgesetzten Pyramiden aus ca. 70%ig. A., färbt sich bei 228° gelb, schm. bei 232—234°, zers. sich bei 235°. — Zur Reduktion und Spaltung wird diese S. in A. gel., in die sd. Lsg. Na eingetragen und die alkoh. Lsg. nach beendeter Reduktion mit W. versetzt und gekocht. Aus der mit W. verd. Lsg. werden nach dem Ausäthern durch Hinzufügen von H_2SO_4 bis zur sauren Rk. zunächst die unveränderte S. und andere Reaktionsprodd. entfernt. Im Filtrat der letzteren wird nach wiederholtem Ausschütteln mit Ä. u. Essigester in 5%ig. H_2SO_4 durch $HgSO_4$ das *rac. Tryptophan* (II) gefällt. Die aus dem Hg-Salz durch H_2S gewonnene Verb. krystallisiert aus 50%ig. A. in rhombischen oder sechsseitigen Plättchen; der F. ist wie beim Verdauungstryptophan kein scharfer; es färbt sich bei 240° unter B. eines braunen Destillationsprod., beginnt bei 256° zu schm., ist bei 264° vollständig geschm. und zers. sich bei 266°. — Über einige Derivate des synthetischen Tryptophans und des Eiweißtryptophans, sowie über die bei der Reduktion der Indolylbenzoylaminoacrylsäure erhaltenen Nebenprodd. soll später berichtet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3029—33. 6/7. [22/6.] Königsberg i. Pr. Univ.-Lab. f. med. Chem. u. exper. Pharmak.) SCHMIDT.

C Liebermann und R. Krauss, *Über die indigoähnlichen Gruppen von blauen Farbstoffen aus Isatin.* (Vgl. LIEBERMANN, HÄSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2848; C. **1905**. II. 1096.) Die Vff. stellen sich die Aufgabe, die Gruppen des Pyrrolblaues u. des Isatinblaues (SCHOTTEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 1369. 2604; C. **91**. I. 1076; II. 863) durch Darst. geeigneter u. möglichst reiner Substanzen besser auszubauen.

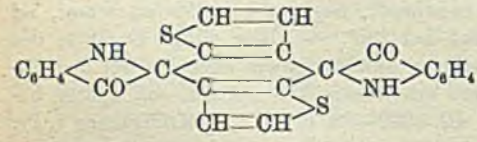
I. Die Pyrrolblaufarbstoffe. Von diesen kommen 2 Formen (A u. B), bisweilen gemeinsam, vor, deren Formeln sich durch ein O-Atom unterscheiden. Die sauerstoffärmere Form (B) ist in Pyridin schwerer l., deshalb leichter zu reinigen, und zeigt neben blauer Farbe schönen Metallglanz, während die A-Form ein amorphes, blaues, glanzloses Pulver darstellt. Anscheinend oxydiert sich ein Teil des Farbstoffes B bei der Darst. durch den Luftsauerstoff zu A. Beide Farbstoffe enthalten 2 H-Atome weniger als nach der Annahme von LIEBERMANN u. HÄSE. Die Gruppen des Pyrrolblaues und der Indophenine besitzen denselben Bau, z. B. *Dichlorpyrrolblau* = I. und *Indophenin* = II.



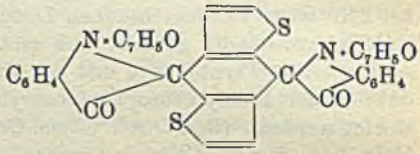
Bei der Darst. des Pyrrolblaues (l. c.) ist es für die schwerer l. substituierten Isatine zweckmäßig, die Eg.-Menge zur Lsg. von 1 g Substanz um ca. $^1/_8$ zu ver-

mehren und die verd. H_2SO_4 um ca. $^1/_3$ zu verringern. — *Chlorisatin*, durch Einleiten von Cl in in W. sehr fein verteiltes Isatin dargestellt (gelbe Krystalle aus A., F. 246°), liefert mit Pyrrol *Dichlorpyrrolblau B*, $C_{24}H_{14}O_2N_4Cl_2$ = I.; dem Pyrrolblau ganz ähnliches, blaues, metallglänzendes, unl. Pulver. — *Tetrachlorpyrrolblau* aus Dichlorisatin, metallisch-krystallinisch; gibt mit konz. H_2SO_4 eine rein blaue Sulfosäure. — *Dibrompyrrolblau A*, $C_{24}H_{14}O_2N_4Br_2$, aus reinem *Bromisatin*; dieses erhält man aus 4 g Isatin, 400 ccm W., 5 g Br durch Rühren und 24-stdg. Stehen; F. 255° (aus A.). — *Tetrabrompyrrolblau A* oder *B*, $C_{24}H_{12}O_2$ (oder O_8) N_4Br_4, aus Dibromisatin; blaues, schwach metallglänzendes Pulver. — *Nitroisatin*, $C_8H_4O_4N_2$, aus Isatin mit 10 Tln. konz. H_2SO_4 und 1 Mol. KNO_3; gelbe Nädelchen (aus A.), F. 245°; liefert *Dinitropyrrolblau A*, $C_{24}H_{14}O_7N_6$; metallglänzend, schwer verbrennlich. — *Acetylpseudoisatin* gibt mit Pyrrol unter Abspaltung des Acetyls *Pyrrolblau B*, $C_{24}H_{16}O_2N_4$. Dagegen sitzt im *Benzoylpseudoisatin* (aus Isatin in 15 Tln. Pyridin mit Benzoylchlorid bei —5°; hellgelbe Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 206°) die Benzoylgruppe genügend fest am N, um die Pyrrolblaubildung auszuhalten. — *Dibenzoylpyrrolblau A*, $C_{38}H_{14}O_5N_4$, entsteht aus Hauptprod. Durch Extrahieren mit Pyridin und Ausfällen mit wss. A. erhält man *Dibenzoylpyrrolblau B*, $C_{38}H_{24}O_4N_4$; unverändert l. in k. konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe u. mit W. als violetter Nd. wieder fällbar. Bei 1—2-stdg. Stehen der konz. schwefelsauren Lsg. entsteht *Pyrrolblau B-disulfosäure* unter Abspaltung des Benzoyls. Das Dibenzoylpyrrolblau zeigt, daß der Farbstoffbildung die Pseudoisatinform zugrunde liegt. — Benzoylisatin verträgt auch die Indopheninrk.; es entsteht *Dibenzoylisatinindophenin*, $C_{38}H_{22}O_4N_2S_2$ = III.;

II.



III.



blaues, unl. Pulver. — Mit Indol oder Acetonylpyrrol an Stelle von Pyrrol geben die Isatine kein Blau, wahrscheinlich infolge sterischer Hinderung.

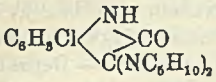
II. Gruppe des Isatinpiperidblaues. Das Piperidin bildet mit dem Isatin und dessen Substitutionsprodd. Isatinmonopiperide, Dipiperide und Isatindipiperidblaue (Diisatylpiperide). Die beiden ersten Klassen entstehen direkt, die dritte aus der zweiten durch wasserentziehende Mittel. Ob sich Mono- oder Dipiperid bildet (meist entstehen beide nebeneinander), hängt in erster Linie von der Art des Isatins ab. Vom Dibrom- über Monobrom- (bezw. Monochlor) isatin zu Isatin fällt die Neigung zur B. des Monopiperids in großen Sprüngen ab, während die Neigung zur B. des Dipiperids in umgekehrter Richtung sehr stark wächst, so daß das Dipiperid beim Isatin oft das ausschließliche Reaktionsprod. ist, während Dibromisatin anscheinend nur ein Monopiperid bildet, ebenso Nitro- u. Benzoylisatin. Für die relativen Mengen, in denen die beiden Stufen nebeneinander entstehen, spielt die Herkunft u. Reinheit des Piperidins eine große Rolle. Die Monopiperide sind gelb u. durch ihre leichte Löslichkeit in A. von den Dipiperiden zu trennen.

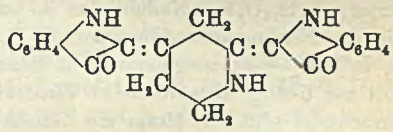
Isatinmonopiperid, $C_{13}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_4<^{N}_{CO}>C \cdot O \cdot NH_2 : C_5H_{10}$ oder $C_6H_4<^{NH_2}_{CO \cdot CO \cdot NC_5H_{10}}$, ist neben dem hauptsächlich entstehenden Dipiperid schwierig isolierbar. Monokline (Fock), gelbe Säulchen (aus A.), F. 135°. Verändert sich mit stark verd. Mineralsäuren längere Zeit nicht; spaltet sich mit starken Mineralsäuren in die Komponenten. Mit w. Essigsäureanhydrid tritt keine Farbenrk. ein. — *Bromisatinmonopiperid*, $C_{13}H_{15}O_2N_2Br$, gelbliche Säulchen (aus A.). F. 208°. — *Dibrom-*

isatinmonopiperid, monokline (FOCK), gelbe Krystalle, F. 152°. — *Chlorisatinmonopiperid*, $C_{13}H_{15}O_2N_2Cl$, gelbe Krystalle, F. 185°. — *Nitroisatinmonopiperid*, $C_{13}H_{15}O_4N_3$, schwach hellgelbe Blättchen, F. 198°. — *Benzoylisatinmonopiperid*, $C_{20}H_{20}O_3N_2 = C_8H_4(N \cdot C_7H_5O)O_2 \cdot C_5H_{11}N$; farblose Blättchen (aus Lg.), F. 138—140°.

Die Dipiperide bilden weiße, in A. wl. Blättchen u. sind nach dem Schema 1 Mol. Isatin + 2 Mol. Piperidin — 1 Mol. W. gebaut. Mit Essigsäureanhydrid geben sie unl., blauen Farbstoff. Zu ihrer Darst. erwärmt man die Komponenten mit wenig A. auf dem Wasserbad. — Da zur B. dieser Dipiperide freier Imidwasserstoff nötig ist (Formel s. u.), können N-substituierte Piperidine nicht reagieren; bei den Homologen (z. B. Coniin), dem Pipecolin u. Kopellidin liegt wahrscheinlich sterische Hinderung vor. Nur Piperazin verhält sich ähnlich dem Piperidin. — *Chlorisatindipiperid*, $C_{18}H_{24}ON_3Cl$ = IV., weiße, beim Erhitzen blau werdende Blättchen. — *Isatinpiperazid*, $C_{24}H_{28}O_3N_6$, aus den Komponenten in sd. A.; gelblichweißer Nd., färbt sich von 150° ab dunkel, zers. sich gegen 196°; unl. in W., Ä., Chlf. und Bzl., swl. in A. Gibt mit w. Essigsäureanhydrid eine starke Blaugrünfärbung. — *Dibromisatinpiperazid*, $C_{20}H_{16}O_4N_4Br_4 = C_8H_2O_2NBr_2 \cdot NH_2 : C_4H_8 : NH_2 \cdot C_8H_2O_2NBr_2$ oder $C_8H_2Br_2(NH_2) \cdot CO \cdot CO \cdot N : C_4H_8 : N \cdot CO \cdot CO \cdot C_8H_2Br_2(NH_2)$ (*Bisdibromisatinsäurepiperazid*); gelb, wl., zers. sich bei 245°; spaltet sich mit konz. HCl allmählich in die Komponenten.

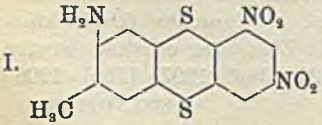
Die Darst. der Isatinblaue erfolgt am besten durch Zusatz von Essigsäureanhydrid zu einer Suspension des betreffenden Dipiperids in sd. Toluol. Ohne die speziellen, zur Bindung dienenden Piperidinkohlenstoffe bezeichnen zu wollen, stellen sich die Vff. die Struktur dieser Farbstoffe wie Formel V. vor, die auch die Indigo-

IV. 

V. 

natur erklärt. — *Isatinpiperidblau*, $C_{21}H_{17}O_2N_3$, blaues, indigoartiges Pulver von rotkupferigem Metallglanz. Gibt mit Traubenzucker, A. und etwas Alkali eine Küpe. Mit konz. H_2SO_4 entsteht eine schwach rote, die Sulfosäure enthaltende Lsg. Die Reinigung kann über das salzsaure Salz, $C_{21}H_{17}O_2N_3 \cdot HCl$, erfolgen, das sich beim mäßigen Verdünnen einer Lsg. des Farbstoffes in rauchender HCl in Form brauner, metallglänzender Nadeln ausscheidet. — Dem vorigen ähnlich sind *Dibrom-* u. *Dichlorisatinpiperidblau*, $C_{21}H_{15}O_2N_3Br_2(Cl_2)$. Letzteres löst sich in w. 20%ig. rauch. H_2SO_4 unter B. einer Sulfosäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2492—2515. 8/6. [29/4.*] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) BLOCH.

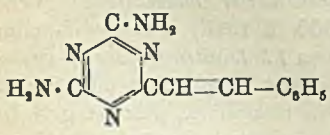
J. Fröhlich, *Eine Synthese unsymmetrisch substituierter Thianthrene.* (Vergl. MAUTHNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1411; C. **1905**. I. 1397.) 1-Methyl-2-amino-4,5-phenyldithiol kondensiert sich mit Pikrylchlorid zu *1,3-Dinitro-6 (oder 7)-methyl-7 (oder 6)-aminothianthren*, $C_{13}H_9O_4N_3S_2$ = I. Zur Darst. suspendiert man 2 g des salzsauren Thiols in 60 ccm A., gibt 3,6 g NaOH in 10 ccm W. zu, löst durch Erwärmen und vermischt warm mit einer Lsg. von 2,4 g Pikrylchlorid in 80 ccm A. Rote, kupferglänzende Blätter (aus w. A.), F. 203°; zll. in h. A., Bzl., Chlf., Aceton, wl. in k. A., unl. in PAe. u. W. Gelbrot l. in konz. H_2SO_4; diazotierbar; die Diazoverb. gibt mit β-Naphthol einen roten Azofarbstoff. — Mit $SnCl_2$ u. konz. HCl entsteht *1,3,7-Triamino-6-methylthianthren*, $C_{13}H_{13}N_3S_2$, weiße Flocken. $C_{13}H_{13}N_3S_2 \cdot 3HCl$, weiße Nadeln, l. in A., schwach rötlich l. in konz. H_2SO_4. — Mit h. Acetanhydrid und Na-Acetat gibt I. *1,3-Dinitro-*

I. 

6-methyl-7-diacetaminothianthren, $C_{17}H_{13}O_6N_3S_2$; mkr. gelbe Krystalle (aus Bzl.-Lg.), F. 168°; l. in A., Eg., Bzl., Chlf. u. Aceton, unl. in PAe., gelbrot l. in konz. H_2SO_4. — Analog wird auch 1-Methyl-2-amino-4,5-phenyldithiol mit sd. Acetanhydrid und Na-Acetat am N diacetyliert; es entsteht *1-Methyl-2-diacetamino-4,5-phenyldithiol-diacetat*, $C_{15}H_{17}O_4S_2$; hellbraune Täfelchen (aus A.), F. 112°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2489—92. 8/6. [17/5.] Basel. Univ.-Lab. I.) BLOCH.

v. Humnicki, *Über die Kondensation des Acetoguanamins mit aromatischen Aldehyden.* Gleiche Teile *Acetoguanamin* und Benzaldehyd werden mit 3 Teilen konz. H_2SO_4 übergossen u. ½—1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Versetzen der dunkelroten M. mit W. fällt ein hellgelber Nd., der aus viel W. in undeutlichen Kryställchen, aus verd. CH_3OH in langen Nadeln herauskommt. Die neue Verb., *Benzalacetoguanaminsulfat*, $(C_{11}H_{11}N_5)_2 \cdot H_2SO_4$, schm. bei 286°, unl. in A. Das Sulfat liefert mit Soda das freie *Benzalacetoguanamin*, $C_{11}H_{11}N_5$, kleine Nadeln, F. ca. 260°, ll. in A., swl. in W., unl. in Ä., Bzl., Aceton. Bildet mit starken SS. Salze. — $(C_{11}H_{11}N_5)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$. — $C_{11}H_{11}N_5HCl \cdot H_2O$. — Die Base bildet auch ein krystallinisches *Chromat* und *Chloroplatinat*; das *Pikrat* wird aus sehr verd. wss. Lsg. amorph gefällt und aus verd. A. in Nädelchen erhalten. — *Benzoat*, $C_{25}H_{19}O_3N_5$, bei 2-stdg. Erhitzen der Base mit 4 Mol.-Geww. Benzoesäureanhydrid auf 130° und Verreiben der erkalteten öligen M. mit Ä. oder Lg. Die erhaltenen krystallinischen Körner werden mit Lg. ausgekocht, mit Ä. gewaschen und aus A.-Bzl. umkrystallisiert. F. 146°; unl. in W., Ä., Lg., ll. in A., Chlf., wl. in Bzl. — Auf analoge Weise entsteht aus Acetoguanamin das *Acetoguanaminbenzoat*, $C_{18}H_{15}O_2N_5$, Nadeln aus A. oder Bzl., F. 153—154°, und aus Formoguanamin des *Formoguanaminbenzoat*, $C_{17}H_{13}O_3N_5$, breite Nadeln aus Bzl., F. 207—208°; swl. in Bzl. — Formoguanamin u. Benzaldehyd reagieren in Ggw. von konz. H_2SO_4 selbst bei 6-stdg. Erwärmen im Wasserbade nicht miteinander. — Benzalacetoguanaminbenzoat gibt mit Brom ein zersetzliches Bromid, welches indessen 4% weniger Brom enthielt, als dem erwarteten *Dibromid*, $C_{25}H_{19}O_2N_5Br_2$, entspricht.

Das *Acetoguanamin* gibt mit Phthalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ zusammengeschmolzen eine rotgefärbte Verb., die in konz. H_2SO_4 l. ist und durch W. gefällt wird. Bei 3-tägigem Erwärmen mit CH_2O im Rohr am Wasserbade entsteht eine Base, die nur amorphe oder sirupöse Salze liefert. Mit Salicylaldehyd kondensiert es sich bei Ggw. von konz. H_2SO_4 zu einem ziegelroten, amorphen, in Alkalien l., in SS. unl. Prod., mit p-Oxybenzaldehyd entsteht *p-Oxybenzalacetoguanaminsulfat*, gelbe Krystalle; mit o-Nitrobenzaldehyd ein analoges *krystallinisches Sulfat*, mit Anisaldehyd u. Vanillin amorphe Körper. Mit *Acetophenon* u. *Benzophenon* konnten Kondensationsprodd. nicht erhalten werden. — Die reaktionsfähige Gruppe des Acetoguanamins ist offenbar die Methylgruppe; der Benzalverb. kommt dann die nebenstehende Formel zu. Diese ist gleichzeitig die Formel eines *Cinnamenylguanamins*, welches indessen, wie schon ELŹANOWSKI, der verschiedene aromatische Guanamine untersuchte (Dissertation Freiburg i. d. S. 1898), fand, nicht aus Guanidin und Zimtsäure erhalten werden kann. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 16—24. Jan. 1907. [Juni 1906.] Warschau.) MEISENHEIMER.



G. Boeris, *Krystallographische Bestimmungen organischer Verbindungen.* 1. *n-Methylgranatonin*, $C_8H_{12}ON \cdot CH_3$ (CIAMICIAN u. SILBER Darsteller). Aus Essigester, rhombisch, 0,6787 : 1 : 2,5930. — 2. *n-Methylgranatolinchloraurat*, $C_9H_{17}NO \cdot HAuCl_4$. Monoklin, 1,2907 : 1 : 1,1932, $\beta = 92° 39'$. — 3. *Granataninchloroplatinat*,

$(C_8H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Aus salzsaurer, wss. Lsg. triklin, 1,1935 : 1 : 1,1953. — 4. *Granatolinchloraurat*, $C_8H_{15}NO \cdot HAuCl_4$. Rhombisch, 0,8023 : 1 : 0,5708. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}. — 5. *Dibenzyliden-n-methylgranatonin*, $C_{23}H_{23}NO$. Rhombisch, 0,3927 : 1 : 1,3303. (Atti della Società Italiana di Scienze naturali Milano **44**. 11—25; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 485—89. 18/6. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Emil Fischer, *Proteine und Polypeptide.* Leichtverständlicher Vortrag über den Stand der Chemie der Proteine und Polypeptide. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 913—17. 31/5. [23/5.*] Danzig. Festsitzung d. Vereins deutscher Chem.) BLOCH.

M. Siegfried, *Bemerkung zur Bestimmung des Quotienten* $\frac{CO_2}{N}$ *bei der Carbaminoreaktion.* (Vgl. Ztschr. f. physiolog. Ch. **50**. 171; C. **1907**. I. 900.) Bei Best. von $\frac{CO_2}{N}$ bei Aminokörpern entsteht ein den Quotienten vergrößernder Fehler durch Ggw. von A., welcher beim späteren Aufkochen des Filtrates die Abscheidung von $CaCO_3$ verursacht. Der Fehler kommt schon zur Geltung bei Anwendung von mehr als 2 Tropfen alkoh. Phenolphthaleinlsg.; daher ist eine Lsg. von Phenolphthalein in Kalkwasser anzuwenden. Auf die früher (l. c.) gezogenen Schlüsse hat die Abänderung der Methode keinen Einfluß. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 506. 3/8.) BLOCH.

Emil Abderhalden u. **Arthur Voitinovici**, *Hydrolyse des Keratins aus Horn und aus Wolle.* Die Hydrolyse des *Keratins* aus *Schafwolle* ergab folgende Werte: 0,58% Glykokoll, 4,4% Alanin, 2,8% Valin, 11,5% Leucin, 4,4% Prolin, 0,1% Serin, 2,3% Asparaginsäure, 12,9 Glutaminsäure, 2,9% Tyrosin, 7,3% Cystin. Wie der Vergleich mit den Hydrolysenergebnissen bei dem Keratin aus Pferdehaaren (E. ABDERHALDEN u. H. GIDEON WELLS, Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 31; C. **1905**. II. 1362) und bei dem aus Gänsefedern (E. ABDERHALDEN und E. R. LE COUNT, Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 40; C. **1905**. 1363) zeigt, weist die Zus. dieser Keratine verschiedener Herkunft ziemlich beträchtliche Unterschiede auf. — Hydrolyse des *Keratins* aus *Horn* vom *Hammel* ergab folgende Werte: 0,45% Glykokoll, 1,6% Alanin, 4,5% Valin, 15,3% Leucin, 3,7% Prolin, 1,1% Serin, 1,9% Phenylalanin, 2,5% Asparaginsäure, 17,2% Glutaminsäure, 3,6% Tyrosin, 7,5% Cystin, 2,7% Arginin, 0,2% Lysin. Vergleich der bei der Hydrolyse des Rinderhorns erhaltenen Mengen (E. FISCHER und TH. DÖRPINGHAUS, Ztschr. f. physiol. Ch. **36**. 462; C. **1902**. II. 1424) ist ein befriedigender. Wie weitere Unterss. ergeben, schwankt der Glutaminsäuregehalt der Hörner von Hammeln verschiedenen Alters. So fanden Vff. bei der Hydrolyse von Hörnern junger Tiere z. B. 15,6% Glutaminsäure, bei älteren 18,5 und 17,2%. Jedenfalls dürfte auch die Keratinsubstanz der verschiedenen Hornarten ein Gemenge verschiedenartiger Proteine darstellen, wenn auch so große Unterschiede wie beim Keratin aus Pferdehaaren nicht vorzukommen scheinen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 348—67. 16/7. [4/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Emil Abderhalden und **Arthur Voitinovici**, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Zusammensstzung der Proteine.* Hydrolyse des Ichthylepidins aus den Schuppen von Cyprinus Carpio (Karpfen). Das nach C. TH. MÖRNER (Ztschr. f. physiol. Ch. **24**. 125; C. **98**. I. 67) dargestellte Ichthylepidin ergab nach der Hydrolyse (auf 100 g aschefreie, bei 100° getrocknete Substanz berechnet) 5,7% Glykokoll, 3,1% Alanin, 15,1% Leucin, 6,7% Prolin, 1,2% Asparaginsäure, 9,2% Glutaminsäure, 1,0% Tyrosin. Hydrolyse des Blutfibrins. (Vergl. auch ARNOLD BRUNNER, Hydrolyse des Blutfibrins. Inaug.-Dissert. Berlin 1905.) Auf 100 g aschefreies, bei 100° getrocknetes Fibrin (aus Pferdeblut) berechnet, gewannen

Vff. folgende Mengen Monoaminosäuren: Glykokoll 3,0%, Alanin 3,6%, Valin 1%, Leucin 15,0%, Prolin 3,6%, Phenylalanin 2,5%, Asparaginsäure 2,0%, Glutaminsäure 10,4%, Serin 0,8%, Tyrosin 3,5%. Ein Präparat aus Rinderblut ergab ähnliche Werte, während bei einem dritten ein geringerer Wert für Glykokoll (2,0%) und ein höherer für Glutaminsäure gefunden wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 368—74. 16/7. [6/6.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) RONA.

Emil Abderhalden und **Yuho Hämäläinen**, *Die Monoaminosäuren des Avenins.* Zur Gewinnung des *Avenins* wurde Hafer mit verd. KOH extrahiert, aus der Lsg. das Avenin mit Essigsäure abgeschieden und der Prozeß mehrere Male wiederholt. Bei der Säure-Hydrolyse wurden aus 100 g aschefreiem bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetem Avenin gewonnen: Glykokoll 1,0 g, Alanin 2,5 g, Valin 1,8 g, Leucin 15,0 g, Prolin 5,4 g, Asparaginsäure 4,0 g, Glutaminsäure 18,4 g, Phenylalanin 3,2 g, Tyrosin 1,5 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 515—20. 3/8. [15/7.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) RONA.

K. B. Hofmann und **Fritz Pregl**, *Über Koilin.* Vff. suchten zu entscheiden, wie nahe der Stoff, der die Cuticula des Vogelmagens bildet, von ihnen „*Koilin*" benannt, den echten Eiweißstoffen steht, ferner, ob eine nähere Beziehung zu der Membrana testacea, der Eihaut des Vogeleies, besteht. Die Zus. des gereinigten Hühnerkoilins war: C 53,32%, H 6,79%, N 15,60%, S 1,30%, Asche 0,25%. Diese Zahlen, wie die Analyse des Koilins verschiedener Vogelarten, zeigten, daß die Zus. des Koilins der der echten Eiweißstoffe näher steht als der der Keratine.

Zur Reinigung des Koilins wurden die mechanisch gesäuberten, getrockneten und gepulverten Magenhäute mit 1% NH_3 maceriert, mit verd. Essigsäure u. W. ausgewaschen, an der Luft getrocknet, mit A. und Ä. extrahiert. Das Koilin ist unl. in sd. W., wl. in 30—40%iger, ll. in ca. 10%iger Alkalilauge. Wird von verd. Salpeter- und Schwefelsäure wenig angegriffen, in sd. HNO_3 mit citronengelber Farbe l. Von Eg. wird es nicht angegriffen, gegen Verdauungsfermente ist es resistent. Gibt die Biuret-, ADAMKIEWICZsche-, MILLONsche- und die Tryptophanrk.; keine MOLISCHsche Rk. Enthält bleischwärzenden Schwefel. Bei Einw. schwacher Kalilauge bei Zimmertemperatur als Koilin bis zur Lsg. entstehen Albuminate. (Näheres hierüber, wie über die Darst. der Atmidprodd. cf. Original.) Prüfung auf Kohlenhydrat ergab ein negatives Resultat. Die Hydrolyse ergab für 100 g wasser- und aschefreies Koilin an Monaminosäuren: Glycin 1,2 g, Alanin 5,8 g, Leucin u. Isoleucin 13,2 g, Prolin 5,5 g, Phenylalanin 2,3 g, Asparaginsäure 2,3 g, Glutaminsäure 5,2 g, Tyrosin 5,4 g, Cystin 0,74. Die N-Verteilung nach HAUSMANN war die folgende: Gesamt-N 13,88%, Ammoniak-N 1,26% (9,08% des Gesamt-N), Melanin-N 0,186% (= 1,336% des Gesamt-N), Monamino-N 9,39% (= 67,7% des Ges.-N), Diamino-N 3,36% (= 24,2% des Gesamt-N). Die N-Verteilung der membrana testacea (mit 13,6% N) war: NH_3-N 0,889%, Melanin-N 0,028%, Monamino-N 9,81%, Diamino-N 2,77%. — Vff. kommen zu dem Schluß, daß das Koilin wegen des Fehlens der Cystingruppe nicht zu den Keratinen gerechnet werden kann, aber auch nicht zu den echten Eiweißen. Es ist ein Albuminoid sui generis. Eine Ähnlichkeit mit der membrana testacea des Huhnes oder der Eischale der Selachier besitzt das Koilin nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 448—471. 3/8. [26/6.] Graz. Inst. f. med. Chem. d. Univ.) RONA.

Erich von Knaffl-Lenz, *Über die Diaminosäuren des Koilins.* 100 g wasser- und aschefreies *Koilin* (siehe vorstehendes Referat) enthalten Histidin 0,034 g, Arginin 3,596 g, Lysin 1,640 g. — Der Histidin-N betrug 0,009 g, der Arginin-N

1,160 g, der Lysin-N 0,315 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 472—73. 3/8. [28/6.] Graz. Inst. f. med. Chemie d. Univ.) RONA.)

Hans Buchtala, *Über das Mengenverhältnis des Cystins in verschiedenen Hornsubstanzen.* Aus Menschenhaaren konnte Vf. nach der MÖRNERschen Methode in den Proben 14,03, 12,98, 14,53% *Cystin* feststellen. Aus den folgenden Hornsubstanzen wurden weiterhin die folgenden Cystinwerte aus dem Schwefelgehalt der ammoniakalischen Lsg. berechnet. Menschennägel 5,15%, Roßhaare 7,98%, Pferdehufe 3,2%, Rinderhaare 7,27%, Rinderklauen 5,37%, Schweineborsten 7,22%, Schweineklauen 2,17%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 474—81. 3/8. [26/6.] Graz. Inst. f. med. Chemie d. Univ.) RONA.

Zd. H. Skraup, *Über das Desamidoglutin.* (II. Mitteilung; vgl. Monatshefte für Chemie **27**. 653; C. **1906**. II. 1207.) Der Vf. untersuchte, ob bei der Desamidierung des Glutins auch andere Bestandteile desselben, wie Lysin, eine Veränderung erleiden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß Glykokoll, Leucin u. Prolin in derselben Menge entstehen, als wenn ganz unveränderte Gelatine hydrolysiert wird. Phenylalanin scheint in geringeren Quantitäten, wenn überhaupt, zu entstehen. Alanin wurde viel mehr gefunden, als E. FISCHER für unveränderte Gelatine angibt. Lysin wurde wieder nicht aufgefunden, wohl aber Arginin; auf Histidin wurde nicht geprüft; es tritt aber nach der 1. Mitteilung noch auf. — Es läßt sich daher mit einiger Wahrscheinlichkeit behaupten, daß die in größerer Menge im *Glutin* vorhandenen Aminosäuren derart gebunden sind, daß sie von salpetriger Säure nicht angegriffen werden können, daß das gleiche für Histidin und Arginin, nicht aber für Lysin gilt, und daß letzteres also in besonders exponierter Stellung vorhanden sein muß. (Ähnliches gilt auch bei Casein und Ovalbumin.) Vielleicht ist Lysin mittels einer NH_2-Gruppe gebunden, die andere aber als solche frei vorhanden. Dann müßte bei der Hydrolyse des Desamidoglutins statt Lysin Oxyaminocapronsäure nachzuweisen sein. Diese ließ sich aber wieder nicht konstatieren; das Pikrat, das an Stelle des Lysinpikrates auftritt, enthält sicher keine Aminoverbb. mit 6 C-Atomen, sondern nur solche mit 5. Von diesen wurden eine Oxyaminovaleriansäure und eine Verb. isoliert, von welcher es nicht ganz sicher ist, ob sie eine Aminovaleriansäure oder ein Anhydrid der Oxyaminovaleriansäure ist; ersteres ist wahrscheinlicher. — Da Arginin nach der Desamidierung eine merkliche Abnahme nicht zeigt, das neue Pikrat aber in relativ erheblicher Menge auftritt, so ist die Möglichkeit vorhanden, daß im Glutin außerhalb des Argininrestes eine Diaminovaleriansäure vorhanden ist, welche durch salpetrige S. obigen Resultaten gemäß verändert worden ist. Die Möglichkeit, die im neuen Pikrat enthaltenen Aminoverbb. entständen schon aus unverändertem Glutin und wären bisher übersehen worden, hält der Vf. nicht für wahrscheinlich.

Experimenteller Teil. Vgl. das Original. — *Cu-Verb. des rac. Prolins*, $C_{10}H_{14}O_4N_2Cu + 2H_2O$; tiefblaue Krystalle (aus W.). — *Pikrat* $C_{12}H_{17}O_9N_7$; Krystalle (aus W.); F. 206°. — Das in der 1. Mitteilung erwähnte *Pikrat* hat F. 153—155° (aus A.). — *Oxyaminovaleriansäure*, $C_5H_{11}O_3N$, F. 254°. — Cu-Verb.; dunkelblaue, tafelförmige Krystalle. — *Aminosäure* $C_5H_{12}O_2N$(?), F. 217—218°. (Monatshefte f. Chemie **28**. 447—60. 31/5. [7/3.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

Adrian J. Brown, *Das Vorhandensein einer nur teilweise durchlässigen Membran in Gramineensamen.* Das Gerstenkorn besitzt in seiner Umhüllung eine nur

teilweise durchlässige Membran, welche zwar dem W. u. Jod ein Eindringen in das Innere des Korns ermöglicht, die aber das Eintreten von Schwefel- u. Salzsäure, sowie von Metallsalzen in wss. Lsg. verhindert. Sie widersteht selbst der 2-tägigen Einw. von 36%ig. H_2SO_4 und 5%ig. Lsgg. von $CuSO_4$ und $AgNO_3$, wird aber durch 1%ig. NaOH rasch zerstört; durch $^1/_4$-stdg. Einlegen der Körner in sd. W. wird die Membran nicht angegriffen. Die Eigenschaft der Halbdurchlässigkeit steht demnach sicherlich in keinem Zusammenhang mit der Tätigkeit des lebenden Protoplasmas. Wie sich am besten aus Schnitten zuerst mit $AgNO_3$-, dann mit NaCl-Lsg. behandelter und durch Belichtung geschwärzter Körner bei mikroskopischer Betrachtung ergibt, liegt die halbdurchlässige Membran in der Samenschale. Die Körner von Hafer, Weizen u. Roggen besitzen die gleiche Membran. — Bei der Übertragung obiger Resultate auf die Praxis ist zu bedenken, daß bei Anwendung der oben erwähnten Desinfektionsmittel nur die unverletzten Körner keimfähig bleiben. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **30**. 385—89. 19/7.) MEISENHEIMER.

N. Castoro, *Über die in den Samenschalen von Cucurbita Pepo enthaltenen Hemicellulosen.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 96; C. **1906**. II. 1441.) Wie die Verss. zeigen, schließen die Samenschalen von *Cucurbita Pepo* ein *Xylan*, wie auch ein *Galactan* ein. Die Quantität des letzteren ist geringer als die des ersteren. Wie die mkr. Unters. der Samenschalen des Kürbis ergibt, dürfte von der Hemicellulose ca. 80% aus der Quellschicht, ca. 5—10% aus der Hartschicht, ebensoviel aus den Resten des Peri- und Endosperms stammen und nur wenige % (2—3) aus den äußeren Samenhäutchen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 521—25. 3/8. [18/7.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. des Polytechnikums.) RONA.

Wyndham R. Dunstan, Th. A. Henry und **S. J. M. Auld**, *Cyanbildung in Pflanzen. Teil VI. Das Phaseolunatin und die vereinten Enzyme in Flachs, Cassava und Limabohnen.* (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie B. 315—22. 5/6. [28/2.] — C. **1907**. I. 1056.) BRAHM.

F. Scurti u. **A. Parrozzani**, *Über das lipolytische Vermögen der Crotonsamen.* Im Anschluß an die Unterss. von DUNLAP u. SEYMOUR (Journ. Amer. Chem. Soc. **27**. 935; C. **1905**. II. 903) über das lipolytische Vermögen der Lein-, Erdnuß-, Mandel- und Crotonsamen berichten Vff. über eigene Verss. mit Crotonsamen. Nach ihren Verss. besitzen dieselben eine ebenso wirksame Lipase wie die Ricinussamen. Bei ihren Verss. verfuhren Vff. in der Weise, daß sie zu einer bestimmten Menge der geschälten und gepulverten Crotonsamen in einem großen Reagensrohr eine bestimmte Menge Öl und dann verd. Schwefelsäure fügten, dann durchschüttelten und das Ganze im Thermostaten bei 30—35° ließen. Die Acidität der Fl. wurde dann in einer Probe in alkoh.-äth. Lsg. mit $^1/_{10}$-n. KOH u. Phenolphthalein bestimmt. In Verlauf von 12—15 Tagen wurden *Sesam-* u. *Olivenöl* fast vollständig, *Ricinus-*, *süfses Mandel-* u. *Baumwollsamenöl* ziemlich weitgehend, *Crotonöl* dagegen auffälligerweise von Crotonsamen fast gar nicht verseift. Verss. bei Ggw. von Chloralhydrat zeigten, daß es sich bei dieser Hydrolyse nicht um Bakterienwrkg. handelt; auch wurde das Öl bei Zusatz von W. u. Chlf. oder von Chloral u. Essigsäure, auch wenn es vollständig emulgiert war, nicht angegriffen. Die entölten Samen gaben mit Chloralhydrat oder mit Chloralhydrat u. Essigsäure auch nach mehrtägiger Einw. keine SS., die vielmehr nur bei Ggw. von Öl durch das Ferment entstehen können. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 476—82. 26/5. Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

F. Scurti u. **A. Parrozzani**, *Über die hydrolytischen Eigenschaften der Croton-*

samen. Vff. konnten feststellen, daß die Crotonsamen außer dem Verseifungsvermögen (vgl. vorst. Ref.) ganz allgemein die Eigenschaft besitzen, Ester u. Ä. der Fett- wie der aromatischen Verbb., Derivate der Alkohole wie Phenole, zu hydrolysieren, d. h. in S. u. A. (bezw. Phenol) zu spalten. Ebenso vermögen die Crotonsamen *Saccharose* zu invertieren u. *Raffinose* in reduzierende Zuckerarten zu verwandeln. Schließlich verzuckern sie auch *Stärke* unter B. von Glucose, so daß also die Crotonsamen ein ganz allgemeines Hydrolysierungsvermögen besitzen. Zu den verschiedenen Verss. der Vff. dienten: *Buttersäureäthyl-*, *Caproylsäureäthyl-*, *Benzoesäureäthylester* und *Salol*, ferner *Saccharose* u. *Raffinose* sowie *Stärke.* (Gaz. chim. ital. **37.** I. 486—88. 26/5. Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

F. Scurti u. A. Parrozzani, *Über die Gegenwart eines proteolytischen Enzyms in den Crotonsamen und über die Wirkung, welche dasselbe auf die mit ihm verbundenen Albuminoide ausübt.* Vff. geben zunächst eine Übersicht über die bisher auf diesem Gebiete erschienenen vielen Arbeiten, die jedoch noch immer kein klares Bild über die proteolysischen Vorgänge in den Pflanzen ergeben haben. Vff. haben etwa 5 Wochen gepulverte Crotonsäure unter Zusatz von W., geringer Mengen Essigsäure (0,25%) und etwas überschüssigem Chlf. bei 35—40° verdauen gelassen. Der Stickstoff der ursprünglichen Fl. stieg während der Verdauung von 0,081 von je 100 ccm Fl. bis auf 0,397 g pro 100 ccm. Bei der Scheidung des Protein-N vom löslichen N nach STUTZER wurden für je 100 ccm Fl. gefunden an Protein-N 0,091 g u. an löslichem N 0,306. Aus diesen Unters. geht die zymotische Wrkg. auf die Albuminoidsubstanz bereits deutlich hervor. Behufs Abscheidung der Zers.-Produkte wurde die filtrierte Fl. zuerst mit basischem Bleiacetat, dann mit Phosphorwolframsäure u. Mercurinitrat gefällt u. schließlich die Fl. weiter direkt mittels der Esterifizierungsmethode geprüft. Danach bilden sich durch Einw. der Fermente auf die Albuminoidsubstanzen der Crotonsamen: *Arginin, Histidin, Lysin, Glutamin, Aspartsäure, Leucin* und *Phenylalanin.* Vff. ziehen aus ihren Unterss. folgende Schlüsse: 1. In den Crotonsamen findet sich auch im Zustand der Ruhe, wahrscheinlich als Zymogen, ein proteolytisches Ferment, das sehr wirksam auf die mit ihm verbundenen Proteinsubstanzen zu wirken vermag unter B. einfacherer, l. und diffundierbarer N-Verbb. 2. Da die Wrkg. dieses Ferments ähnlich der des tierischen Trypsins ist, muß es als ein Pflanzentrypsin betrachtet werden. 3. Das Ferment erscheint als ein energischer Katalysator der hydrolytischen Wrkgg. und vermag die Wrkg. der so verd. organischen SS. der von sd. Mineralsäuren gleichzustellen. 4. Die komplizierten Erscheinungen der Keimung sind wenigstens zum Teil einfache, hydrolytische Prozesse. 5. Die von den Vff. studierten Zerss. entsprechen höchstwahrscheinlich den natürlichen Vorgängen in den Samen während ihres Überganges vom latenten zum eigentlichen Leben. (Gaz. chim. ital. **37.** I. 488—504. 26/5. Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

E. Léger, *Über die Aloe von Jafferabad und Uganda.* Die Jafferabadaloe enthält nach den Unterss. des Vfs. das gleiche Aloin (13,6%) wie die Barbadosaloe, aber kein Isobarbaloin; F. des Acetylchloraloins 163,2, bezw. 162,6° (korr.). Der Angabe von TSCHIRCH und HOFFBAUER (Arch. der Pharm. **243.** 399; C. **1905.** II. 1344), wonach das Jafaloin bei 152°, das Barbaloin bei 147° schm., legt Vf. keinen Wert bei, weil die Aloine keinen scharfen F. besitzen. Zwei Sorten von Ugandaaloe lieferten 5, bezw. 6% eines ebenfalls mit Barbaloin identischen Aloins; F. des Acetylchloraloins 162,7° (korr.). (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25.** 476—83. 16/5. [1/5.*].) DÜSTERBEHN.

G. Patein, *Einige Eigenschaften des durch Essigsäure fällbaren Serumglobulins des menschlichen Blutes.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **24.** 16; C. **1906.** II.

535.) Das durch Essigsäure fällbare Serumglobulin ist eine besondere Verb. des Blutserums, welche vollständig ausfällt, wenn man das Serum neutralisiert und genügend mit W. verdünnt. Es ist unl. in W., l. in Essigsäure, Na_2CO_3, Natriumphosphat und NaCl; es enthält Schwefel. Dieses Serumglobulin ist weder ein Nucleoprotein, noch ein Casein, denn es ist durch Hitze koagulierbar, enthält keinen P und wird aus seiner Lsg. in Sodalsg. durch CO_2 gefällt.

Das durch Essigsäure fällbare Serumglobulin des menschlichen Blutes besteht aus 2 Globulinen, von denen das eine, in größerer Menge vorhandene in 0,6 %ig. NaCl-Lsg., das andere erst in 10 %ig. NaCl-Lsg. l. ist; beide sind l. in Na_2CO_3. Die Lsgg. in Kochsalzlsg. werden durch Verdünnen mit der genügenden Menge W. vollständig gefällt.

Das Serumglobulin wird durch Erhitzen auf 56° vollständig koaguliert, d. h. seiner Löslichkeit in verd. Essigsäure und Sodalsg. beraubt, wenn es in gefälltem Zustande in dem Serum, aus welchem es abgeschieden wurde, oder in einer durch Essigsäure sehr schwach angesäuerten Fl. suspendiert ist. In neutraler Kochsalzlsg. gel., wird es bei 78° koaguliert. Wenn es aus dem Serum isoliert und durch NaCl in seine beiden Bestandteile zerlegt worden ist, so koaguliert der in neutraler 0,6 %ig. Kochsalzlsg. gel. Anteil bei 78°. Der zweite Bestandteil koaguliert bei etwa der gleichen Temperatur, wenn er in 10 %ig. neutraler Kochsalzlsg. gel. ist, dagegen unterhalb 56°, wenn er mit Hilfe von Na_2CO_3 gel. und aus der Lsg. durch Neutralisation mit Essigsäure wieder gefällt worden ist.

Unter keiner Bedingung koaguliert das durch Essigsäure fällbare Serumglobulin bei 64°, der Koagulationstemperatur des Fibringlobulins; ersteres ist daher von der letzteren Substanz jedenfalls verschieden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 470 bis 476. 16/5.) DÜSTERBEHN.

Wl. Gulewitsch, *Über das Verhalten von Carnosin gegen Silbernitrat, fixe Alkalien und Ammoniak. Zur Richtigstellung.* Vf. bestätgt durch neuere Verss. seine frühere Angabe über das Verhalten äquimolekularer Lsgg. von Carnosin- und Silbernitrat gegen Alkalien (vgl. GULEWITSCH u. AMIRADZIBI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 1902; C. **1900**. II. 344) entgegen den Angriffen von KUTSCHER (Ztschr. f. physiol Ch. **51**. 545; C. **1907**. I. 649). Setzt man zu dieser Lsg. Barytwasser oder Kali-, resp. Natronlauge, so bekommt man einen voluminösen weißen Nd., dessen B. ausbleibt, wenn NH_3, anstatt des fixen Alkalis zugesetzt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 527—28. 3/8. [1/7.].) RONA.

W. Hoffmann u. M. Wintgen, *Die Einwirkung von Fleisch- und Hefeextrakten auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung des Magensaftes beim Pawlowschen Hunde.* Die Unterss. erstrecken sich zunächst auf eine Nachprüfung der SASAKIschen Arbeit über die Magensaftabsonderung an dem nach PAWLOWscher Methode operierten Hunde und dann auf Vergleiche zwischen Fleischextrakt und Hefeextrakt Ovos und Siris in ihrer Einw. auf die Magenschleimhaut. SASAKI fand, daß die Darreichung von Extraktivstoffen des Fleisches kurze Zeit vor der Aufnahme der eigentlichen Nahrung die Magenschleimhaut disponiert, auf die Nahrung mit einer viel intensiveren u. nachhaltigeren Produktion eines verdauungskräftigen und in seinem Säuregehalte höherwertigen Saftes zu reagieren, als es der Schleimhaut ohne die voraufgegangene Gabe dieser Extraktivstoffe möglich ist.

Vff. prüften außerdem die von SASAKI angewandten analytischen Methoden nach. Aus diesem Teile der Arbeit ist folgendes anzuführen. Zum *Nachweis der Milchsäure* diente das UFFELMANNsche Reagens. Die Rk. wird durch gleichzeitige Anwesenheit von HCl beeinträchtigt und macht die vorherige Isolierung der Milch-

säure durch Ausschütteln mit Ä. erforderlich. Bei 10 ccm eines künstlichen Magensaftes mit 0,3% HCl u. 0,1% Milchsäure fiel die Rk. bei dieser Abänderung noch sehr deutlich aus. — Die *Best. der Gesamtacidität des Magensaftes* mit $^1/_{10}$-n. NaOH u. Kongopapier als Indicator, wie sie SASAKI und vor ihm andere ausgeführt haben, könnte nur in dem Falle mit kleineren Fehlern behaftet sein, wenn im Magensafte des Versuchshundes größere Mengen Milchsäure neben HCl enthalten wären. — Das *Mettsche Verf. zur Best. der Verdauungskraft des Magensaftes* ist mit Fehlerquellen behaftet. Vff. verfuhren daher wie folgt: Glasröhren von 2 mm lichter Weite, die mit A. und Ä. gut gereinigt worden waren, wurden durch Aufsaugen des klaren Eiweißes gefüllt; letzteres wurde dann bei 95° zum Erstarren gebracht. Die Röhrchen blieben $^1/_2$ Stunde in dem 95° w. W., wurden dann im Eisschrank aufbewahrt und in ca. 20 mm lange Stücke geschnitten. Nur die glatten, scharfkantig abgeschnittenen wurden zum Vers. verwendet. Zu diesen dienten Glaszylinder von 22—25 mm lichter Weite und ebenem Boden. Die Gläser wurden stets zur Kontrolle mit 2 Eiweißröhren und 1 ccm filtriertem Magensaft beschickt und mit Stopfen verschlossen. Nach 24-stdg. Stehen bei 37° wurde die unverdaut gebliebene Eiweißsäule genau gemessen.

Vff. konnten die Resultate der Verss. von SASAKI bestätigen mit der Einschränkung, daß die Reaktionsdauer des Fleischextraktes im allgemeinen nicht eine solch nachhaltige war, wie er angab. Der LIEBIGsche Fleischextrakt brachte stets relativ und absolut größere Mengen Magensaft mit höheren Säuregraden zur Absonderung, als die Hefeextrakte Siris und Ovos. Von den letzteren hat Ovos geringeren physiologischen Wert als Siris. Die physiologische Wrkg. des Fleischextraktes beruht nach den Verss. in jenen Bestandteilen, die mittels Dialyse entfernt oder isoliert werden können. Trotz des verschiedenen Gehaltes an S. in den einzelnen Saftportionen ist die Acidität des secernierten Saftes an sich konstant, sie wird aber durch den Schleim, bezw. dessen alk. Rk. sekundär beeinflußt. (Arch. f. Hyg. **61**. 187—216. Berlin. Hygien.-chem. Lab. der Kaiser Wilhelm-Akad. f. d. militärärztl. Bildungswesen.) PROSKAUER.

Arthur Scheunert und **Robert Bergholz**, *Zur Kenntnis der Pankreaskonkremente.* Vff. berichten über 3 von Rindern stammende anorganische *Pankreaskonkremente.* Die quantitative Analyse des ersten Steines ergab: CaO 52,75%, CO_2 38,98%, P_2O_5 2,11%, H_2O 0,48%, Fett 0,48%, Protein 3,49% (Asche 54,91%, Glühverlust 45,09%), Spuren von Cl und Fe; des zweiten 51,62% CaO, 2,0% P_2O_5, 0,6% H_2O, 54,6% Asche, außerdem Spuren von Chlor; des dritten: 0,9% H_2O, 50,26% CaO. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 338—47. 16/7. [3/6.] Dresden. Physiolog.-chem. Inst. der tierärztl. Hochschule.) RONA.

T. Kikkoji und **Risaburo Iguchi**, *Über die Purinbasen der menschlichen Placenta.* In der menschlichen Placenta konnten mit Sicherheit *Guanin, Adenin, Xanthin* und *Hypoxanthin* nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 401 bis 403. 3/8. [10/6.] Kyoto. Mediz.-chem. Inst. der Univ.) RONA.

Luigi Preti, *Beiträge zur Kenntnis der Autolyse.* In der Arbeit wurde zunächst der Einfluß geringer Alkalescenzgrade auf die Autolyse untersucht, dann vergleichende Verss. über die Autolyse in Blut und in W. von annähernd demselben Alkalescenzgrade angestellt, ferner die Autolyse bluthaltiger und blutfreier Organe verglichen. Die Verss. ergaben, daß das Optimum der Wrkg. des autolytischen Ferments nicht bei den niedrigsten Graden der Alkalescenz, sondern bei den höheren zwischen 0,0635 und 0,127% Natriumcarbonat liegt. Das Optimum nähert sich sehr stark dem ohne Zusatz von Alkali erreichten Umfang der

Autolyse. Bei einem Alkalescenzgrade von 0,25% Natriumcarbonat ist jedoch die Autolyse keineswegs aufgehoben. Die Autolyse der Leber in Blut wurde nicht schwächer gefunden wie die in Alkalilsg. von 0,265%, Na_2CO_3. Bei Verss. mit blutfreier und mit bluthaltiger Leber konnte bei ersteren stets mehr unkoagulierbarer N gefunden werden als bei letzteren. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß kein Grund vorliegt, die Autolyse für eine rein postmortale Erscheinung zu erklären. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 485—95. 3/8. [30/6.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

Emil Abderhalden und **Leonor Michaelis**, *Der Verlauf der fermentativen Polypeptidspaltung.* Beim Studium der Wrkg. von Fermentlsgg. verschiedener Herkunft (Pankreassaft, Darmsaft und Hefepreßsaft) auf optisch-aktive Polypeptide, speziell d-Alanyl-d-alanin, konnte in früheren Verss. von E. ABDERHALDEN und A. H. KOELKER (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 294; C. **1907**. I. 1548) zunächst ein großer Unterschied in der Wrkg. der betreffenden Fermente konstatiert werden. Am raschesten hydrolysierte der Hefepreßsaft, am langsamsten war die Spaltung beim Pankreassaft. Weiterhin wurde untersucht, wie sich der Verlauf der Hydrolyse gestaltet, wenn bei gleichbleibender Konzentration an Dipeptid die Fermentmenge wechselt. Die diesbezüglichen Resultate wurden nun in der vorliegenden Arbeit einer Analyse unterworfen, die zu folgenden Schlüssen führte. Zunächst zeigte es sich, daß bei gleicher Anfangsmenge des Substrates mit abnehmender Fermentmenge die Kurve des Umsatzes sich immer der geraden Linie nähert; hingegen näherte sich mit zunehmender Fermentmenge die Kurve des Umsatzes immer deutlicher der logarithmischen Kurve. Ganz zu Anfang einer jeden Versuchsreihe ist die Reaktionsgeschwindigkeit fast genau proportional der Fermentmenge; die Proportionalität ist dahin verschoben, daß die n.-fache Fermentmenge eine etwas mehr als n.-fache Reaktionsgeschwindigkeit verursacht als die einfache Fermentmenge. Wird für diese Rechnung als Ausgangspunkt nicht der Anfangspunkt des Vers., sondern ein mittlerer Punkt genommen, so findet man, daß eine größere Fermentmenge in Beziehung auf das Gesetz der einfachen Proportionalität merklich zu langsam arbeitet. Die Abweichungen sind wohl darauf zurückzuführen, daß die Spaltungsprodd. auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen — beschleunigenden oder hemmenden — Einfluß haben. Eine empirische Gleichung, die der Umsatzkurve gerecht wird, kann durch die Summation der der geradlinigen und der logarithmischen Kurve entsprechenden Gleichungen gewonnen werden und lautet: $\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} + \varepsilon \cdot \frac{x}{t} = k$, wobei ε und k zwar mit der Fermentmenge, nicht aber mit dem Fortschreiten der Rk. bei konstanter Fermentmenge sich verändern. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 326—37. 16/7. [1/6.] Berlin. I. chem. Inst. der Univ. u. bakt. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Emil Abderhalden und **Peter Rona**, *Weiterer Beitrag zur Frage nach der Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im Organismus des Hundes.* Vff. ist es gelungen, bei Verfütterung von (fermentativ) vollständig abgebautem Fleisch als einziger N-Quelle an einem wachsenden Hund diesen längere Zeit (3 Wochen) nicht nur im N-Gleichgewicht zu erhalten, sondern auch fast an allen Versuchstagen eine (nicht unbeträchtliche) N-Retention, wie auch eine stete Zunahme des Körpergewichtes zu erzielen. Durch diese Verss. ist das Problem der Eiweißsynthese im tierischen Organismus experimentell als bewiesen anzusehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 507—14. 3/8. [4/7.] Berlin. Chem. Inst. der Univ. u. biochem. Lab. des städt. Krankenhauses Urban.) RONA.

S. G. Hedin, *Über verschiedenartige Hemmung der tryptischen Verdauung.* Im weiteren Verfolg früherer Unterss. über die antitryptische Wrkg. des Serumalbumins kommt Vf. zu dem Schluß, daß diese auf der Aufnahme und Verfestigung des Trypsins entweder durch das Serumalbumin selbst oder durch irgendwelche ihm anhaftende Substanz beruht. Dieser Prozeß ist (im Gegensatz zu der Verb. Casein-Trypsin und wie die Toxin-Antitoxin-Verb.) entweder gar nicht oder nur sehr schwer reversibel. Durch Behandlung mit schwacher (0,2%ig.) Essigsäure geht das Vermögen, das Trypsin an sich zu verfestigen, dem Serumalbumin verloren; in größeren Mengen vermag das Serumalbumin noch die Verdauung leichtverdaulicher Eiweißkörper zu hemmen, dies liegt jedoch an der B. einer leicht reversiblen Verb. desselben mit dem Trypsin („Trypsinablenkung"). Eine solche Wrkg. kommt auch dem Eierklar, wie auch den tryptischen Verdauungsprodd. zu. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 412—24. 3/8. [11/6.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) RONA.

J. Hofbauer, *Über Auftreten von Glyoxylsäure im Verlaufe von Gravidität, Geburt und Puerperium.* Es wurde in dem ersten Drittel der Schwangerschaft u. in den letzten Tagen derselben eine hohe Prozentzahl der untersuchten Fälle (57—67%) mit positiver Glyoxylsäure-Rk. beobachtet. Auch das Auftreten der Wehen ist für das Erscheinen der Glyoxylsäure im Harne bestimmend. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 425—31. 3/8. [12/6.] Königsberg. Univ.-Frauenklinik.) RONA.

G. Dorner, *Zur Bildung von Kreatin und Kreatinin im Organismus, besonders der Kaninchen.* Vor kurzem hat JAFFE nachgewiesen, daß *Glykocyamin* im Organismus zu *Kreatin* methyliert wird (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 403; C. **1906**. II. 1074). Vf. prüfte dieses Ergebnis zunächst mit der FOLINschen Methode nach, wobei er vorerst bezüglich der Methodik folgende Punkte festgestellt hatte: Zur Umwandlung in Kreatinin wird am besten eine Lsg. von ca. 0,1% Kreatin mit der doppelten Menge n. HCl 3—4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Zusatz von Glykocyamin zum Urin, dem zugleich Kreatin zugefügt ist, werden die erhaltenen Kreatininwerte wenig beeinflußt. Die Extraktion mit A. vor dem Erhitzen mit HCl beeinflußt das Resultat der Bestimmungen nicht wesentlich bei einem %-Gehalt von weniger als 0,1 Kreatin. Die durch die Entstehung von *Glykocyamidin* entstehenden Fehler in der colorimetrischen Bestimmung des Kreatinins können durch vorherige A.-Extraktion fast völlig beseitigt werden. Der Nachweis von Glykocyamidin mittels der Nitroprussidnatriumprobe läßt sich noch bei einer Verdünnung von 1 : 15000 führen. — Die mittels der FOLINschen Methode unter den nötigen Kautelen angestellten Verss. bestätigten nur die von JAFFE mittels der Chlorzinkmethode nach Glykocyaminfütterung gewonnenen Resultate. Die Prozentsätze des methylierten Glykocyamins betrugen, in Übereinstimmung mit den Befunden von JAFFE 4,64%, 8,5%, 8,3%. Da die Kaninchen während der Glykocyaminperiode bisweilen weniger, mitunter einen Tag gar nichts fraßen, hatte Vf. in Vorverss. festgestellt, daß bei vorübergehender Nahrungsentziehung und Einschränkung kein erkennbarer Einfluß auf die Kreatininausscheidung zu beobachten ist, erst beim Zerfall größerer Mengen Körpereiweiß tritt Kreatin im Harn des Kaninchens auf. — Bei Fröschen vollzieht sich der Methylierungsvorgang von Glykocyamin zu Kreatin, wenn überhaupt, so nur äußerst langsam u. unvollständig. — Weitere Verss. zeigen, daß der Kaninchenmuskel auch im Reagensglas die Fähigkeit besitzt, Glykocyamin zu Kreatin zu methylieren. Die erhaltenen Prozentzahlen stimmen mit den im lebenden Tierkörper gefundenen ziemlich überein. — Was die Quelle des Kreatins anlangt, so ergeben die Unterss., daß *Methylguanidin* gewiß keine im Organismus in Betracht kommende Muttersubstanz für Kreatin ist. Thymusfütterung, ferner Fütterung mit kreatininfreien Fleischrückständen u. Fibren ver-

ursachte bei Kaninchen keine wesentliche Steigerung der Gesamtkreatininausscheidung; auch beim Hunde trat bei Eingabe von Muskelrückständen gar keine Steigerung der Kreatininausscheidung auf, während Fibrin dieselbe erhöht hatte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 225—78. 16/7. [28/5.] Königsberg i. Pr. Lab. f. med. Chemie u. exp. Pharmakol. der Univ.) RONA.

C. Th. Becker u. R. O. Herzog, *Zur Kenntnis des Geschmackes. I. Mitteilung.* Die Verss. ergeben, daß bei gewissen Konzentrationsintervallen die Geschmacksintensität gleichartig schmeckender, chemisch verschiedener Werte sich gut bestimmen läßt. Dabei ergaben sich (bezügl. der Methode cf. Original) für SS. die relativen Werte: Salzsäure 100, Salpetersäure $<$ 100, Trichloressigsäure 76, Ameisensäure 84, Milchsäure 65, Essigsäure 45,4, Buttersäure 32. — Für Kohlenhydrate die Reihe: Rohrzucker $>$ Lävulose $>$ Milchzucker = Dextrose $>$ Maltose $>$ Galaktose. Diese Ergebnisse sind in mittleren Grenzen unabhängig von der Temperatur und dem Volumen. — Die Best. der Schwellenwerte ist erheblich ungenauer. Ein Unterschied gegen reines W. wurde wahrgenommen bei SS. u. Alkalien bei etwa 10^{-4}-n., bei Salzen bei 10^{-3}-n., bei Kohlehydraten bei 10^{-2}-n. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 496—505. 3/8. [1/7.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Tech. Hochschule.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Octave Lecomte, *Die Mineralwässer von Persien: Wasser von Dinglékarize, in der Nähe von Hamadan. Wässer von Babagourgour (Kurdestan).* Die Mineralquelle von Dinglé entspringt auf 1800 m Höhe; das W. ist klar und farblos, von schwachem Geruch und sehr angenehmem Geschmack; Rk. sauer. Im l W. sind enthalten in mg:

Gesamt-CO_2	3829,70	$NaHCO_3$	190,00
CO_2 der neutralen Carbonate	732,35	$Mn(HCO_3)_2$	176,23
Freie u. halbgebundene CO_2	3097,35	$Ca(HCO_3)_2$	1581,12
SiO_2	20,00	$Mg(HCO_3)_2$	694,60
Al_2O_3	3,20	$LiHCO_3$	3,67
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	564,29	Natriumarseniat	Spur
NaCl	380,25		

Von den Quellen von Babagourgour, welche auf ca. 2000 m Höhe entspringen, sind 3, die östliche (1.), südliche (2.) und westliche (3.), stark kochsalzhaltig, zwei weitere, die Karawanseraiquelle (4.) und Dorfquelle (5.), stark kalkhaltig. Das W.

	1.	2.	3.	4.	5.
CO_2 der neutralen Carbonate	2034,0	1818,6	1924,7	499,98	431,80
Freie und halbgebundene CO_2	2870,0	2743,0	2672,7	2215,12	1966,80
Gesamt-CO_2	4904,0	4561,6	4597,4	2715,10	2398,60
SiO_2	30,0	70,0	62,0	86,00	108,00
Al_2O_3	8,0	9,0	3,0	1,00	2,00
$Fe(HCO_3)_2$	29,6	1,2	17,8	7,41	22,25
$Ca(HCO_3)_2$	1001,2	1232,8	1194,8	1075,68	1382,78
$Mg(HCO_3)_2$	697,1	605,2	657,0	484,10	168,35
$NaHCO_3$	5898,1	4963,9	5337,1	166,10	—
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	1105,2	953,1	966,0	663,27	624,70
Na_2HAsO_4	9,0	12,0	11,0	12,00	10,50
NaCl	16204,5	16580,0	16497,0	450,45	333,07
$MgCl_2$	—	—	—	—	109,55

der Karawanseraiquelle ist etwas milchig getrübt, die übrigen Wässer sind farblos und klar, von saurer Rk. und stark salzigem, bezw. angenehmem Geschmack. Im l W. sind enthalten in mg (vgl. vorstehende Tabelle). (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 377—78. 16/4. 432—35. 1/5.) DÜSTERBEHN.

M. Kuss, *Die Anwendung von Atmungsapparaten in den Bergwerken.* Ausführliche Abhandlung über Geschichte u. gegenwärtigen Stand der Frage der Atmungsapparate. Es sei auf das Original verwiesen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 273—86. 21/7. Douai.) BLOCH.

Rapp, *Der Desinfektionswert der drei isomeren Kresole.* Der Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die bisherigen diesbezüglichen Unterss., aus der hervorgeht, daß eindeutige Resultate über diesen Gegenstand noch nicht vorliegen. Besonders konnte eine bakterizide Minderwertigkeit für das o-Kresol nicht festgestellt werden. Zu seinen eigenen Verss. diente dem Vf. die Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **41**. 126 dargelegte Anordnung. Der Verf. fand, daß das o-Kresol dem p-Kresol an bakterizider Wirksamkeit mindestens gleich u. dem m-Kresol nur wenig nachsteht. Deshalb ist kein Anlaß vorhanden, das o-Kresol aus dem künftigen Cresolum crudum des Arzneibuches zu entfernen, um so weniger, als es neben der m-Verb. das ungiftigere Präparat sein soll. Ein besonderer Vers. mit den Isomeren des *Chlorphenols* zeigte, daß ihre Desinfektionskraft bedeutend größer ist als die der Kresole; so leistete m-Chlorphenol fünfmal soviel als m-Kresol. Als Testobjekte dienten Staphylokokkuskulturen, ferner Typhus- und Kolikulturen. Die Verdünnungen der Kresole geschahen mit Glycerin. (Apoth.-Ztg. **22**. 643—44. 31/7. München. Lab. d. Krankenhausapoth.) BLOCH.

Riegel, *Citronensäure und Sonnenstrahlen als Desinfektionsmittel für Trinkwasser für militärische Zwecke.* Die Verss. wurden mit Typhus-, Ruhrbazillen und Choleravibrionen ausgeführt. Die letzteren wurden bei reichlicher Einsaat und Zimmertemperatur durch eine Lsg. von 6‰ Citronensäure und 50‰ Rohrzucker abgetötet zwischen 15—30 Min., Ruhrbazillen zwischen 5—6 Std. und Typhusbazillen zwischen 22—24 Std. Wesentlich verschieden war das Verhalten der Typhusbazillen der gleichen Menge Citronensäure gegenüber in nährstoffreicher Flüssigkeit (Bouillon). Die Versuche ergeben also, daß nur der Choleravibrio in Limonade von der Zus. der verwendeten so rasch und sicher abgetötet wird, daß bei Choleragefahr die Umwandlung verdächtigen W. in einwandfreies Trinkwasser empfohlen werden könnte, wenn man zwischen Bereitung u. Genuß der Limonade mindestens $^1/_2$ Stunde verstreichen lassen kann. — Durch Besonnung wurden Choleravibrionen bei hoher Einsaat in Limonade mit einem Gehalte von 6‰ Citronensäure in 5 Min. abgetötet, selbst wenn das Licht vorher eine Glaswand passiert hatte. Unter den gleichen Bedingungen erwiesen sich Ruhrbazillen in 1 Stunde u. Typhuskeime in $1^1/_2$ Stunden vernichtet. Die Besonnung im Oktober verlängerte die Vernichtungszeit der Typhusbazillen auf 2, im Winter (Dezember) noch über 2 Stunden. Vf. glaubt, daß die Verwendung der Citronensäure zugleich mit der Besonnung in flachen Gefäßen, namentlich in tropischen u. subtropischen Gegenden, immerhin ein Verf. ist, das dort Anwendung finden könne, wo die bewährten Wassersterilisierungsmittel (Kochen oder Ozon) nicht anwendbar sind. (Arch f. Hyg. **61**. 217—31. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

S. Korschun, *Zur Frage der Verbreitung des Abdominaltyphus durch Trinkwasser.* Die Unterss. sind zur Beurteilung der von EMMERICH veröffentlichten Arbeit (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **8**. 77; C. **1904**. II. 721) ausge-

führt. Die auch für chemische Kreise sehr wichtigen Verss. zeigten, daß Flagellaten die von EMMERICH als die Vernichter von Typhusbazillen im Trinkwasser angesehen werden, sowohl im W. der Isar, als auch im Münchener Leitungswasser vorhanden sind, außerdem Infusorien. Die Flagellaten spielen zweifellos eine nicht unbedeutende Rolle bei der Vernichtung der Bakterien und darunter auch der Typhusbazillen im W., jedoch ist damit die Unmöglichkeit der Verbreitung von Typhus und Cholera durch W. durchaus nicht bewiesen. Dazu scheint schon die Zahl der Flagellaten in manchen WW. viel zu gering zu sein. Die Typhusbazillen verschwinden aus dem W. schneller, wenn sie in großer Menge eingetragen worden sind, als wenn sie, entsprechend den natürlichen Verhältnissen, in verhältnismäßig geringer Zahl dem W. hinzugefügt wurden. Es hängt dies offenbar damit zusammen, daß im letzteren Falle die Flagellaten sich viel langsamer vermehren. Die im W. verimpften Typhusbazillen bleiben zum Teil 8—15 Tage und wahrscheinlich noch länger am Leben, trotz der Ggw. zahlreicher Flagellaten. Selbst solches W., das zahlreiche Flagellaten enthält, darf folglich sogar noch 2 Wochen nach der Infektion nicht als unschädlich betrachtet werden. (Arch. f. Hyg. **61**. 336—47. München. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

M. Siegfeld, *Chemie der Milch und Molkereiprodukte.* Bericht über den Stand im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. **31**. 701—3. 13/7. 714—15. 17/7.) BLOCH.

Anton Burr, *Die Beeinflussung der Qualität der Butter durch die Futtermittel.* Vf. schildert die Wrkg. der einzelnen Futtermittel (Weide, Wurzelfutter u. Kraftfuttermittel) auf die Qualität der Butter und die Mittel, die zur Aufhebung oder Herabminderung dieser Wrkgg. geeignet erscheinen. (Milch-Ztg. **36**. 289—90. 22/6. und 301—3. 29/6.) MACH.

J. Handby Ball, *Die Zusammensetzung irischer Butter während der Wintermonate.* Vf. berichtet über die Unterss. von Butter, die er letzten Winter in einer Molkerei zu Limerick ausgeführt hat. Die Milch wurde entweder als solche oder als Sahne der Molkerei zugeführt und entstammte einem größeren Gebiete, das innerhalb eines Umkreises von 15 Meilen Halbmesser lag. Die Ergebnisse dieser Unterss. sind, daß die REICHERT-MEISSLsche Zahl von 28,2 (Mitte Oktober 1906) stetig fiel bis auf 21,9 (Anfang Januar 1907) und von da an stetig wieder bis auf 30,9 (Ende März) stieg; ebenso fiel die POLENSKEsche Zahl von 2,5 bis auf 1,45 und stieg wieder bis auf 1,90. Ein derartig gleichmäßiges Fallen u. Steigen ist bei der Verseifungszahl nicht zu beobachten gewesen, doch ist eine Abnahme der hierfür gefundenen Werte bis Anfang Januar (von 224,8 auf 218,8) und ein von da an wieder beginnendes Steigen (bis 226,8 Ende März) unverkennbar. Die für die Refraktion bei 45° (bestimmt im Butterrefraktometer von ZEISS) erhaltenen Werte schwanken innerhalb 41,0 u. 42,5, und es sind die niedrigeren Werte hierfür hauptsächlich in der Zeit von Mitte Januar bis Ende März festgestellt worden.

Als Erklärung für diese Erscheinung weist Vf. auf die Zufuhr der Milch nach Menge und Art hin. Der Prozentgehalt der Milch an Fett ist im November, Dezember und Januar mit im Monatsmittel 4,24—4,57—4,12% der höchste des Jahres, er fällt stetig bis zum April auf 3,21% und steigt von da ab wieder stetig an. Dagegen haben die Monate November bis April die geringste Zufuhr, insgesamt nur 18,7% der jährlichen Zufuhr; die verbleibenden 81,3% verteilen sich auf die Monate Mai bis Oktober ziemlich gleichmäßig. Die Zeit des höchsten Gehaltes der Milch an Fett fällt nun zusammen mit dem Auftreten der niedrigen REICHERT-MEISSLschen Zahlen u. dem Zeitraume, in dem die angelieferte Milch zumeist von am Ausgange ihrer Lactationszeit stehenden Kühen stammt; sobald wieder Milch frisch-

milchender Kühe zur Anlieferung gelangt, steigt die REICHERT-MEISSLsche Zahl, u. fällt der Fettgehalt. (The Analyst **32**. 202—8. Juni. [1/5.*].) RÜHLE.

Droste, *Über Olivenöl.* Obgleich zahlreiche reine Olivenöle Jodzahlen bis 89 zeigen, ist Vf. doch der Ansicht, daß die im Deutschen Arzneibuche hierfür sehr eng gezogenen Grenzen — 80 bis 84 — nicht geändert werden, da hierdurch in Verb. mit den anderen vorgeschriebenen Prüfungen die Gewähr besteht, daß lohnende Fälschungen von Olivenöl mit Sicherheit erkannt werden, und daß also die Möglichkeit, ein reines Öl zu erhalten, weit größer ist, als wenn diese Grenzen nach oben ausgedehnt würden; denn einem Olivenöle mit der Jodzahl 80 können 50% Arachisöl mit der Jodzahl 96 zugemischt werden, ohne daß die Jodzahl des Gemisches über 89 steigt. Ebenso wie durch Fremdfette kann die Jodzahl u. auch die Elaidinprobe durch äußere Einww. auf das Olivenöl beeinflußt werden. Als Beitrag hierzu berichtet Vf. über seine Verss., wie weit Belichtung mit Gasglühlicht, starke Kälte, Einw. von Schimmelpilzen und von Röntgenstrahlen einige analytische Konstanten reinen Olivenöls zu verändern vermögen. Das Ergebnis der Verss. ist, daß die untersuchten Öle durch Belichten talgig wurden, u. daß hierdurch ein geringes Ansteigen des Gehaltes an freien Fettsäuren, auch an wasserlöslichen, und ein Zurückgehen der Jodzahl hervorgerufen wurde. Kälte übte keinen Einfluß aus, Schimmelpilze veränderten Geruch u. Geschmack durch B. freier SS. u. verursachten ein Steigen der VZ. u. der Jodzahl. Röntgenstrahlen bewirkten geringes Sinken der Jodzahl. Die Elaidinprobe wurde durch Gasglühlicht, noch stärker durch Röntgenstrahlen in der Richtung beeinflußt, daß das Festwerden der M. innerhalb 24 Stunden noch nicht eingetreten war. Die Wrkg. des Gasglühlichtes und der Pilze machte sich erst nach mehreren Tagen u. auch dann nur in verhältnismäßig geringem Maße geltend. (Apoth.-Ztg. **22**. 589—90. 13/7. 598—600. 17/7. Posen.) RÜHLE.

W. Collingwood Williams, *Einige Analysen echten Jamaika-Rums.* Im Handel unterscheidet man 2 Arten Jamaika-Rum, nämlich den „common clean" oder gewöhnlichen Trinkrum und den „flavoured" oder „German"-Rum, der lediglich zum Verschneiden dient. Als Rohstoffe für die erstere Art dienen Melasse, der Schaum, der beim Kochen des Zuckerrohrsaftes abgeschöpft wird u. vor seiner Verwendung einer sauern Gärung für sich allein oder in Ggw. von Zuckerrohrabfällen unterliegt, und ferner der erschöpfte Rückstand von der Rumdestillation, der 10—15% Zucker und beträchtliche Mengen organischer SS. (Essig-, Propion-, Butter- und Milchsäure) enthält. Während der 5 bis 6 Tage dauernden und durch die am Zuckerrohr haftenden Hefen eingeleiteten Gärung entwickeln sich viel säurebildende Bakterien, die gegen Ende derselben die Hefen vollständig überwuchern. Die Dest. geht aus gewöhnlichen Brennblasen, zum Teil über freiem Feuer, vor sich. Die ersten Anteile des Destillates geben den Rum. Zur Darst. des „German"-Rum dienen dieselben Rohstoffe, denen noch 2 „acid" und „flavour" genannte Prodd. zugefügt werden. Beide sind über Zuckerrohrabfällen vergorener Rohrzuckersaft, in dem eine Säuerung erzeugt wird durch Zusatz des in den Gärbottichen abgesetzten Schlammes, sowie des nach der Dest. im Rückstande hiervon entstandenen Nd. Die Gärung des „flavour" geht hauptsächlich unter Luftabschluß vor sich; Buttersäure ist ein ihm eigentümlicher Bestandteil. Die Gärung der fertigen Maische dauert 14 bis 15 Tage. Die auch hierbei auftretende Entw. bakterieller Tätigkeit neben der Hefewrkg. ist eine wesentliche Bedingung für die Darst. des Jamaika-Rums, insbesondere der als „flavoured" bezeichneten Art, und es unterscheidet sich hierin das in Jamaika gebräuchliche Verf. von dem in Demerara und Trinidad üb-

lichen, bei dem die Gärung sehr schnell verläuft, aber auch nicht ein so hochwertiges Prod. wie nach dem Jamaikaverf. erzeugt wird.

Die Zus. der untersuchten Proben ist aus untenstehender Tabelle ersichtlich. 3 der untersuchten Proben waren ungefärbt und folglich praktisch frei von festen Rückständen. Die Gesamtsäure wurde durch direkte Titration bestimmt, die flüchtigen SS. aus der Differenz zwischen dieser und den nichtflüchtigen SS. Zur Best. der Ester, höheren AA., des Furfurols und Aldehyds wurde der Rum zunächst auf einen Gehalt von 50 Volumen-% an A. verdünnt; wenn die Probe gefärbt war, wurden von 200 ccm dieser Mischung 180 ccm abdestilliert, diese auf 200 ccm aufgefüllt und der A.-Gehalt bestimmt. Die Ester wurden mit einer NaOH-Lauge, von der 1 ccm 0,025 g Äthylacetat entsprach, verseift und die höheren AA. nach dem Verf. von ALLEN-MARQUARDT bestimmt. Während der Gehalt an Estern, als Folge der Art der Herst. des Jamaika-Rums, verhältnismäßig hoch ist, ist der Gehalt an höheren AA. gering im Vergleiche mit dem des aus ähnlichen App. destillierten Whisky. Furfurol und Aldehyd wurden colorimetrisch bestimmt mittels Anilinacetat bezw. dem Reagens von GAYON-SCHIFF. Es scheint, als ob öfter ein höherer Gehalt an Aldehyd mit einer geringeren Güte des Prod. zusammenfiele:

		Alkohol Volumen-%	Rückstand g in 100 ccm	g in 100 000 Teilen Alkohol					
				Gesamtsäure (als Essigsäure ber.)	Flüchtige S. (als Essigsäure ber.)	Ester (als Äthylacetat ber.)	Höhere Alkohole (als Amylalkohol ber.)	Furfurol	Aldehyd
common clean 21 Proben	Max.	82,1	1,16	155	146	1058	150	11,5	30,0
	Min.	68,6	0,01	30	21	88	46	1,0	5,0
	Mittel	79,1	0,43	78,5	61	366,5	98,5	4,5	15,3
flavoured 7 Proben	Max.	80,6	0,61	145	137	1204	144	12,0	37,5
	Min.	66,1	0	45	39	391	80	2,7	13
	Mittel	77,3	0,31	102,5	95,5	768,5	107	5,2	20,7
Demerara-Rum 4 Proben	Max.	—	—	123	75	96	—	2,7	—
	Min.	—	—	71	33	37	—	0,6	—
	Mittel	—	—	97,5	53,2	58,5	—	1,9	—

Die Bezeichnung „flavoured" soll nicht auf einen Zusatz von Würzstoffen hinweisen, der gar nicht stattfindet, sondern nur auf die Art der Gärung hindeuten, bei der das Hauptgewicht auf die B. von Geruch- und Geschmackstoffen gelegt wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 498—500. 31/5. [13/3.*].) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

P. Ferrier, *Verkalkung und Entkalkung beim Menschen.* Während bei dem normalen Menschen Alterserscheinungen mit der Verkalkung eintreten, findet Vf. bei kalkarmen, mit einer leichten Art Osteomalacie beanlagten Menschen fast stets das Fehlen der pathologischen Erscheinungen des Greisenalters u. schließt daraus, daß der Organismus einzelner Menschen in einem bestimmten Alter Kalk verlieren muß. Diese Entkalkung wird durch verd. SS., durch Sulfate u. Phosphate des Na, $MgSO_4$, Schwefelalkalien und Schwefel unterstützt. Auch Milchsäure u. Citronen-

säure sind wichtig. Vf. empfiehlt diese Therapie als Ergänzung zur Jodbehandlung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 95—96. [1/7.*].) LÖB.

Herman S. Riederer, *Behandlung von Chromgeschwüren.* Chromsäure, welche die Ursache der B. von Geschwüren ist, wird durch Waschen mit einer 5%ig. Lsg. von Na-Disulfit zersetzt, wodurch vorhandene Geschwüre schnell geheilt und der Entstehung solcher vorgebeugt wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 511. 31/5. [22/3.*]. RÜHLE.

Eduard Pflüger, *Untersuchungen über den Pankreasdiabetes.* Ausführliche Mitteilung der Unterss., deren wichtigste Ergebnisse bereits mitgeteilt wurden (vergl. S. 423). Sie führen zu der Vorstellung, daß der Zuckergehalt der Säfte des Organismus zwei antagonistischen Kräften untergeordnet ist. Aus der Medulla obl. stammende, zur Leber gehende Nerven regten die Zuckerbildung daselbst an, während die antagonistischen, antidiabetischen Nervenfasern dem Dünndarm entstammen würden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **118**. 267—321. 25/6. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

Ed. Allard, *Über den zeitlichen Ablauf der Acidosekörperausscheidung beim Diabetes.* Vf. stellte systematische Unterss. über den Verlauf der Acidosekörperausscheidung beim Diabetes unter verschiedenen Bedingungen (im Hunger und dessen Modifikation durch einmalige Einfuhr bestimmter Substanzen, wie Eiweiß und Fett) innerhalb eines Tages, in 2-, bezw. 3-stdg. Perioden, an. An dem Hungertage war ein sehr bedeutender Abfall der Gesamtacidosekörper, an dem sowohl die β-Oxybuttersäure, als das Aceton beteiligt ist, zu beobachten. Der Einfluß der Fettzufuhr äußerte sich in starker Zunahme der Acidosekörperausscheidung namentlich in der 10. bis 11. Stunde nach der Fettaufnahme, der ein mehr oder weniger steiler Abfall folgt. Reine Eiweißzufuhr (Nutrose) bewirkte keine Steigerung der Ausscheidung der Acidosekörper. Die weiteren Befunde sind im Original einzusehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57**. 1—26. 26/6. Greifswald. Mediz. Univ.-Klinik.) RONA.

Emil Abderhalden, Bruno Bloch u. Peter Rona, *Abbau einiger Dipeptide des Tyrosins und des Phenylalanins bei einem Falle von Alkaptonurie.* Vff. wollten die Frage entscheiden, ob *Tyrosin* u. *Phenylalanin* bei der Alkaptonurie in gleicher Weise abgebaut werden, wenn sie als solche u. in Form von Polypeptiden mit anderen Aminosäuren gebunden eingeführt werden, ferner, ob die Struktur des Polypeptids beim Abbau von Einfluß ist. Folgende Dipeptide wurden auf ihre Fähigkeit, Homogentisinsäure zu bilden, untersucht: Glycyl-l-tyrosin, Glycylphenylalanin, Phenylalanylglycin, Alanylphenylalanin, Phenylalanylalanin, Leucylphenylalanin. Mit Ausnahme des Glycyl-l-tyrosins handelte es sich stets um Racemformen. Die Verss. zeigen, daß alle angewandten Dipeptide in engen Grenzen die ihrem Gehalte an Tyrosin resp. an Phenylalanin entsprechende Menge Homogentisinsäure lieferten. Ein Einfluß der Struktur der Dipeptide war nicht bemerkbar. Diese Resultate geben einen weiteren Beweis, daß die synthetischen Polypeptide im menschlichen und tierischen Organismus offenbar in genau derselben Weise abgebaut werden, wie die in den Proteinen enthaltenen Kombinationen der Aminosäuren. Auch wird durch sie wahrscheinlich gemacht, daß der Abbau der verschiedenartigen Polypeptide stets zunächst zu den Aminosäuren führt, und erst diese dann weiter abgebaut werden. — Auch bei subkutaner Zufuhr von Glycyl-l-tyrosin ist der Tyrosinkomponent in gewohnter Weise in Homogentisinsäure abgebaut worden; dadurch ist der endgültige Beweis geliefert, daß die Homogentisinbildung in den Geweben vor sich geht und einen Defekt im endgültigen Eiweißabbau, speziell im Abbau der aromatischen Substanzen, darstellt. Einfuhr von Jodgorgosäure (Dijod-

tyrosin) führte nicht zu einer Vermehrung der Homogentisinsäure. — Schließlich ist noch zu erwähnen, daß mit dem Ansteigen der Homogentisinsäuremenge auch die Harnmenge stets zunimmt, ferner, daß die NH_3-Werte mit der Menge der reduzierenden Substanzen im Urin ansteigen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 435—47. 3/8. [24/6.] Berlin. Chem. Inst. der Univ. und Basel. Mediz. Klinik des Bürgerspitales.) RONA.

Pharmazeutische Chemie.

M. Scholtz, *Pharmazeutische Chemie.* Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1906. (Chem. Ztschr. **6**. 153—55. 1/5. Greifswald.) BLOCH.

A. Barillé, *Apparat und Gesamtanordnung zum Füllen der hypodermatischen Ampullen.* Beschrieben wird ein mit einer dreikantigen Feile versehener Schlittenapp. zum Abschneiden der einzelnen Ampullen in gleicher Länge und die zum Füllen von 121 dieser Ampullen gewählte Gesamtanordnung, welche im großen u. ganzen mit den Hilfsmitteln eines pharmazeutischen Laboratoriums durchführbar ist. 3 Figg. erläutern die Arbeitsweise. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 486—90. 16/5. [10/4.*].) DÜSTERBEHN.

B. Hafner u. F. Krist, *Bemerkungen zur Aschenbestimmung der Drogen mit besonderer Berücksichtigung des Mangangehaltes derselben.* Vff. haben alle in der österreichischen Pharmakopöe offizinellen Drogen, sowie einige nicht offizinelle, im ganzen 156 Arten, qualitativ auf einen Gehalt an Mn geprüft. Die Prüfung geschah nach der von CRUM entdeckten sogen. HOPPE-SEYLERschen oder VOLHARDschen Rk., indem die Asche von 3—4 g Droge in 8—10 ccm verd., HCl-freier HNO_3 gelöst und diese Lsg. nach Zusatz von etwas Mn-freiem PbO_2 aufgekocht wurde. Cl u. anscheinend auch SiO_2 stören die Rk. Das Ergebnis der Verss. ist, daß die meisten, vielleicht alle Pflanzendrogen Mn-haltig sind, und daß, während einige Drogen einen besonders hohen Mn-Gehalt besitzen, andere nur Spuren davon enthalten. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **45**. 387—88. 6/7. 399—400. 13/7. Wien-Klosterneuburg. Analyt. Lab. d. Firma PHILIPP RÖDER). RÜHLE.

Pietro Cesaris, *Terpin und Benzoesäure.* Aus einer Lsg. von Terpin und Benzoesäure im Verhältnis ihrer Molekulargeww. in sd. W. erhielt Vf. beim Abkühlen Krystalle, F. 97°, die vielleicht eine Verb. der Komponenten darstellen. Der neue (?) *Körper* ist fast unl. in W. bei 15°, l. in sd. W. zu 5%, l. in A., wl. in Ä., löslicher in Glycerin, Chlf., unl. in CS_2, Bzn., PAe., Terpentinöl. Seine therapeutische Verwendung kann der neue Körper vor allem bei Respirations- u. auch Herzkrankheiten finden. (Boll. Chim. Farm. **46**. 495—96. Juli; Giorn. Farm. Chim. **56**. 337—38. 15/8. Lodi.) ROTH-Cöthen.

B. Hafner, *Über die Wertbestimmung von Semen Strychni und der daraus hergestellten offizinellen Präparate.* Während die Alkaloidbestimmungsmethode bei Semen Strychni nach Vorschrift der österreichischen Pharmakopöe zur Extraktion eine Äther-Chloroformmischung u. zur Erzielung alkal. Rk. NH_3 benutzt, wird zur Wertbest. des Extraktes u. der Tinktur reines Chloroform, bezw. Na_2CO_3 gefordert. Vf. zeigt an Beleganalysen, daß durch die Verschiedenheit der Methoden große Differenzen in den Resultaten entstehen, und schlägt vor, die Prüfungsvorschrift für Extractum und Tinctura Strychni mit der für Semen Strychni in Einklang zu bringen, indem gleichmäßig nach Übersättigen mit NH_3 eine erschöpfende Auslaugung mit Äther-Chloroformmischung vorgenommen wird. (Ztschr. Allg. Österr.

Apoth.-Ver. 45. 327—29. 1/7. Wien-Klosterneuburg. Analyt. Lab. der Firma PHILIPP RÖDER.) LÖB.

Albert Sartorius, *Über Liquor Aluminii acetici.* Nach einer Wiedergabe der in der Literatur gegebenen Vorschriften zur Herst. und Haltbarmachung der essigsauren Tonerdelsg. empfiehlt Vf., zur Vermeidung des Gelatinierens einen kleinen Überschuß von $CaCO_3$ zuzusetzen. 1000 Tle. Aluminiumsulfat werden in 3000 Tln. W. gel. und mit einem Brei von 500 Tln. Calciumcarbonat in 1500 Tln. W. versetzt. Nach beendigter CO_2-Entw. werden 1250 Teile verdünnter Essigsäure zugegeben. (Apoth.-Ztg. 22. 568—70. 6/7. Marburg. Chem. Lab. der Trauben-Apoth.) LÖB.

Alfred Chaston Chapman, *Campheröl.* Nach Vorschrift der britischen Pharmakopoe bereitetes *Campheröl* (camphorated oil) ist eine fast gesättigte Lsg. von Campher in Olivenöl, die etwa 21 % Campher enthält. Da das Öl häufig mit geringerem Camphergehalt angetroffen wird, so hat Vf. versucht, experimentell festzustellen, ob das Öl beim Aufbewahren, wenn das es enthaltende Vorratgefäß öfter geöffnet wird, erheblichen Verlust im Camphergehalt erleidet. Er kommt zu dem Schlusse, daß, wenn das Öl sorgfältig bereitet und ebenso aufbewahrt wird, der Verlust an Campher durch Verflüchtigung so gering ist, daß man ihn praktisch vernachlässigen kann. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 68. 20/7.) HELLE.

Bernard Dyer, *Bemerkung über Campheröl.* Vf. ist der Meinung, daß, wenn *Campheröl* (vgl. vorstehendes Ref.) von niedrigerem als dem vorgeschriebenen Gehalte an Campher befunden wird, dies entweder darauf zurückgeführt werden muß, daß bei der Bereitung nicht die vorgeschriebene Menge Campher verwendet oder daß der Campher nur unvollkommen oder nicht kunstgerecht gelöst worden ist. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 68. 20/7.) HELLE.

E. J. Bevan, *Verlust an Campher in Campheröl. Campheröl* (vgl. vorstehende Reff.) verliert, selbst wenn es unter Bedingungen aufbewahrt wird, die eine Verflüchtigung des Camphers begünstigen, nur unbeträchtliche Mengen dieses Bestandteils. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 69. 20/7.) HELLE.

E. F. Harrison, *Bemerkung über Campherliniment.* Vf. weist darauf hin, daß die (brit.) Pharmakopoe zur Bereitung von *Campherliniment* die Verwendung von Campherblumen vorschreibt, und daß, wenn dies befolgt wird, die Auflösung sehr schnell und ohne Verlust an Campher vor sich geht; wird aber Campher in Stücken verwendet, so ist weit mehr Zeit zur Auflösung erforderlich, und wenn man letztere durch Erwärmen zu beschleunigen versucht, so sind beträchtliche Verluste an Campher unvermeidlich. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 69. 20/7.) HELLE.

Agrikulturchemie.

Paul Ehrenberg, *Die Bewegung des Ammoniakstickstoffs in der Natur.* In der vorliegenden kritischen Studie behandelt der Vf. an der Hand der hierher gehörenden Arbeiten und eigener Unterss. die Verdunstung des NH_3 aus Gewässern, faulenden organischen Fll. u. festen Substanzen, aus Erdboden u. aus auf Erdboden ruhenden NH_3-haltigen Substanzen, die Auswaschung des NH_3, den Übergang in leichter bewegliche N-Formen, die chemische, physikalische und biologische Festlegung des NH_3 und endlich die Festlegung und Mobilisation durch Tiere. Von den eigenen Unterss. des Vfs. ist hervorzuheben, daß nach in besondern als zuverlässig erkannten

App. ausgeführten Verss. NH_3-Verluste durch Verdunstung nur bei stark sandigen, an $CaCO_3$-reichen und an zeolithartigen Verbb. u. Humus armen *Böden* zu erwarten sind. Diese Verluste treten jedoch nur bei höchster Sommertemperatur u. dadurch veranlaßter starker Austrocknung und bei gleichzeitigem, durch starke Düngungen hervorgerufenem hohen NH_3-Gehalt des Bodens ein und sind immer äußerst unbedeutend.

Nach anderen ausgedehnten Verss. zur Klärung der NH_3-Aufnahme durch höhere Pflanzen gelangt Vf. zu der Folgerung, daß in Böden mit schwachem wie mit starkem Absorptionsvermögen die Nitrifikation der NH_3-Verbb. für eine nutzbringende Verwertung des als NH_3 vorhandenen *Stickstoffs* als notwendig anzusehen ist, und daß die NH_3-Aufnahme durch höhere Pflanzen zwar eine nicht zu bestreitende, jedoch für die ausgiebige Ernährung höherer Pflanzen, mit Ausnahme der säureliebenden, höchst wenig bedeutungsvolle Tatsache ist. (Mitt. des Landw. Inst. d. Kgl. Univ. Breslau 4. 1—254. Juli. Sep. v. Vf.) MACH.

Mats Weibull, *Studien über schwedische Ackerböden.* Die bei der mechanischen u. chemischen Unters. von 135 verschiedenen *Böden* gemachten Beobachtungen u. die Beziehungen zu der Rk. der Böden auf P_2O_5- und K_2O-Düngungen bei Feldverss. werden eingehend beleuchtet. Als Hauptresultate werden angegeben: Zur Klassifizierung der schwedischen *Moränenböden* ist die Best. der in konz. H_2SO_4 l. *Tonerde* besonders geeignet; man kocht zu diesem Zwecke 10 g Boden, der mit sehr wenig W. zu befeuchten ist, mit 80 ccm konz. H_2SO_4 unter Zusatz von einer Messerspitze CuO und 5 g K_2SO_4 (nach dem Aufhören des Schäumens) 4 Stunden. Die Best. der in h. 18%ig. HCl l. P_2O_5 (samt dem P_2O_5-Verhältnis nach LIEBSCHER) lieferte nur in Ausnahmefällen, d. h. wo sehr wenig P_2O_5 vorhanden war oder wenn Hackfrüchte gebaut wurden, Auskunft über das P_2O_5-Bedürfnis. Der K_2O-Bedarf der Böden konnte im allgemeinen durch kombinierte Best. des in warmer starker HCl l. K_2O und des in konz. H_2SO_4 l. Al_2O_3 ermittelt werden. Es scheint eine derartige Best. von praktischer Bedeutung zu sein, da die schwedischen Mineralböden in einer bestimmten Wirtschaft meistens von derselben Natur, d. h. Tonerdegehalt und gleichem mittleren K_2O-Gehalt sind. (Journ. f. Landw. 55. 215—31. 8/7. Alnarp.) MACH.

Rohland, *Über einige physikalisch-chemische Vorgänge bei der Entstehung der Ackererde.* Vf. beantwortet die Frage, auf welche Weise die Kolloidstoffe in die Ackererde kommen, dahin, daß sie von der Zers. der Feldspate durch W. und CO_2 herrühren. Die abgespaltenen Kolloidstoffe besitzen die Fähigkeit, auf bestimmten Elektrolytzusatz zu koagulieren, wahrscheinlich bedingt durch die gleichzeitig abgespaltenen, aus dem Alkali stammenden Hydroxylionen. In Beziehung zu der Koagulation der Kolloidstoffe steht der Grad der Durchlässigkeit des Bodens. Ackerböden, die kolloidale Hydroxyde enthalten, nehmen bei konstanter Temperatur so viel W. auf oder geben so viel W. ab, bis die Dampfspannung des Kolloides der Tension der Umgebung gleich geworden ist. Dabei änderte sich bei Temperaturänderung der Gehalt an Wasser kontinuierlich. Vf. glaubt, daß die physikalisch-chemischen Vorgänge, die mit Erzeugung von Kolloidstoffen durch hydrolytische Zers. des Feldspates beginnen u. in ihrer weiteren Folge die Koagulation derselben, verbunden mit Quellung, Wasseraufnahme, Kontraktion und Wärmeentwicklung u. teilweise Auflösung der Gele aufweisen, von größerer Bedeutung für die B. der Ackererde sind, als bisher angenommen. Auch die Adsorptionserscheinungen sind teils auf chemische Rkk., teils auf Adsorption, vielleicht auch auf katalytische Beeinflussung zurückzuführen. (Landw. Jahrbb. 36. 473—83. 29/5. Stuttgart. Techn. Hochschule.) BRAHM.

J. König, in Gemeinschaft mit E. Coppenrath und J. Hasenbäumer, *Beziehungen zwischen den Eigenschaften des Bodens und der Nährstoffaufnahme durch die Pflanzen.* (Vgl. auch Landw. Vers.-Stat. **61.** 371; C. **1905.** I. 894.) Sechs typische Bodenarten (Sand-, lehmiger Sand-, Lehm-, Kalk-, Ton- und Schieferboden) wurden einer eingehenden chemischen und physikalischen Unters. unterzogen und die Nährstoffmengen bestimmt, welche den Böden durch die Pflanzen entzogen werden konnten, um so zu Beziehungen zu gelangen, die zwischen diesen Nährstoffmengen und den durch die üblichen Lösungsmittel den Böden entzogenen, bezw. den sonstigen Eigenschaften des Bodens bestehen. Aus den Verss. haben sich folgende Ergebnisse ableiten lassen: 1. Die 6 Böden besitzen sehr verschiedene physikalische Eigenschaften und einen sehr verschiedenen Gehalt an Pflanzennährstoffen. — 2. Auch sind die Nährstoffe durch die angewendeten Lösungsmittel verschieden leicht l., doch war entgegen den früheren Ergebnissen bei anderen Böden hier das Verhältnis der durch die einzelnen, schwachen Lösungsmittel gelösten Mengen für die einzelnen Böden annähernd gleich. — 3. Um daher einen Ausdruck für den leichter l. Anteil von K_2O, CaO oder MgO zu gewinnen, kann man gleichmäßig gut sämtliche Lösungsmittel (Citronensäure, Ammoniumcitrat, NH_4Cl, Essigsäure und CO_2-haltiges W.) anwenden. Die Anwendung einer 10%ig. NH_4Cl-Lsg. scheint nicht notwendig zu sein, eine 1%ige wirkt genügend stark. Für die Best. des ll. Anteiles der P_2O_5 dagegen empfehlen sich nur 2%ige Lsgg. von Citronensäure und Ammoniumcitrat. Am einfachsten und für alle Fälle brauchbar ist eine 2%ige Lsg. von Citronensäure.

4. Als neues Verf. zur Best. der ll. Nährstoffe kommt die Behandlung des Bodens mit W. unter Druck hinzu; ein 5-stdg. Dämpfen bei 5 Atmosphären erwies sich einstweilen als zweckmäßig. Die hierdurch gel. Nährstoffe kommen den durch die Pflanzen aufgenommenen Mengen wesentlich näher als die durch die chemischen Lsgg. angezeigten ll. Nährstoffmengen. Auch hat sich zwischen dem durch Dämpfen gelösten Bodenkali und dem von den Pflanzen aufgenommenen eine Beziehung herausgestellt, während für P_2O_5, CaO und MgO bestimmte Beziehungen bis jetzt noch nicht beobachtet wurden. — 5. Als neue Eigenschaft des Bodens kann angesehen werden, daß er aus H_2O_2 größere oder geringere Mengen O zu entbinden vermag. Diese Kraft ist zunächst einer Enzymwrkg. zuzuschreiben, da die Rkk. auf Enzyme auftreten und die katalytische Kraft durch Behandlung mit Enzymgiften (Landw. Vers.-Stat. **63.** 471; C. **1906.** I. 1181) aufgehoben wird. Zu der Enzymwrkg. gesellt sich aber auch eine Kolloidwrkg. von Mn- und Fe-Oxyden etc. Die O-entbindende Kraft dieser Oxyde kann nur durch HCN zeitweilig aufgehoben werden. Auch besteht eine Beziehung zwischen dem Humusgehalt und der katalytischen Kraft des Bodens; sie stehen bei den 6 Böden, mit Ausnahme des an Mn-Oxyden reichen Tonbodens, in fast geradem Verhältnis zueinander. — 6. Das Wachstum der Pflanzen, bezw. die Nährstoffaufnahme aus den Böden ist außer von der Menge der ll. Nährstoffe auch abhängig von der Feuchtigkeit und der Tiefe der nährfähigen Bodenschicht, derart, daß die Ernte wie Nährstoffaufnahme mit dem Gehalt des Bodens an W. bis zu 60% der wasserhaltenden Kraft, sowie mit der Tiefe der Bodenschicht bis zu 30 cm regelmäßig zunimmt. — 7. Eine zu große Menge l. Düngesalze kann ebenso wie schädliche Salze an sich das Pflanzenwachstum beeinträchtigen. — 8. Eine bestimmte Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften des Bodens und dem Pflanzenwachstum konnte bei den untersuchten Böden bis jetzt nicht festgestellt werden; vorwiegend deshalb, weil die Böden vorher ungleichmäßig behandelt und noch zu kurze Zeit gleichmäßig kultiviert worden sind. (Landw. Vers.-Stat. **66.** 401—61. 24/6. Münster i. W. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Puchner, *Über die Verteilung von Nährstoffen in den verschieden feinen Bestandteilen des Bodens.* Ein diluvialer grobsandiger Gneisverwitterungsboden erwies sich in seinen feinen Bestandteilen (grober Staub u. Schlamm) als durchschnittlich wesentlich K_2O-ärmer als ein tertiärer bindiger Verwitterungslehm und ein diluvialer mehliger Lößboden. Die mechanischen Bodenbestandteile der 3 *Böden* werden mit zunehmender Feinheit K_2O-ärmer. Mit fortschreitendem Zerfall wird daher den mineralischen Bestandteilen Kali (u. ebenso Natron) entzogen. Bezüglich der übrigen Bestandteile zeigte sich, daß mit zunehmender Feinheit der Gehalt der Bodenteilchen an SiO_2 (mit einer Ausnahme), Na_2O (und Kali) abnimmt, der Gehalt an Al_2O_3, Fe_2O_3 und Mn_3O_4, sowie an Humus (matière noire) zunimmt, und daß CaO, MgO und P_2O_5 ein unregelmäßiges Verhalten in dieser Beziehung aufweisen. (Landw. Vers.-Stat. **66**. 463—70. 24/6. Weihenstephan.) MACH.

A. R. Whitson u. C. W. Stoddart, *Die Beziehungen zwischen der Acidität des Bodens und dem Mangel an ausnutzbaren Phosphaten.* (Vorläufige Mitteilung.) Von verschiedenen Autoren, die sich mit der Unters. saurer Böden beschäftigt haben, ist gezeigt worden, daß diese Böden Phosphatdüngungen brauchen, ohne daß auf den Zusammenhang hingewiesen worden ist, der zwischen der Acidität des Bodens und dem Mangel an ausnutzbaren Phosphaten besteht. Vff. haben während des Sommers 1906 Feld- und Gewächshausverss. mit 19 Böden ausgeführt, von denen 13 sauer waren. Alle sauren Böden hatten Phosphatdüngung nötig, ebenso 3 der nicht sauren (einer nur in sehr geringem Grade). Für den Mangel an ausnutzbarer Phosphorsäure kommt bei den sauren Böden auch deren geringer Kalkgehalt in Betracht. Alle sauren Böden enthielten weniger als 0,05 % CO_2 oder 0,11 % $CaCO_3$, während die nicht sauren Böden einen beträchtlich größeren Gehalt an Calciumcarbonat aufwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 757—59. Mai. Univ. of Wisconsin, Dep. of Soils.) ALEXANDER.

W. Krüger und **B. Heinze**, *Untersuchungen über das Wesen der Brache.* Vf. stellt ausgedehnte Verss. über die Formen und Mengen der N-Verbb. im gebrachten und ungebrachten *Boden*, über die Veränderung der Mikroorganismenflora im Boden nach Art u. Zahl an. Ferner über N assimilierende Schimmelpilze, über die Organismen, welche die Ackergare bewirken. Vff. konnten nachweisen, daß während des Brachprozesses der Gehalt des Bodens an löslichen N-Verbb., vornehmlich Salpeter, zunimmt. Der Organismengehalt erhöhte sich ganz erheblich nach der ersten Bearbeitung und nahm dann allmählich wieder ab. Der Gesamt-N des Bodens nahm während der Brache anscheinend zu, doch sollen diese Verss. wiederholt werden. Der Gehalt an Gelatine wüchsigen Organismenkeimen erfuhr eine Zunahme durch den Bracheprozeß. (Landw. Jahrbb. **36**. 383—423. 29/5.) BRAHM.

Paul Wagner, R. Dorsch, Siegmund Hals und **M. Popp**, *Die Verwendbarkeit des Kalkstickstoffs zur Düngung der Kulturpflanzen.* Nach Laboratoriumsverss., die die Löslichkeit u. Umwandlungsfähigkeit des Kalkstickstoffs aufklären sollten, zieht der Kalkstickstoff an der Luft W. und CO_2 an u. verliert allmählich an N. Er löst sich langsam in W. und erleidet in Berührung mit feuchtem Boden verschiedene Umsetzungen, wobei ein Teil des N in das pflanzenschädliche Dicyandiamid übergehen kann. CO_2, Humussäure und Wärme begünstigen diese Umsetzungen. Bakterien wirken ihnen entgegen, indem sie den Kalkstickstoff in NH_3 und Salpetersäure überführen. Konzentrierte Lsgg. von Kalkstickstoff wirken der Tätigkeit der genannten Bakterien entgegen, so daß B. von NH_3- u. Nitrat-N nur in sehr verd. Lsgg. vor sich gehen kann. Harnstoff-N geht unter allen Verhältnissen auch bei sehr stark verd. Lsgg. schneller in NH_3- und Nitrat-N über als der

Kalkstickstoff-N. Die Art des Bodens beeinflußt die NH_3-B.; Harnstoff geht im Sandboden schneller in NH_3 über als im Lehmboden, Kalkstickstoff langsamer im Sandboden als im Lehmboden. N-Verluste aus dem Boden durch NH_3-Verdunstung können bei Verwendung von Kalkstickstoff eher eintreten als bei Verwendung von Ammoniumsulfat.

Bei mehrjährigen sehr zahlreichen Gefäßverss., bei denen auf 9 Bodenarten u. zu verschiedenen Kulturpflanzen die Wrkg. von Kalkstickstoff mit der von Chilesalpeter, Ammoniumsulfat und verschiedentlich auch mit der von Ammoniumnitrat, Ammoniumcarbonat, Calciumnitrat, basisch salpetersaurem Kalk, Fischguano und Grünsubstanz verglichen wurde, hat sich gezeigt, daß Chilesalpeter u. Ammoniumsulfat regelmäßig höheren Ertrag und höhere Stickstoffausnutzung als Kalkstickstoff lieferten, und daß die Wrkg. des Kalkstickstoffs um so mehr zurückblieb, je höher die N-Gabe war. Bei Gaben bis zu 1 g N pro Vegetationsgefäß trat eine als n. zu bezeichnende u. durch nachteilige Nebenwrkgg. nicht gestörte Wrkg. des Kalkstickstoffs ein. Das Gesamtergebnis aller Vegetationsverss. ist, daß wenn der Düngewert des Nitrat-N = 100 gesetzt wird, der des Kalkstickstoff-N = 90 war. Hemmend für die Wrkg. des Kalkstickstoffs ist die eventuelle B. von Dicyandiamid im Boden, daher ist seine Verwendung auf saurem, humusreichem und dabei CaO-armem Boden sowie auf untätigem Sandboden und die Anwendung in der wärmeren Jahreszeit zu vermeiden. Ebenso wirken relativ starke Gaben bei verhältnismäßig wenig Feuchtigkeit im Boden, ungleiche Verteilung auf den Acker u. verzögertes oder ungenügendes Unterbringen (NH_3-Verluste) beeinträchtigend. (Land. Vers.-Stat. **66**. 285—372. 8/6. Darmstadt. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

P. Vageler, *Untersuchungen über den morphologischen Einfluß der Düngung auf die Kartoffel.* In analoger Weise wie bei früheren Unterss. (Journ. f. Landw. **54**. 1; C. **1906**. I. 1042) hat Vf. den Einfluß verschiedener Düngung bei auf jungfräulichem Hochmoorboden gezogenen Kartoffelpflanzen auf Zahl und Länge der Stengel, den Bau der Blätter und den des Stengels in bezug auf die einzelnen Gewebselemente studiert. Aus seinen Unterss. folgert Vf., daß jeder der für das Gedeihen der Pflanze unentbehrlichen Nährstoffe (P_2O_5, N und K_2O) noch eine ganz bestimmte strukturgebende Wrkg. im Pflanzenorganismus ausübt, daß die *Phosphorsäure* besonders auf die Ausbildung von Stützgeweben, also „gewebeverdichtend" und unter Umständen die produktiven Gewebe beeinträchtigend wirkt, daß der *Stickstoff* oft auf Kosten der Festigkeit die produktiven Gewebe vermehrt, und daß *Kali* speziell die Schutzgewebe stärkt, gleichzeitig aber auf Stütz- wie Produktionsgewebe günstig, mindestens aber nicht nachteilig wirkt. (Journ. f. Landw. **55**. 193—214. 8/7. Königsberg.) MACH.

J. Golding und **H. B. Hutchinson**, *Das Wachstum der Zuckerrübe in Mittelengland.* Es sollte durch Verss. im Großen entschieden werden, ob es möglich wäre, beim Anbau der Zuckerrübe in Mittelengland Erträge zu erzielen, die nach Menge und Güte des Prod. den auf dem Festlande im Durchschnitte erreichten nahe kommen. Die Versuchsbedingungen wechselten sowohl hinsichtlich der Art des Bodens u. des Düngers, wie auch der Art des Anpflanzens u. der Behandlung der Rübenpflanzen. Die Ergebnisse der Verss. sind 1., daß durch Verwendung von Kunstdüngern, die N, K u. Phosphate enthalten, nicht nur die Beschaffenheit der Rübe bewahrt, sondern auch der Gesamtertrag auf den Acker an Zucker gesteigert wird, 2. daß schwerer bis mittlerer Lehmboden sich am geeignetsten für den Anbau erweist, u. 3., daß von den 4 geprüften Arten Kleinwanzleben (Original) den höchsten Ertrag gibt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 512—13. 31/5. [26/3.*].) RÜHLE.

v. Seelhorst u. J. Bünger, *Untersuchungen über den Einfluß von Wärme und Sonnenschein auf die Entwicklung des Hafers bei verschiedener Bodenfruchtbarkeit.* Durch die vorliegenden Gefäßverss. sollte ermittelt werden, inwieweit die Witterungsfaktoren bei gleichmäßiger mittlerer Bodenfeuchtigkeit und einer schwachen, bzw. starken N-Düngung in Form von Chilesalpeter auf Entw. u. Wasserverbrauch von Hafer einwirken. Die während der Vegetationsperiode 9-mal vorgenommene Best. der Trockensubstanzzunahme zeigte, daß der Zuwachs auf dem N-armen Boden ziemlich regelmäßig, auf dem N-reichen Boden unregelmäßig verlief, und daß der Nährstoffreichtum in der Zeit des größten Zuwachses von sehr großer Bedeutung ist. Die Stärke der Assimilation und der Wasserverbrauch gingen nicht parallel; vielmehr verbrauchten die Pflanzen an W. in der Zeit der stärksten Zunahme relativ am wenigsten, am Anfang und Schluß der Vegetation relativ am meisten. Das Verhältnis von Wurzeln zur oberirdischen Substanz ist in der Jugend sehr eng und erweitert sich mit fortschreitender Vegetation immer mehr. Die reichliche N-Düngung befähigte die Pflanzen, mit derselben Wurzelmasse eine größere Menge an oberirdischer Substanz zu erzeugen. Der Trockensubstanzgehalt der grünen Ernte stieg mit dem Fortschreiten der Vegetation, der prozentische N-Gehalt nahm überall u. sehr regelmäßig ab. Die Pflanzen des N-reichen Bodens sind stets, u. besonders zu Anfang erheblich N-reicher als die des armen Bodens. Die aufgenommenen N-Mengen zeigen sehr deutlich den Einfluß der N-Düngung; die stark gedüngten Pflanzen enthalten in der ersten Vegetationszeit fast 2-mal, in der letzten Zeit 3-mal soviel N als die schwach gedüngten. Die N-Menge der Wurzeln nimmt etwa von der Mitte der Vegetation an ab. Bezüglich des N-Zuwachses ist ein Einfluß der Besonnung und der Temperatur absolut nicht zu erkennen. (Journ. f. Landw. **55**. 233—45. 8/7. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

v. Seelhorst und J. Bünger, *Versuche mit Sommerweizen.* Durch die Verss. sollte der Einfluß verschiedener Standweite (1, bzw. 5 Pflanzen pro Gefäß), verschiedener Düngung und verschiedenen Wassergehaltes auf die Entw. der Sommerweizenpflanze studiert werden. Die Ermittlungen erstreckten sich auf die Korn- und Stroherträge, das Wurzelgewicht, den Wasserverbrauch, Gewicht und Länge der Ähren, den mittleren Ährchenabstand in der Ähre, die Zahl der gesunden und tauben Ährchen, die Ährenbreite, die Kornzahl in den Ährchen u. das 1000 Korn-Gewicht. Bezüglich der kurz nicht wiederzugebenden Einzelergebnisse s. Original. (Journ. f. Landw. **55**. 246—60. 8/7. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

Richard Windisch, *Die Nährstoffaufnahme der Paprikapflanze.* Von den auf einem mit Stallmist gedüngten, kalkhaltigen Lehm gezogenen Paprikapflanzen wurden während der Vegetationszeit 6-mal unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln Proben entnommen und hierin die Trockensubstanz, organische Substanz, N, K_2O u. P_2O_5 bestimmt. Die Trockensubstanzbildung u. die Nährstoffaufnahme werden eingehend besprochen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **10**. 552—71. Juni. Keszthely. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Louis A. Klein, *Methoden zur Ausrottung der Viehzecke.* Nach Beschreibung der als Überträgerin des Texasfiebers bekannten *Zecke* (Boophilus annulatus), ihrer Lebens- und Fortpflanzungsweise und der von ihr verursachten Schädigungen erörtert Vf. die Maßnahmen, die sich für die radikale Vernichtung als wirksam erwiesen haben. Je nach der ortsüblichen Viehhaltung empfiehlt sich die periodische Einreibung der Tiere mit Rohpetroleum, der systematische Wechsel der Weideflächen u. ihre Abschließung von Wiederkäuern, Pferden u. Mauleseln bis zum Absterben der noch vorhandenen jungen Larven, die Aufstallung der Tiere von etwa 10/9. bis

10/4. oder 1/5. des nächsten Jahres oder das Anpfählen der Tiere an stets neuen Plätzen unter Vermeidung neuer Infektion. Die Verfütterung von Schwefel an die infizierten Tiere ist als wirkungslos anzusehen. (U. S. Departm. of Agric. Bur. of Animal Ind. Nr. **110**. 1—16. Juni. [20/5.] Sep. v. Vf.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. H. Hobbs, *Mitteilungen aus dem mineralogischen Laboratorium der Universität Wisconsin.* Nach Abzug von 1,10 SiO_2 ergab *Hübnerit* von Dragoon, Summit, Arizona, 76,13 WO_3, 23,15 MnO, 0,82 FeO (POEPPEL Analytiker). — *Epsomit* vom Cripple Creek-Distrikt, Colorado, lieferte 19,35 MgO, 38,51 SO_3, 42,03 H_2O (HOTCHKISS Analytiker). — *Alunogen* ebendaher hat nach HOTCHKISS folgende Zus., während CAPMANN die in Klammern gesetzten Zahlen erhielt: 8,28 (9,41) Al_2O_3, 14,44 (4,40) MgO, 34,06 (43,74) SO_3, 43,86 (43,86) H_2O. (The American Geologist **36**. 179—86; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 394. 18/6. Ref. FORD.) ETZOLD.

W. T. Schaller, *Mineralogische Notizen.* 1. *Halloysit* von Pala, San Diego Co., Californien. Formel $H_4Al_2Si_2O_9 \cdot H_2O$. — 2. *Amblygonit* aus einer große Mengen liefernden Grube bei Pala. — 3. *Gyrolith* von Basalt durchsetzenden Gängen bei Fort Point, San Francisco, ist mitunter zweiachsig, negative Doppelbrechung, D. 2,39, Formel $5H_2O \cdot 4CaO \cdot 6SiO_2$. — 4. *Apophyllit* ebendaher, zeigt Umwandlung in Quarz. — 5. *Prehnit* von Lower California, D. 2,90.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Li_2O	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O	F
1.	43,62	35,55	0,21	0,26	1,02	0,19	0,23	0,19	0,03	—	18,88	—
2.	—	33,7	0,12	0,09	—	0,31	9,88	0,14	—	48,83	5,95	2,29
3.	53,47	0,22	—	—	32,00	—	—	1,25	—	—	13,21	—
4.	90,58	1,58	—	—	1,87	2,20	—	—	—	—	4,32	—
5.	43,48	24,52	0,34	—	27,19	—	—	—	—	—	4,49	—

Die Analyse von *Boothit* (Campo seco, Calaveras Co., California) führt auf die Formel $CuSO_4 \cdot 7H_2O$, D. 1,94. — *Pisanit* von Gonzales, Monterey Co., California, hat die Formel $(Cu,Fe)SO_4 \cdot 7H_2O$. — Dichter *Bournonit* aus der Boggs Mine, Yavapai Co., Arizona, hat Zus. 6, *Glaukodot* von Sumpter, Oregon, 7.

	S	As	Sb	Pb	Cu	Fe	Zn	Co	Unl.
6.	20,04	2,81	18,99	40,21	15,12	0,35	0,35	—	1,67
7.	18,46	39,84	—	—	—	12,45	—	20,23	9,38

(U. St. Geol. Survey Bulletin **262**. 121—44; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 390—91. 18/6. Ref. FORD.) ETZOLD.

W. T. Schaller, *Die chemische Zusammensetzung des Molybdänockers.* (Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 331—37. — C. **1907**. I. 1454.) ETZOLD.

J. Krenner, *Manganspinelle in der Hochofenschlacke von Menyháza.* Die gelb-, zimt- oder hyazintbraunen, durchsichtigen bis durchscheinenden Kryställchen mit Härte 7,5 ließen sich durch SS. leicht aus ihrer emailleartigen Matrix herauslösen. LOCZKA fand $D^{23,9}$. 4,051, D^{18}. 4,050, die unten angegebene Zus. u. berechnet daraus die Formel: $45MnO \cdot 12MgO(CaO), 50Al_2O_3(Fe_2O_3) \cdot 7Mn_2O_3$ oder abgekürzt $(MnO, MgO)(Al_2O_3, Mn_2O_3)$:

Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MnO	MgO	CaO	SiO_2	Summa
49,52	1,83	11,18	32,14	4,63	0,22	1,29	100,81

(Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 473—75. 23/7. Budapest.) ETZOLD.

Zoltán Toborffy, *Über den Jánosit.* In der Streitfrage, ob der Jánosit (BÖCKH u. EMSZT) mit dem Copiapit identisch ist, wie WEINSCHENK fand, stellt sich Vf. auf Seite des letzteren. Die chemischen Unterschiede können dabei keine Berücksichtigung verdienen, da in derartigen Zersetzungsprodd. stets freie Schwefelsäure entsteht, deren weiteres Verhalten nicht verfolgt werden kann. Weder der quantitativen Analyse des Jánosits, noch der theoretischen Formel $2Fe_2O_3 \cdot 5SO_3 + 18H_2O$ des Copiapits ist hiernach eine entscheidende Rolle zu erteilen. Der abweichende Winkelwert beim Copiapit (108° 4′ gegenüber 102°), den LINCK angibt, soll auf einem Beobachtungsfehler beruhen. (Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 369—78. 18/6. Budapest.) ETZOLD.

A. Hutchinson, *Die chemische Zusammensetzung des Lengenbachits.* $D^{16,5}$. 5,85. Die Analysen ergeben im Mittel das unten stehende Resultat. Daraus erhält man unter der Annahme äquivalenter Vertretungen die einfachste empirische Formel zu $Pb_7As_4S_{13}$ oder $7PbS \cdot 2As_2S_3$. Es kann aber auch zwischen den Zahlen der Blei- u. denen der Ag- u. Cu-Atome eine bestimmte Beziehung bestehen, dann würde sich, da das Fe auf Pyritverunreinigung zu beziehen ist, die Formel $Pb_6(Ag,Cu)_2As_4S_{13}$ oder $6PbS(Ag,Cu)_2S \cdot 2As_2S_3$ ergeben. Mit den Analysenresultaten steht einweilen die Formel $6PbS \cdot (^3/_5 Ag, ^2/_5 Cu)_2S \cdot 2As_2S_3$ am besten im Einklang.

Pb	Ag	Cu	Fe	As	Sb	S	Summe
57,89	5,64	2,36	0,17	13,46	0,77	19,33	99,62

(Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 465—67. 23/7. Cambridge.) ETZOLD.

G. Steiger, *Die Einwirkung von Silbernitrat und Thalliumnitrat auf gewisse natürliche Silicate.* Das feine Pulver wurde im Achatmörser mit verschiedenen Mengen der Nitrate gemischt und dann im Schießofen in einem zugeschmolzenen Jenaerglasrohr erhitzt. Der nach gründlichem Auslaugen mit h. W. verbleibende Rückstand wurde analysiert. *Analcim* mit der 4-fachen Silbernitratmenge 6 Stdn. erhitzt (auf 250—290°) gab einen Rückstand der Formel $AgAlSi_2O_6 \cdot H_2O$, mit Thalliumnitrat 48 Stdn. in gleicher Weise behandelt $24Tl_2O_3, 23Al_2O_3, 100SiO_2$. Im ersten Falle ist also Silberanalcim, im zweiten eine dem Leucit entsprechende Verb. entstanden. — *Leucit* mit Thalliumnitrat gab dasselbe Molekül wie Analcim, nämlich $24(TlK)_2O \cdot 27Al_2O_3 \cdot 100SiO_2 \cdot 2H_2O$. — *Thomsonit* mit Silbernitrat lieferte eine in verd. HNO_3 l., krystallinische, parallel auslöschende Verb. der Formel $18AgO \cdot 23CaO \cdot 2Na_2O \cdot 40Al_2O_3 \cdot 100SiO_2 \cdot 80H_2O$. — *Chabosit* lieferte auf Behandlung mit Silbernitrat durch HNO_3 leicht zersetzbare Prodd. im Verhältnis $19Ag_2O \cdot 1Na_2O \cdot 20Al_2O_3 \cdot 100SiO_2 \cdot 42H_2O$. Die Thalliumderivate waren nach dem Verhältnis $18Tl_2O \cdot 2CaO \cdot 1Na_2O \cdot 22Al_2O_3 \cdot 100SiO_2 \cdot 15H_2O$ zusammengesetzt. — Ein weißes, optisch zweiachsiges Thalliumpräparat mit *Stilbit* bestand aus $16Tl_2O \cdot 2CaO \cdot 1Na_2O \cdot 19Al_2O_3 \cdot 100SiO_2 \cdot 20H_2O$. — *Natrolith* u. $AgNO_3$ verbanden sich zu $24Ag_2O \cdot 8CaO \cdot 1Na_2O \cdot 31Al_2O_3 \cdot 100SiO_2 \cdot 70H_2O$, was der Formel, $R_2^{I}Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$, nahekommt. Das Thalliumderivat entsprach der Formel $R_2Al_2Si_3O_{10}$. — *Skolezit* u. Silbernitrat brachten $R_2Al_2Si_3O_{10}$ + aq. — Das Thalliumderivat von *Mesolith* besaß die Formel $R_2Al_2Si_3O_{10} \cdot H_2O$. Diese Resultate deuten darauf hin, daß sich Natrolith, Skolezit und Mesolith von der Formel $H_8Si_3O_{10}$ ableiten. — *Pektolith* gab mit Silbernitrat kein einfaches Verhältnis. — *Eläolith* u. *Ägirin* wurden von $AgNO_3$ nur wenig angegriffen. (U. St. Geological Survey Bulletin **262**. 75—90; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 385—89. 18/6. Ref. FORD.) ETZOLD.

F. W. Clarke und **G. Steiger**, *Über Californit.* Californit wird eine an zwei Punkten gefundene Abart des Vesuvians genannt (Analyse 1 und 2). Analyse 2

führt auf die empirische Formel $2H_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 7CaO \cdot 6SiO_2$ oder auf die Konstitutionsformel $Al_2Ca_7(SiO_4)_6Al(OH)(AlO_2H_2)H$ oder, wenn ein Teil des W. nicht wesentlich ist, $Al_2Ca_7(SiO_4)_6(AlOH)_2$. Durch Vergleich von 40 Analysen schließen Vff. auf die Zus. aus folgenden Molekülen, unter denen das erste u. dritte gewöhnlich vorherrschen sollen: $Al_2Ca_7(SiO_4)_6(AlOH)_2$, $Al_2Ca_7(SiO_4)_6(AlO_2H_2)_4$, $Al_2Ca_7(SiO_4)_6H_4$, $Al_2Ca_7(SiO_4)_6Ca_2$.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O
1.	35,86	18,35	1,67	0,39	0,05	5,43	33,51	4,47
2.	36,55	18,89	0,74	0,74	—	2,33	35,97	4,00

	TiO_2	CO_2	P_2O_5	F	ab O = F	Summa	D.
1.	0,10	—	0,02	—	—	99,85	—
2.	—	0,91	—	0,13	0,05	100,21	3,359

(U. St. Geol. Survey Bulletin **262**. 72—74; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 384—85. 18/6. Ref. FORD.) ETZOLD.

E. Tacconi, *Über ein Bariumaluminiumsilicat aus den Calciphyren von Candoglia im Tocetale.* Das Mineral bildet Körner und körnige Aggregate, namentlich am Kontakt zwischen dem Calciphyr u. Quarzpyroxenadern u. -knoten, ist gelblich, vor dem Lötrohr fast unschmelzbar, in der Wärme durch SS. leicht zersetzbar, hat D^{15}. 3,325 u. Härte 6. Es ist in allen anderen Mineralien eingeschlossen, zweiachsig, positiv, schwach doppelbrechend, entweder monoklin oder triklin. Nach Analyse 1 ist die Formel $Ba_3Al_3Si_3O_{31}$. Viel Ähnlichkeit hat das Mineral mit dem schwedischen *Celsian*, für den Vf. die Werte unter 2 und die Formel $BaAl_2(SiO_4)_2$ angibt, und der sich auch optisch ungefähr übereinstimmend erweist. Vf. möchte das Mineral von Candoglia deswegen *Paracelsian* nennen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	BaO	Glühverlust
1.	35,37	29,97		34,47	0,45
2.	31,90	26,81	—	39,71	1,67

(Rendiconti R. Istituto Lombardo di science e lett., Milano [2] **38**. 636—42; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 424—25. 18/6. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

A. Roccati, *Edenit aus den Seealpen.* Vf. fand den von ihm früher in Gesteinen der Gessothäler (Ztschr. f. Krystallogr. **42**. 68) beobachteten farblosen Amphibol in krystallinischem Kalk begleitet von Quarz, Plagioklas, Apatit, Glimmer, Pyrit und Ilmenit so, daß er ihn isolieren und analysieren konnte. Er bildet kleine weißliche oder gelbliche, unregelmäßige Körner oder gestreifte, vollkommen farblose Prismen. Nach der chemischen Zus. ist die Formel $6(R^{II}, R_2^{I})O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Wegen des vollkommenen Mangels an Fe ist es ein typischer Edenit, welchen Namen Vf. auf die aluminiumführenden Amphibole mit keinem oder sehr kleinen Mengen Fe reservieren möchte, während LACROIX bis 5% Fe zulassen wollte. Das vorliegende Vorkommnis enthält Fe_2O_3 nur in Spuren.

SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	$(K_2, Na_2)O$	Glühverl.	Summe
49,25	13,82	20,95	11,91	2,80	0,91	99,64

(Rivista di miner. e cristall. ital. **32**. 12—16; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 497—98. 23/7. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

A. Roccati, *Chromhaltiger Omphacit und Eisenpyrallolith vom Brocansee (Valle del Gesso di Entraque).* In Geschieben oder in kleinen Bänken, die entweder nur

aus Amphibol oder aus Amphibol und Pyroxen bestehen und den Pyroxengesteinen eingeschaltet sind, schließlich auch als Einschluß im Granit des Colle di Finestrelle, bildet der Omphacit feinkörnig struierte MM. oder solche, die aus 2—3 cm langen Krystallen bestehen. D. 2,9. Die Analyse 1 führt auf die Formel $mRSiO_3 + nR_2O_3$. Vf. hebt die Ähnlichkeit mit dem von LUEDECKE analysierten Omphacit von der Insel Syra hervor. — Der Pyroxen vom Brocansee zeigt eine merkwürdige Umwandlung in Talk, welcher faserige Struktur, hellgrüne Farbe u. weißes Pulver aufweist und reichlich Magnetit enthält. Aus Analyse 2 ergibt sich die Formel $RSiO_3$, wo R = Fe, Ca, Mg, H_2. Nach Vf. stellt das Material einen eisenhaltigen Pyrallolith dar.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	Glühverl.	Summe
1.	52,77	4,75	Sp.	0,84	10,97	13,12	14,52	1,68	0,62	99,27
2.	57,12	—	—	—	10,70	2,68	25,01	—	1,51	100,08

(Bolletino Società geol. ital. **24**. 659—66; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 499—500. 23/7. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

W. Smirnow, *Über ein krystallinisches Verwitterungsprodukt des Augits.* Im Verwitterungslehm des Basaltes vom Berg Hradischt bei Bilin liegen Pseudomorphosen nach Augit. Dieselben sind meist nicht homogen, sondern bestehen zum Teil aus dem *Anauxit* PLATTNERS u. BREITHAUPTS, den auch HAUER analysierte, und dem SCHARIZER die Formel $H_4Al_4Si_9O_{26} \cdot 2H_2O$ gibt. Vf. kommt auf die Analysenzahlen unter 1, die Formel $H_4Al_4Si_5O_{18} \cdot 2H_2O$ u. D^{19}. 2,524. Behandlung mit $MgCl_2$ führte nicht zur Verdrängung des Wasserstoffs, sondern augenscheinlich durch Lösen des Ferrosilicats zu weiterem Zerfall, es entstand $H_4Al_4Si_4O_{16} \cdot 1,5H_2O$. Der erdige Rest (*Cimolit*) neben dem Anauxit in den Augitpseudomorphosen ergab die Zahlen unter 2, die mit denen SCHARIZERS übereinstimmen u. auf die Formel $H_2Al_2Si_3O_{10} \cdot H_2O$ führen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgH	Glühverl.	Summe	Hygrosk. W.
1.	50,75	33,34	2,45	0,32	0,27	12,64	99,77	1,26
2.	56,75	28,43	3,17	0,54	0,34	10,67	99,90	2,72

(Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 338—46. 18/6. Nowo Alexandria [Rußland].) ETZOLD.

C. Viola, *Der Amphiboldiabas aus der Nurra (Sardinien).* In dem als Diabas mit Amphibol statt Pyroxen zu betrachtenden Gestein fand Vf. seinen *anomalen Apatit* in ziemlich langen und großen, fast immer zerbrochenen u. gebogenen Krystallen mit dem mittleren Brechungsexponenten 1,65, niedriger Doppelbrechung, großem Winkel der optischen Achsen (nicht kleiner als 30°). Diese Krystalle sind l. in HCl und geben mit Ammoniummolybdat den gelben Nd. — Der in Drusen u. Äderchen sitzende *Albit* nähert sich dem reinen Albit, während er nach den Auslöschungsschiefen zum Oligoklasalbit gehören müßte. Vf. berechnet aus STEINMETZ' Analyse 10 Albit, 1,3 Orthoklas und $5CaSiO_3$, von welch' letzterem er annimmt, daß es eine im Feldspat eingeschlossene Unreinheit sei.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Summe	D.
67,16	17,57	4,52	1,07	9,51	99,83	2,623

(Bolletino R. Comitato Geologico d'Italia [4] **6**. 106—20; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 496—97. 23/7. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Viktor Zailer u. Leopold Wilk, *Über den Einfluß der Pflanzenkonstituenten auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Torfes.* Von der Ansicht ausgehend, daß für jede wissenschaftliche Unters. des *Torfes* die Best. der botani-

schen Zus. von grundlegender Bedeutung ist, haben Vff. die physikalischen und chemischen Eigenschaften botanisch reiner, ganz einwandsfreier Proben von Torfen und der torfbildenden Pflanzen in unvertorftem, halb- u. ganz vertorftem Zustande studiert. Die Hauptergebnisse dieser Unterss. werden wie folgt zusammengefaßt: Die botanische Zus. des Torfes ist sehr verschieden, aber nicht so mannigfaltig als der Zahl der Torfpflanzen entsprechen würde. Die Mehrzahl dieser Pflanzen ist nur torfbewohnend; mächtigere Schichten werden in Österreich nur von Sphagnum- u. Hypnummoosen, Carexarten, Schilf, Eriophorum, Scheuchzeria, Erlen- u. Birkenholz, untergeordnet auch von Heidesträuchern und einigen Wasserpflanzen gebildet. — Die botanische Zus. beeinflußt stark die physikalischen u. chemischen Eigenschaften, die wiederum den Wert und die Eignung des Torfes zu Kultur-, Streu- u. Brennzwecken bestimmen. Von den physikalischen Eigenschaften, die bei Torfen mit sehr entfernt verwandten Konstituenten und besonders bei wenig oder nicht zersetzten deutlich verschieden sind, lassen sich am besten Kohärenz, D. und Volumengewicht, Wasserkapazität, Hygroskopizität und Absorption zahlenmäßig nachweisen; die übrigen Eigenschaften scheinen von der botanischen Zus. weniger abhängig zu sein. Für den Vergleich der Volumengewichte empfiehlt sich die Bestimmung des Gewichtes eines „Normalliters" fein gemahlener Torfsubstanz. Unzersetzte Torfe sind der Zeit u. Menge nach stärker hygroskopisch als stärker zersetzte, obwohl diese mehr von der am höchsten hygroskopischen Humussubstanz enthalten. Die Absorption von gasförmigem NH_3 hängt hauptsächlich von der Menge der freien Humussäure und verwandter Kolloide ab; das gegenüber dem der Hypneen höhere Absorptionsvermögen der Sphagneen beruht auch zum Teil auf dem höheren Gehalt an freier S.

Der Aschengehalt des Torfes ist meistens höher, als ihm nach seiner botanischen Zus. zukommen sollte. Aus der Menge und der chemischen Zus. der Asche des Torfes u. seiner Konstituenten kann mit ziemlicher Sicherheit auf eine event. Beimengung fremder Aschenbestandteile geschlossen werden. Hoch- u. Übergangsmoore enthalten meistens sehr wenig, Flachmoore fast regelmäßig viel fremde Aschenbestandteile. Für die allgemeine Charakteristik von Hoch- und Flachmooren kann daher der Aschen- u. Kalkgehalt und auch die Menge der übrigen Nährstoffe herangezogen werden, ausschlaggebend ist aber immer die botanische Zus. und die genetische B. Von den Aschenbestandteilen der Konstituenten u. Begleitpflanzen werden K- und Na-Salze fast gänzlich, P_2O_5 ziemlich stark, CaO u. Fe fast gar nicht ausgewaschen; Scheuchzeriatorf ist ungemein reich an P_2O_5, die wahrscheinlich an Fe gebunden ist. Der N-Gehalt des Torfes rührt in erster Linie von dem N-Gehalt der Pflanzen, erst in zweiter Linie von chemischen Prozessen und Chitinüberresten von Tieren her. Von letzteren spielt die NH_3-Absorption der Humusstoffe die größte Rolle. Angereichert werden im Torfe nur sehr resistente N-Verb. Bemerkenswert ist die auf freie organische S. zurückzuführende stark saure Rk. der Sphagnummoose und unzersetzten Sphagnumtorfe. Hieraus erklärt sich zum Teil ihre höhere NH_3-Absorption und der erhöhte Gehalt des Hochmoorbodens an Säure. Die Elementarzus. der organischen Torfsubstanz ist wesentlich nach der botanischen Zus. des Torfes verschieden; sie wird beeinflußt je nach der Art und Menge der einzelnen Konstituentengruppen, wie äther- und alkohollöslicher Extrakte, Humusstoffe und Humate, celluloseartige Verbb. etc. Elementaranalysen lassen nur bei Berücksichtigung der Extraktstoffe und des Zersetzungszustandes des Torfes Schlüsse auf die Anreicherung oder Abnahme von C, H u. O der Pflanzensubstanz zu. Die Differenzen im Heizwerte betragen bei den untersuchten Torfen mehr als 25%, so daß von einem annähernd gleichen Brennwerte der asche- u. wasserfreien Substanz nicht gesprochen werden kann. Die DULONGsche Formel, sowie die von Cellulose und Humussäure ausgehenden Formeln sind weder für unzersetzte, noch

besser zersetzte Torfe mit hinreichender Genauigkeit zutreffend, sondern nur die calorimetrische Unters. (Ztschr. f. Moorkultur u. Torfverwert. **1907**. 1—109. Juli. Sep. v. Vf.) MACH.

G. Kraemer, *Beitrag zur Frage der Erdölbildung.* Die Resultate der gemeinsam mit WEGER unternommenen Unterss. stimmen im großen und ganzen mit den Thesen ENGLERs (Chem.-Ztg. **30**. 324; C. **1906**. II. 1017) überein. Mit der von KRAEMER u. SPILKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1212; C. **1902**. I. 1173) vertretenen Ansicht, daß im Algenschlamm der Moore die wichtigste Brutstätte für das Material zur Erdölbildung zu erblicken sei, würde der NEUBERGsche Gedanke (S. 265 und C. **1906**. II. 1132) wohl in Einklang zu bringen sein. Der in Mooren nachweisbare N braucht keineswegs nur von tierischen Gebilden abzustammen, sondern kann auch von Pflanzeneiweiß herrühren (wie der N der Steinkohlen). Manche Erdölfraktionen, wie Wietzer, Tegernseer und einige galizische Öle enthalten nur Spuren oder gar keinen N. Das bei gewissen Anteilen des Erdöls beobachtete optische Drehungsvermögen kann weder nach der einen, noch nach der anderen Seite als Beweis für dessen Abstammung dienen. Das ergiebigste Material für die *Erdölbildung* ist nach den Verss. der Vff. das *Algenwachs* (auch *Montanwachs* genannt), ein aus freien Fettsäuren und einsäurigen Estern hochmolekularer Struktur bestehendes Gemisch, das leicht spaltbar ist in all die Stoffe, welche im Erdöl gefunden werden. In allen Erdölen, welche die Vff. untersuchten, war Wachs nachzuweisen, womit der Beweis erbracht ist, daß das Erdöl in der Regel kein Destillat, sondern ein vorzugsweise durch Druck entstandenes Spaltprod. ist.

Bei der fraktionierten Dest. von Erdölen beginnt, wenn das Thermometer auf 280—300° gestiegen ist, Zers.; über 300° ist diese von lebhafter Gasentw. (CO_2 u. CH_4, nachweisbar sind auch CO u. Wasserdampf, bei noch steigender Temperatur H_2S und ungesättigte KW-stoffe) begleitet; dann verringert sich auch die D. des Destillats merklich. Im Anfangsstadium werden vorzugsweise die Reste von wachsartigen Stoffen gespalten, bei höherer Temperatur beginnt die Spaltung hochmolekularer KW-stoffe und deren Rückbildung zu niedriger siedenden, sowie die Zers. S- (und bisweilen auch N-)haltiger Komponenten. Bei der Wachsspaltung im hohen Vakuum geht der größte Teil dieser Stoffe mit dem Solar- und Paraffinöl fast unzers. über und krystallisiert bei deren Erkalten mit dem Paraffin zusammen aus. Bei 15° krystallisieren wachsarme, bei 0° und darunter wachsreiche Paraffine (Weichparaffine) aus; in letzteren finden sich Ester vor; z. B. enthielt Weichparaffin aus Wietzer Erdöl 0,73% Ester. Weit mehr Wachs findet sich, wenn bei genügend hohem Vakuum dest. u. die Zers. möglichst verhindert worden ist, im verbleibenden asphaltartigen Rückstand; so besonders bei hannoverschen Erdölen, wie Wietzer 2,00%, Ölheimer 3,95%, Herder 3,11% Ester. Diese merkliche Menge veranlaßt den Vf., das Wachs mit dem Erdöl in Zusammenhang zu bringen, zumal auch die im hannoverschen Erdöl vorkommenden Naphthensäuren als sekundäre Prodd. des Wachses angesehen werden müssen. Vf. ist also (in Übereinstimmung mit POTONIÉ) nach wie vor der Meinung, daß als Entstehungsherd für den Rohstoff des Erdöls in erster Linie der Inhalt der Moore (Seeschlick oder nach POTONIÉ *Faulschlamm* oder *Sapropel*) anzusehen ist.

Seine Annahme ist die folgende: In tief eingeschnittenen Buchten glazialer Meere gediehen wachsbildende Algen. Wurden Teile dieser Buchten abgeschnürt, so daß Landseen entstehen konnten, so begann nach deren Ausfüllung mit Algenschlamm die Vertorfung, und nachdem diese einen tragfähigen Boden geschaffen hatte, auf ihm die Vegetation von Gewächsen höherer Ordnung. Durch deren immer wieder erneutes Einsinken in den Algenschlamm wurden *Steinkohlen*, *bzw.*

Braunkohlen, gebildet. In den von steilen Ufern eingefaßten Buchten verblieb es bei der Algenwucherung, über welcher keine tragende Torfdecke gebildet wurde. So entstand das Algenwachs, das wesentlich nur durch den bei dem weiteren Einsinken der Erdrinde entstehenden Druck und die dabei freiwerdende Wärme die Umbildung zu Erdöl erfuhr. — Über die Ursachen der verschiedenartigen Zus. der Erdöle stimmt der Vf. mit ENGLER überein. Wenn für den Rohstoff des Erdöls vorzugsweise nur das Wachs in Frage kommt, so bedarf es der These 5 von ENGLER (wonach die Fette zunächst verseift, also in Glycerin und Fettsäuren gespalten u. letztere alsdann in Erdölkohlenwasserstoffe umgewandelt werden) nicht. Das leistet das Algenwachs schon in einer Phase. Ebensowenig der These 7, der Annahme einer gewaltsamen Zers. (Druckdest.). Das Erdöl befindet sich auf primärer Lagerstätte und hat in Berührung mit den überlagernden undurchlässigen Schichten je nach der Länge des zurückgelegten Weges und der Dauer der Berührung einen Teil seines Gehaltes an hochpolymerisierten und asphaltartig gewordenen Stoffen eingebüßt. Der Asphaltgehalt ist nicht entscheidend für das geologische Zeitalter, sondern allenfalls für die Größe des Druckes und der Wärme, denen der Rohstoff unterlegen hat. Diese ist für das Maß der Umbildung, für die relativen Mengen der aus dem Rohstoff entstandenen gesättigten und ungesättigten KW-stoffe entscheidend, welch letzteren die Naphthene, gemischten Polynaphthene und anderen hochsd. Komponenten ihr Dasein verdanken. (Chem.-Ztg. **31**. 675—77. 6/7.) BLOCH.

F. Henrich, *Die Aktivität der Luft und der Quellgase.* Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 393—400. 5/7. [10/5.*] Erlangen. Vortrag auf der XIV. Hauptvers. d. Dtsch. Bunsengesellsch. in Hamburg.) SACKUR.

Analytische Chemie.

Junkers, *Das automatische Calorimeter von Professor Junkers.* Vf. hat sein Calorimeter, bei dem die von der Brennstoffflamme entwickelte Wärmemenge an einen Wasserstrom übertragen wird, dadurch verbessert, daß das Verhältnis der Gas- zur Wassermenge konstant gemacht worden ist, so daß die Temperaturdifferenz direkt ein Maß für den Heizwert liefert. Die Temperaturdifferenz des zu- und abfließenden Wassers wird mit einem Thermoelement gemessen. Das zur Spannungsmessung des Thermostromes dienende Millivoltmeter zeichnet auf einen Registrierstreifen eine fortlaufende Heizwertkurve ein. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 520. 8/6. Aachen.) POSNER.

F. Eckhardt, *Der Gerstenbonitierer, ein Apparat zur Veranschaulichung der Vollkörnigkeit und Gleichmäßigkeit der Gerste, sowie zur Messung der Korndicke.* Der App. besteht im wesentlichen aus zwei etwas schräg aufgestellten, eben geschliffenen Platten, einer Glas- und einer Metallplatte, deren unterer Abstand 2,2, deren oberer 3,4 mm beträgt. In den Zwischenraum gleitet von einem Zählbrett für 100 Körner die zu untersuchende Gerste herab und verteilt sich über die ganze Fläche, je nach ihrer Korndicke. Die in der Überschrift angegebenen Eigenschaften lassen sich ohne weiteres erkennen u. zahlenmäßig festlegen. Der App. wird vom Mechaniker KOLLMANN, München, Hofstatt 3, ausgeführt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **30**. 412—16. 2/8. München. Betriebslab. der Pschorrbrauerei.) MEISENHEIMER.

Endre v. Kazay, *Die Bestimmung des Brechungsexponenten verschiedener Flüssigkeiten.* Vf. bespricht einige Methoden und App. zur *Best. des Brechungs-*

index u. beschreibt eine von ihm erdachte einfache Vorrichtung, die seiner Ansicht nach dazu geeignet ist, der Best. dieser Konstante namentlich im Apothekenlaboratorium mehr Eingang zu verschaffen. Er hat seinen App. aus folgender Überlegung heraus konstruiert: Eine optische Linse ist als eine Kombination zweier mit ihrer Grundfläche aufeinander gelegter Prismen anzusehen, deren Brechung ebenso vom Stoffe der Linse abhängig ist, wie beim Prisma; also gilt für sie die Gleichung $n = 1 + r/p$, worin n den Brechungsexponenten des Stoffes der Linse, r den Krümmungsradius und p die Brennweite der Linse bedeutet. Füllt man ein gleichmäßig gekrümmtes Uhrglas mit einer Fl. u. bedeckt es dann mit einer Glasplatte, so erhält man eine plankonvexe Linse, deren Brechungsexponent bestimmbar ist, wenn man die Größen r und p ermittelt. Der dazu vom Vf. konstruierte App. besteht aus einem von einer Glasplatte gebildeten Tischchen, das zwei kreisförmige kleine Öffnungen enthält und unterseits schwarz lackiert ist; setzt man mittels eines runden Ausschnittes über diese Öffnungen ein mit einer Fl. gefülltes Uhrglas und belichtet dies mit Hilfe eines unter dem Tischchen angebrachten Spiegels, so läßt sich auf einer mattgeschliffenen Glasplatte, die auf einem senkrecht zum Tischchen befestigten, mit Einteilung versehenen Stativ verschiebbar angebracht ist, erkennen, in welcher Entfernung vom Tischchen die durch die Öffnungen der Glasplatte hindurchgehenden Lichtstrahlen (im Brennpunkte) zusammentreffen. Ist der Brechungsexponent der betr. Fl. bekannt, so läßt sich aus ihm und der Brennweite des gefüllten Uhrglases nach der Gleichung $r = (n - 1)\,p$ der Krümmungsradius der Linse berechnen. Der Genauigkeit halber empfiehlt Vf., den Wert r aus mehreren Fll. von bekanntem Brechungsindex zu berechnen u. ihn durch eine Exponentialkurve für jede Brennweite brauchbar zu machen.

Der Abhandlung ist eine Tabelle mit den nach diesem Verf. bestimmten Brechungsexponenten einiger vielgebrauchter äth. Öle beigegeben. (Pharm. Post **40.** 507—9. 14/7. Ó-Gyalla.) HELLE.

P. Nawiasky und **S. Korschun**, *Über die Bestimmung der Härte des Wassers.* Die Best. der MgO im Wasser neben dem CaO ist für die Beurteilung des V. von Verschmutzungen im Grundwasser oder Flußwasser, das Abgänge von Fabriken empfängt, nicht unwichtig. Der Grund für die Nichtbeachtung der MgO liegt in der Schwierigkeit der bisherigen Methoden, die eine gewichtsanalytische Best. nicht haben umgehen lassen. Zur *Best. der gesamten und transitorischen Härte* eignet sich das Verf. nach PFEIFER (Ztschr. f. angew. Ch. **15.** 193; C. **1902.** I. 895). Die *Magnesia* läßt sich nach MOHR aus der Gesamthärte u. dem CaO-Gehalt berechnen oder nach PFEIFER aus dem neutralisierten W. durch Kalkwasser ausfällen u. im Filtrat aus dem Kalkverluste ermitteln Vff. haben weniger genaue, aber für praktische Zwecke ausreichende Werte erhalten, wenn sie so verfuhren, daß bei Ggw. eines Überschusses von Natronlauge und Na_2CO_3 die Mg-Salze als $Mg(OH)_2$ u. die CaO-Salze als $CaCO_3$ gefällt wurden, wobei eine äquivalente Menge NaOH oder Na_2CO_3 verschwindet. Bestimmt man vor dem Zusatze und nach der Fällung den Gehalt des Alkaligemisches an NaOH, so zeigt der Verlust an letzterem die Menge der vorhandenen MgO an. Dabei ist die atmosphärische CO_2 möglichst fernzuhalten. 100 ccm W. werden nach PFEIFERS Vorschrift neutralisiert, sodann noch h. in einen 200 ccm-Meßkolben übergeführt, mit einem Überschuß des Alkaligemisches versetzt, dessen Gehalt an NaOH vorher durch Titrieren unter Zusatz von Phenolphthalein und Methylorange festgestellt ist, u. nach kurzem Stehen wird mit CO_2-freiem dest. W. auf 200 ccm aufgefüllt. Man filtriert durch ein schnellaufendes Filter 100 ccm ab und bestimmt den Gehalt an NaOH u. Na_2CO_3 im Filtrate. Der Verlust an NaOH $\times$ 2,8 entspricht dem Werte der MgO in deutschen Härtegraden, in gleicher Weise der Verlust an Na_2CO_3 dem Gehalte an CaO. Genauer ist die Modifikation

von MONHAUPT (Chem.-Ztg. **27**. 501; C. **1903**. II. 144). Die Rotfärbung des Phenolphthaleins bei der Titerstellung des Alkaligemisches verschwindet nur allmählich, u. der Umschlag ist schwer erkennbar. Es empfiehlt sich deshalb, das Alkaligemisch jedesmal in 30 ccm einer 10%igen $BaCl_2$-Lsg., der einige Tropfen Phenolphthalein zugesetzt sind, einfließen zu lassen und den Gehalt an NaOH durch schnelles Titrieren mit $^1/_{10}$-n. HCl zu bestimmen. (Arch. f. Hyg. **61**. 348—54. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

S. Korschun, *Über die Bestimmung des Sauerstoffes im Wasser nebst einigen Beobachtungen über Sauerstoffzehrung.* Vf. hat mit dem SPITTAschen Verf. der Sauerstoffzehrung (Arch. f. Hyg. **38**. 160. 235; C. **1900**. II. 1160.) Unterss. des Isarwassers ausgeführt und dabei die Verff. zur *Sauerstoffbest. nach Ramsay und Hornfray* (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 1071) und nach MÜLLER (*Tenaxapparat*, Forschungsber. biolog. Stat. PLÖN, **10**. 1903) mit derjenigen von WINKLER verglichen. Das Verf. von RAMSAY fußt darauf, daß das farblose Cu_2Cl_2 bei Zutritt von O sich in $CuCl_2$ umwandelt, und daß dieses bei Ggw. von NH_3 das W. blaufärbt. In einem kleinen Kasten befinden sich 6 zugeschmolzene Glasröhren von gleicher Höhe und Weite, die mit Lsgg. von $CuCl_2$ in NH_3 von verschiedener Konzentration als Vergleichsfll. gefüllt sind. Das erste Gläschen entspricht 1 ccm O im l. W., das zweite 2 ccm und so fort. In ein gleich großes Reagensglas, das mit geschliffenem Glasstöpsel geschlossen werden kann, wird eine 1—2 cm hohe Paraffinschicht gebracht u. darauf mit einer Pipette, deren Ende ins Öl versenkt wird, so viel von dem zu untersuchenden W. hineingebracht, bis die untere Fläche der Paraffinschicht in gleicher Höhe mit dem Halse des Reagensglases steht. Es werden dann unter die Ölschicht 2—3 Tropfen einer Cu_2Cl_2-Lsg. in HCl in das W. unter Luftabschluß, darauf NH_3 eingeführt. Die Farbenintensität wird mit den obigen Lsgg. verglichen. Nach Vf. ist die Cu_2Cl_2-Lsg. nicht haltbar, die Skala des RAMSAYschen App. eine unzureichende, sie geht nur bis 6 ccm O in l. W., u. die Testlsgg. müssen öfter erneuert werden. — Mit dem Tenaxapp., der auf volumetrischem Prinzip beruht, hat Vf. keine befriedigenden Resultate erhalten. Bei diesem Vf. werden aus 100 ccm W. die Gase event. nach Zusatz von NaOH durch Kochen ausgetrieben u. in einem Meßzylinder über Öl aufgefangen. Sie gelangen nach Feststellung ihres Vol. in ein V-förmiges Rohr, in dem sich Cu-NH_3-Lsg. befindet. Hier wird der O absorbiert. Der zurückbleibende N wird in das Meßrohr zurückgeführt und gemessen. Die im W. vorhandene freie CO_2 soll durch den Zusatz von NaHO gebunden werden, wodurch auch Fehler entstehen können.

Was das Isarwasser anlangt, so wurde dasselbe vor Eintritt in München etwas reicher an O als unterhalb der Stadt gefunden; das O-Defizit in der Isar ist im Vergleich zu den bei anderen Flüssen erhobenen Befunden klein. Die O-Zehrung im Isarwasser bei Freising ist viel größer als bei Thalkirchen, wie es nach dem höheren Keimgehalte zu erwarten war.

Die Best. der O-Zehrung im W. ist ein sehr viel empfindlicherer Maßstab zum Bemessen des Verunreinigungsgrades des Flusses durch organische Stoffe, als die Best. des augenblicklichen O-Gehaltes. (Arch. f. Hyg. **61**. 324—35. München. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Korn u. Kammann, *Der Hamburger Test auf Fäulnisfähigkeit.* Vff. haben eine Methode ausgearbeitet, durch welche es möglich sein soll, festzustellen, ob ein nach einem Reinigungsverf. gereinigtes Abwasser noch fäulnisfähig ist oder nicht. Sie nennen das Verf. den „Hamburger Test auf Fäulnisfähigkeit.“ Dasselbe beruht darauf, die kleinsten Mengen organischen Schwefels in dem Abwasser nachzuweisen. Man versetzt etwa 100 ccm eines zu untersuchenden W. mit annähernd

30 ccm Barytwasser (1,5%) u. 5 ccm Chlorbariumlsg. (1 : 9) u. erwärmt das Gemisch so lange auf etwa 50°, bis sich ein flockiger Nd. bildet, worüber eine klare Fl. steht. In der Fl. darf durch weiteren Zusatz von $BaCl_2$ keine Fällung mehr auftreten. Nunmehr wird nochmals Barytlsg. zugefügt und dieses so oft wiederholt, bis die über dem Bariumniederschlag stehende Fl. bei weiterem Zusatz eines Tropfens Chlorbariumlsg. klar bleibt. Es wird filtriert, das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in wenig w. W. gel., und diese Lsg. wieder filtriert. Das vollständig sulfatfrei gemachte Filtrat wird eingedampft, gut getrocknet, der Rückstand in ein kleines Reagensgläschen quantitativ übergeführt, wo es mit einem erbsengroßen, mit Ä. gewaschenen Stückchen met. Kalium erhitzt wird. Das noch h. Gläschen taucht man in dest. W. ein, wo es zerspringt und seinen Inhalt abgibt. Das Filtrat dieser Lsg., die bei Ggw. von organischen Schwefelverbb. in Abwasser Kaliumsulfide enthalten muß, wird mit $^1/_{50}$ seines Vol. rauchender HCl, p-Amidodimethylanilin und dann mit 5%iger Fe_2Cl_6-Lsg. versetzt. Tritt jetzt eine Blaufärbung ein, so enthielt das zu untersuchende W. organischen Schwefel und war fäulnisfähig.

Verss., dieses Verf. für kolorimetrische Schwefelbest. zu verwenden, sind im Gange. Die Rk. gilt zunächst nur für normal zusammengesetzte städtische Abwässer, bezw. für solche, die damit vergleichbar sind. (Gesundh. Ingenieur **30**. Nr. 11. Hamburg. Hyg. Inst. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Jerome Alexander, *Die Bestimmung von schwefliger Säure in Gelatine.* Nach der offiziellen Methode (U. S. Dep. of Agr. Bur. of Chem. Bulletin Nr. 65) wird zur *Best. von schwefliger Säure* die Substanz mit verd. Phosphorsäure im CO_2-Strome dest., das Destillat in n. Jodlsg. aufgefangen und der Überschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. Da in manchen Fällen die Reduktion des Jods durch andere Substanzen, als SO_2 hervorgerufen wird, so wird meist das Jod durch Kochen entfernt und die entstandene Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt. Vf. weist darauf hin, daß in vollkommen einwandfreier *Gelatine* von verschiedenen Analytikern in derselben Probe SO_2 in beträchtlich wechselnder Menge (0,0003, 0,012 und 0,04%, gravimetrisch bestimmt) ermittelt worden ist. Die gefundene Schwefelsäure stammt wahrscheinlich von mitgerissenem organ. S, dessen Menge von der Stärke und Dauer des Erhitzens u. der Konzentration des Destillates abhängig zu sein scheint. Es sind Verss. im Gange, um die wahrscheinliche Größe des Fehlers und dessen Ursache festzustellen. Dem entspricht, daß MENTZEL (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **11**. 320; C. **1906**. I. 1459) im Hackfleisch einen scheinbaren Gehalt an SO_2 von 0,0014—0,0021% festgestellt hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 783—85. Mai. Lab. of National Glue and Gelatine Works.) ALEXANDER.

Ivar Hoel, *Prüfung von Kontaktschwefelsäure.* Die Schwierigkeit, Anhydrid enthaltende Schwefelsäure für die Titration mit W. zu verd., wird auf die folgende Weise überwunden: Die S. wird in einem kleinen, engen Wägegläschen abgewogen und das Gläschen umgekehrt mit der linken Hand in eine Porzellanschale gehalten, die genug W. enthält, um den Stopfen zu bedecken, während das Glas geöffnet wird. Der Stopfen wird dann allmählich unter W. mit Hilfe einer gläsernen Pincette entfernt u. Glas, Stopfen u. Pincette mit dest. W. abgespült. Das Verd. der S. läßt sich so in sehr kurzer Zeit ohne Spritzen ausführen. Eine gläserne Pincette stellt man sich in einfacher Weise aus 2 Stücken Glasrohr her, die auf der einen Seite geschlossen und mit Siegellack gefüllt werden. Man erwärmt dann ein U-förmig eng gebogenes Stück Stahldraht und führt die beiden Schenkel möglichst tief in den Lack ein, um eine genügende Festigkeit zu erzielen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 785—86. Mai. [18/2.] Grasselli, N. J.) ALEXANDER.

R. Adan, *Über die Bestimmung der Nitrate nach der Methode von Busch.* Die Best. der HNO_3 mit Hilfe von *Nitron* (Busch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4055 C. **1906**. I. 470) eignet sich auch zur Unters. von Trinkwasser. Durch anhaltendes Auswaschen des Nd. werden bis zu 2,23% zu niedrige Werte gefunden. Die Ggw. von HNO_2 wirkt störend, da das Nitronnitrit zum Teil mit niederfällt. (Bull. Soc. Chim. Belgique **21**. 229—33. Juni. [24/4.*].) Meisenheimer.

Paul Wagner, R. Kunze u. W. Simmermacher, *Die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.* Nach Darlegung der zurzeit geltenden Vorschriften werden die Vorzüge und Nachteile der bei der Ausfällung der P_2O_5 aus dem citronensauren Auszug in Betracht kommenden Methoden, ihre Fehlerquellen u. die bei ihnen einzuhaltenden Vorsichtsmaßregeln beleuchtet. Sehr ausgedehnte vergleichende Unterss., deren Einzelheiten hier nicht wiedergegeben werden können, haben zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Die P_2O_5 im citronensauren Auszug läßt sich mit vollkommener Schärfe und bei Einhaltung der angegebenen Vorsichtsmaßregeln mit vollkommener Übereinstimmung nach einer der 5 Methoden: a) Verbandsmethode mit SiO_2-Abscheidung durch Eindampfen mit HCl, b) Darmstädter Methode mit SiO_2-Abscheidung durch Erhitzen mit Citratmagnesiamischung, c) Methode von Naumann, d) Molybdänmethode und e) Verf. von v. Lorenz bestimmen. — 2. Die direkte Fällung liefert nur dann Werte, die sich mit denen der genannten Verff. genau decken, wenn die Thomasmehlauszüge bei der Kellnerschen Vorprüfung keine oder nur äußerst geringe Rk. geben. — 3. In der Ausführung erfordert die Molybdänmethode die weitaus größte Vorsicht, dann folgen absteigend die Methoden unter a), c), e) und b). Das Verf. von von Lorenz liefert zwar genaue Werte, ist aber umständlich und wegen der HNO_3-Dämpfe nicht angenehm, auch muß der leicht feucht werdende Nd. mit Vorsicht gewogen werden. — 4. Wenn auch die Verbandsbest., nach welcher die direkte Fällung nur bei Thomasmehlauszügen, welche die Kellnersche Rk. nicht geben, erlaubt ist, in der Regel zu keinen Differenzen Anlaß geben wird, so dürfte doch die SiO_2-Abscheidung nach der Darmstädter Methode vorzuziehen sein, da diese Methode auch in vielbeschäftigten Laboratorien durchführbar ist u. in allen Fällen unbedingte Sicherheit gibt, daß ein vollkommen zuverlässiges u. genaues Ergebnis erzielt wird. (Landw. Vers.-Stat. **66**. 257—84. 8/6. Darmstadt. Landw. Vers.-Stat.) Mach.

Guido Goldschmiedt, *Über den Nachweis von Arsen in Glycerin nach der Vorschrift der Ph. A. VIII und der Ph. G. IV.* Die österreichische und deutsche Pharmakopöe schreiben die Prüfung pharmazeutischer Präparate auf As mittels der Bettendorffschen Rk. vor. Die äußersten Werte, die für die Empfindlichkeit dieser Rk. von verschiedenen Vff. angegeben werden, verhalten sich wie 1 : 100, ein Umstand, der nicht allein auf die subjektive Auffassung von Farbentönen, sondern auch, und zwar in höherem Maße auf die verschiedene Herst. u. Anwendung des Reagenses zurückzuführen ist.

Vf. hat sich deshalb zu seinen Verss. einer $SnCl_2$-Lsg. bedient, die genau nach den miteinander übereinstimmenden Vorschriften der beiden Pharmakopöen hergestellt worden war. Als As-Lsg. diente eine solche von 1 g As_2O_3 in 100 ccm As-freier, konz. HCl; 1 ccm derselben entsprach 32—33 Tropfen, 1 Tropfen also rund 0,3 mg As. Diese Lsg. wurde mit konz. HCl im Verhältnis 1 : 10 verdünnt, und die so erhaltene Lsg. nochmals im gleichen Verhältnisse. Es wurden also 3 Lsgg. erhalten, von denen je 1 Tropfen 0,3, 0,03 u. 0,003 mg As entsprach. Vf. hat zunächst die Empfindlichkeit der Rk. in salzsaurer Lsg. genau nach Vorschrift, also 1 ccm der zu prüfenden Fl. auf 3 ccm des Reagenses, festgestellt u. gefunden, daß noch 0,006 mg As_2O_3 sicher nachweisbar sind, entsprechend einem Gehalte von

6,0 mg As_2O_3 in 1 l. Dieses Ergebnis ist auf Glycerin nicht übertragbar, da Vf. eine ungünstige Beeinflussung der Rk. durch Glycerin nachweisen konnte. Wurden nämlich zu 1 ccm Glycerin, unter Anwendung der oben erwähnten As-Lsgg., wechselnde Mengen As_2O_3 hinzugefügt u. dann nach Vorschrift 3 ccm $SnCl_2$-Lsg., so ließen sich nur noch 0,02 mg As_2O_3, entsprechend 20 mg in 1 l Glycerin sicher nachweisen.

Eine Erklärung für diese Herabsetzung der Empfindlichkeit der Rk. findet Vf. in der Esterbildung zwischen As_2O_3 und Glycerin, die durch die hohe HCl-Konzentration des Reagenses noch befördert werden dürfte. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **45**. 375—77. 29/6. Prag. Lab. der K. K. deutschen Univ.) RÜHLE.

Alfred C. Chapman, *Die Bestimmung kleiner Arsenmengen. Insensitives Zink.* (Vgl. CHAPMAN, LAW, Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 67; C. **1907**. I. 667.) In Erwiderung der Kritik von THOMSON (Chem. News **94**. 156; C. **1906**. II. 1583) führt Vf. aus. daß neuere Verss. gezeigt haben, daß die Supertension des Cadmiums gleich der des Bleies, also höher als die des Zinks ist, während die des Eisens in Legierung mit Zink wesentlich niedriger ist. Der Erfolg der Aktivierung hängt von der vollständigen Umkleidung des Zn durch Cd ab. Die besten Resultate scheint man zu erhalten, wenn man 4 g Cadmiumsulfat zu 10—15 g Zn in das Entwicklungsgefäß gibt. (The Analyst **32**. 247—48. Juli. [1/5.*].) FRANZ.

Alfred C. Chapman u. H. D. Law, *Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs. III. Die Reduktion von Molybdänsäure und Vanadinsäure.* (Vergl. vorst. Ref. und ferner GLASSMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 600; C. **1905**. I. 771) MoO_3 wird in schwefelsaurer und salzsaurer Lsg. durch Mg oder Zn zu Mo_2O_3 reduziert; ebenso wirkt Zn mit Ni, Ag, Cd oder Pt überzogen. Es bestehen aber große Geschwindigkeitsdifferenzen: mit Pt überzogenes Zn wirkt langsamer als Zn allein, während mit Cd überzogenes Zn am schnellsten wirkt. Der von ROSCOE (Journ. Chem. Soc. London **31**. 322) beobachtete Unterschied zwischen der reduzierenden Wrkg. des Zn u. der des Mg auf V_2O_5 bestätigt sich. Etwas schneller als Zn allein reduziert mit Cd überzogenes Zn V_2O_5 zu V_2O_2; aber auch Pt-Cd reduziert über V_2O_3, der Grenze der Wrkg. des Mg_X, hinaus, wenngleich viel langsamer als Cd - Zn. Verss. mit Pt - Zn - Legierungen geben schwankende Resultate, woraus zu schließen ist, daß die Herst. einer homogenen Legierung aus den beiden Metallen schwierig ist. Eisenhaltiges Zn zeigt auch bei diesen Versuchen eine verminderte Wrkg. Die Elektrolyse von Ammoniumvanadat führt bei Anwendung von Zn-, Zn-, Cd- oder Pb-Kathoden fast bis zu V_2O_2, während die Reduktion mit einer platinierten Pt-Kathode bei V_2O_3 stehen bleibt. (The Analyst **32**. 250—54. Juli. [5/6.*].) FRANZ.

Alvin J. Cox, *Über die Analyse lignitischer und subbituminöser Kohlen.* Vf. hat vor kurzem (Amer. Journ. Science, SILLIMAN **1906**. I. 890; C. **1907**. I. 1598) darauf hingewiesen, daß die offiziellen Methoden (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1116; C. **1900**. I. 371) zwar bei verkokbaren Kohlen, dagegen nicht bei den unverkokbaren Kohlen befriedigende Resultate geben. Dies gilt besonders für die *Best. der flüchtigen verbrennbaren Substanz.* Bei der Analyse von Philippinen-Kohlen, die zu den sogenannten schwarzen Ligniten oder den subbituminösen Kohlen gehören, hat sich gezeigt, daß, entgegen den Annahmen des Komitees, bei 7 Minuten langem Erhitzen über der vollen Bunsenflamme erhebliche, zuweilen mehrere Prozente übersteigende mechanische Verluste entstehen können. Ähnliche Beobachtungen hat SOMERMEIER (Journ. Amer. Chem. Soc. **28**. 1002; C. **1906**. II. 980) bei der Analyse von Kohlen aus dem Westen der V. St. gemacht. Vf. empfiehlt des-

halb für die Analyse nicht verkokbarer Kohlen an Stelle der offiziellen die folgende Abrauchmethode:

Die Probe wird in einem Platintiegel von 20 ccm Fassungsvermögen durch Fächeln mit der Flamme so erhitzt, daß eine gerade sichtbare Menge Rauch am Rand des Deckels entweicht, der sich nicht entzünden darf. Während der Operation darf der Tiegel sich nicht abkühlen, weil sonst durch eindringende Luft ein Teil des fixen Kohlenstoffs oxydiert wird. Die größte Schwierigkeit bereitet das Abrauchen in dem Stadium, wo die KW.-stoffe praktisch vollkommen ausgetrieben sind, und nur noch Wasserstoff entweicht. Da dann kein Rauch mehr sichtbar ist, ist es schwierig, das Gas langsam und gleichmäßig auszutreiben, ohne daß es sich entzündet. Tritt Entzündung ein, so kann man an der Funkenbildung den Verlust an fixem Kohlenstoff beobachten. Bei den Verss. des Vf. erforderte das Abrauchen gewöhnlich 7—9 Minuten, in einem Falle sogar 16 Minuten. Die Übung und das Auge des Analytikers bieten die einzige Kontrolle für die sachgemäße Ausführung. Nach dem Abrauchen wird der Tiegel 7 Minuten lang über der vollen Bunsenflamme erhitzt. Nach Verss. des Vfs. würde ein 4 Minuten langes Erhitzen auch bei der offiziellen Methode genügen.

An der Hand von Beispielen erörtert Vf. sodann den Einfluß, den die Best. der fl. Substanz durch Abrauchen auf die Resultate der Best. von fixem Kohlenstoff u. Asche ausübt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 775—83. Mai [Jan.]. Manilla, P. I.)

ALEXANDER.

Philip E. Browning u. **W. A. Drushel**, *Über das Arsenatverfahren für die Trennung des Magnesiums und der Alkalien.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 141—45. — C. **1907**. I. 1466.) MEUSSER.

R. J. Meyer und **A. Schweitzer**, *Die titrimetrische Bestimmung und die Abscheidung des Cers mit Kaliumpermanganat.* Die Abscheidung des *Cers* mit $KMnO_4$ bei Ggw. von Basen wie Na_2CO_3, NaOH, ZnO, MgO wird zweckmäßig in der Weise angewendet, daß man zunächst wenigstens annähernd den Gehalt an Ce feststellt. Hierzu könnte die Titration mit $KMnO_4$ dienen, wenn nachgewiesen würde, daß sie richtige Resultate liefert. Die Vff. haben gefunden, daß dies der Fall ist, wenn man ZnO oder MgO in $KMnO_4$-Lsg. aufschwemmt und dann mit Cer-Lsg. bis zur Endfärbung titriert. Auf diese Weise wird die Autooxydation des dreiwertigen Ce ausgeschaltet. ZnO liefert nur in der Wärme gute Resultate. Das geglühte Oxyd wird mit W. milchig verrieben, im Erlenmeyerkolben auf 60—70° erhitzt und mit einem gemessenen Volumen einer $^1/_{10}$—$^1/_{20}$-n. $KMnO_4$-Lsg. vermischt. Zu dieser läßt man die neutralisierte Cer-Lsg. aus einer Bürette so lange fließen, bis die überstehende Fl. gerade farblos ist. Die Resultate für den Cer-Gehalt fallen bei Anwesenheit anderer Erden stets etwas zu hoch aus. Der Einfluß eines Th-Zusatzes ist gering, der eines Zusatzes von Al_2O_3, das einer Superoxydbildung nicht fähig ist, nicht vorhanden.

Die Abscheidung des Cers mit $KMnO_4$ bewirkt man, je nachdem man das Cer aus einem Gemenge möglichst vollständig oder möglichst rein abscheiden will, in verschiedener Weise. In beiden Fällen bestimmt man das Verhältnis $3CeO_2 : KMnO_4$ durch Titration wie oben und löst dann für den ersteren auf 1 g CeO_2 0,31 $KMnO_4$, 2,8 g Na_2CO_3 (5 Mol.) erhitzt auf 60—70°, bewegt die Lsg. dauernd u. läßt alkal. Permanganat langsam zutropfen. Das Cerdioxydhydrat fällt mit $Mn(OH)_4$ als gelber, gut absaugbarer, eventuell mit Didym verunreinigter Nd. Für den zweiten Fall nimmt man auf 1 g CeO_2 u. 0,31 g $KMnO_4$ höchstens 1,66 g $Na_2CO_3 + 10H_2O$ (3 Mol.) Die Abscheidung muß bei Anwendung von Na_2CO_3 in der Weise vorgenommen werden, daß die alkal. Permanganat-Lsg. zur Ce-Lsg. gefügt wird. Will man ohne Titration arbeiten, so läßt man im ersteren

Falle eine Lsg. von 1 Teil $KMnO_4$, 9 Tln. $Na_2CO_3 + 10H_2O$ zu der neutralisierten Lsg. der Erden fließen, bis die über dem Nd. stehende Fl. bleibend rot gefärbt ist. Zur Herst. eines möglichst reinen Ce bedient man sich einer Lsg. von 1 Teil $KMnO_4$ u. 5 Tln. $Na_2CO_3 + 10H_2O$. Den Endpunkt erkennt man etwas unsicher daran, daß die Färbung plötzlich intensiver wird.

Zur Reindarstellung des gefällten Ce behandelt man den Nd. in konz. HCl unter Zusatz von etwas H_2O_2 in der Hitze und fällt dann das Ce aus der stark verd. Lsg. durch Oxalsäure. Das Oxalat wird dann mit NaOH und H_2O_2 gekocht, der Nd. ausgewaschen, in konz. HNO_3 gel. und in bekannter Weise in Ceriammoniumnitrat übergeführt, dessen erste Kristallisation schon ein Oxyd von der charakteristischen blaßgelben Färbung ergab.

Die von Ce in obiger Weise getrennten Erden ergaben ein braunes Oxydgemisch, das aber noch ca. 0,17 % CeO_2 enthielt und davon durch Wiederholung der Methode befreit werden konnte. Eine braune Farbe der Didymoxyde dürfte übrigens kein sicheres Zeichen für die Ggw. von Ce bilden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 104—20. 28/5. [20/3.] Berlin N. Wissenschaftl. chem. Lab.) MEUSSER.

V. Farsöe, *Über die jodometrische Bestimmung von Chromsäure, Chlorsäure, Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd.* Vf. verwendet an Stelle der von BUNSEN angegebenen Salzsäure zur Wertbest. in *Braunstein* etc. ein Gemisch von 1—2 g KBr, 20 ccm konz. H_2SO_4 und 80 ccm W. in einem besonderen *Apparat* (Fig. 22.); durch denselben wird während der Dest. mittels eines in den Hals des Scheidetrichters eingepaßten Rohres CO_2 geleitet. Das frei gemachte Brom wird in KJ-Lsg. aufgefangen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Die Dauer der Dest. beträgt 15—20 Min.

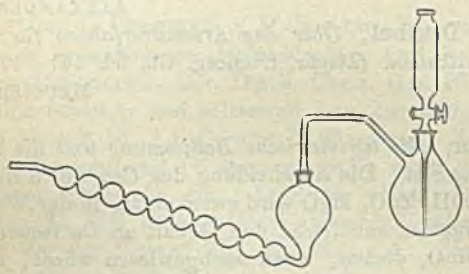


Fig. 22.

Die angewendete Konzentration der H_2SO_4 wirkt auf das KBr nicht zersetzend ein. Die Methode ergab sehr gute Resultate. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 308—10. Mai. [Aug. 1906.] Kopenhagen. Lab. der polytechn. Lehranstalt.) DITTRICH.

Korte, *Zur Kobalt- und Nickelbestimmung.* Das Verf. von GROSSMANN und SCHÜCK der Fällung, bezw. Trennung des Ni mittels Dicyandiamidinsalzen (S. 183) scheint sehr geeignet für die Erkennung von Spuren von Ni in Lsg. und für die Trennung des Ni von größeren Mengen Co. Technisch wertvoll wäre diese Fällung zur Trennung von *Zink* (z. B. in Legierungen wie Neusilber, Argentan etc.), wenn das im Filtrat enthaltene Zink nicht erst wieder ausgefällt und filtriert werden müßte, sondern direkt nach dem Ansäuern mit Ferrocyankalium titriert werden könnte. Von Wichtigkeit sind dabei auch der Preis und die Haltbarkeit des Dicyandiamidinsalzes. (Chem.-Ztg. 31. 643. 26/6. [10/6.] Altena i. W.) BLOCH.

H. Grossmann und B. Schück, *Zur Kobalt- und Nickelbestimmung.* (Vgl. das vorstehende Ref.) In der Tat läßt sich bei der *Trennung von Nickel und Zink mittels Dicyandiamidinsalzen* das Zn im Filtrat des Nd. direkt nach dem Ansäuern titrieren, ohne daß es zuerst gefällt und filtriert werden muß. Die Vff. fügen nach Konzentration des Filtrats und Neutralisation mit HCl 10 ccm konz. Weinsäurelsg. (in 100 ccm 20 g $C_4H_6O_6$) und einige Tropfen $FeCl_3$-Lsg. zu; auf vorsichtigen

Zusatz von NH_3 verschwindet die anfangs intensive Gelbfärbung der Fl. plötzlich, doch ist ein größerer Überschuß von NH_3 zu vermeiden. Die Vff. titrieren dann mit $^1/_{20}$-n. Ferrocyankaliumlsg. und stellen den Endpunkt der Titration durch Tüpfelprobe fest. — Die Haltbarkeit des Reagenses ist in fester Form eine unbegrenzte. (Chem.-Ztg. **31**. 643. 26/6. [19/6.] Berlin.) BLOCH.

Lily G. Kollok u. **Edgar F. Smith**, *Der Einfluß von Schwefelsäure auf die Abscheidung von Metallen bei Anwendung einer Quecksilberkathode und einer rotierenden Anode.* Beobachtungen, die im Verlauf einer Unters. über die Fällung von Metallen mit Hilfe einer Quecksilberkathode und einer rotierenden Anode gemacht wurden, veranlaßten die Vff., durch besondere Verss. den Einfluß wechselnder Mengen Schwefelsäure auf die elektrolytische Zers. gewisser Metallsulfate zu studieren. Es wurden untersucht: Zn, Cu, Cd, Fe, Co und Ni. Die Resultate sind graphisch dargestellt und können deshalb nicht im Auszug wiedergegeben werden, doch sei erwähnt, daß die Erhöhung des Säurezusatzes in allen Fällen die Abscheidung des Metalls mehr oder weniger stark verlangsamt.

Vff. berichten dann noch über Verss. zur Trennung von Metallen mit Hilfe der Quecksilberkathode. In 20 Minuten wurde *Cadmium vom Aluminium* bei Ggw. einiger Tropfen konz. H_2SO_4 durch einen Strom von 3 A. u. 7 V. vollkommen getrennt. Das Gesamtvolumen der Lsg. betrug 10 ccm. Die Metalle waren als Sulfate zugegen, und zwar betrug der Cd-Gehalt 0,25 g, der Al-Gehalt 0,1 g. Unter denselben Bedingungen konnte *Cadmium von Magnesium* getrennt werden. Zeitdauer 25 Minuten. Die Trennung von *Cadmium und Chrom* konnte unter sonst gleichen Bedingungen bei Ggw. von 3 ccm konz. H_2SO_4 in 25 Minuten bewirkt werden. Die Trennung von *Kupfer und Aluminium* erfolgt bei Ggw. von 0,5 ccm H_2SO_4 innerhalb 10 Minuten bei 1 A. Stromstärke und 4 V. Spannung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 797—806. Juni. Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON Lab. of Chem.) ALEXANDER.

Edgar T. Wherry und **Edgar F. Smith**, *Die Anwendung einer rotierenden Anode bei der elektrolytischen Fällung von Uran und Molybdän.* I. *Uran.* Uran wird bei Anwendung einer rotierenden Anode unter folgenden Bedingungen quantitativ gefällt: U_3O_8 0,2613 g, Essigsäure 0,25 ccm, Natriumacetat 4,5 g, Stromstärke 4 A., Spannung 12 V., Temperatur 50°, Zeitdauer 30 Minuten. Die Fällung erfolgt ebenso gut und ebenso schnell bei Anwendung von Ammoniumcarbonat (2 g) als Elektrolyten. Wegen sonstiger Einzelheiten wird auf SMITH „Electrochemical Analysis", S. 94, verwiesen.

II. *Molybdän.* Aus angesäuerter Molybdatlsg. wird das hydratisierte Sesquioxyd in gut haftender Form an der Kathode niedergeschlagen. Die Methode eignet sich nicht nur für die Best. des Molybdäns, sondern bildet auch ein sehr geeignetes Mittel zur Trennung des Molybdäns von den Alkalimetallen. Bedingungen: MoO_3 0,1200 g, verd. H_2SO_4 (1 : 10) 2 ccm, Kaliumsulfat 1 g, Stromstärke 5 Ampère, Spannung 16 Volt, Zeitdauer 25 Minuten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 806—8. Juni. Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON Lab. of Chem.) ALEXANDER.

Julius Fleischer u. **Heinrich Frank**, *Eine Methode zur schnellen Bestimmung von Alkohol und Äther in ihren Gemischen.* Zur zuverlässigen Best. der Bestandteile eines Ä.-A.-Gemisches existierte bisher nur die Methode der Verschiedenheit der spezifischen Gewichte, die aber größere Mengen des Prüfungsmaterials erfordert, u. für welche noch Tabellen fehlen. Die einfache, schnelle u. hinlänglich genaue Methode der Vff. beruht darauf, daß Ä.-A. mit Bzn. sowohl, wie mit W. für sich allein mischbar ist, und daß bei gleichzeitigem Hinzufügen dieser beiden Lösungs-

mittel eine Trennung vor sich geht, derart, daß der Ä. mit dem Bzn. und der A. mit dem W. zwei voneinander deutlich abgegrenzte Schichten bilden. Die Volumenvergrößerung des Bzn. ergibt den Gehalt an Ä., die des W. den Gehalt an A. Soll wasserhaltiger Ä.-A. geprüft werden, so wird zuerst das spezifische Gewicht des Gemisches ermittelt und hierauf Bzn. und W. hinzugefügt. Nach Feststellung der Volumenprozente an Ä. wird der Gehalt an wss. A., bezw. A. und W. für sich nach folgender Formel bestimmt: $\delta = \frac{10\,d - a\,0{,}729}{10 - a}$, worin δ das spezifische Gewicht des wss. A., d das spezifische Gewicht des Ä.-A.-Gemisches, a die ccm Ä., die abgelesen wurden, 0,729 das spezische Gewicht des Ä. bedeutet. Aus δ läßt sich dann nach TRALLES die Grädigkeit des A. bestimmen. (Chem.-Ztg. **31**. 665. 3/7. Orsova.) BLOCH.

Albert P. Sy, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Aceton.* Vf. hat die MESSINGERsche Methode zur *Best. von Aceton in Holzgeist* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 3368) folgendermaßen modifiziert: In einer weithalsigen, mit Glasstopfen versehenen Flasche werden 10 ccm 2-n. NaOH mit genau 1 ccm des zu prüfenden Alkohols versetzt, umgeschüttelt u. unter Schütteln 50 ccm der eingestellten Jodlsg. zugesetzt. Nach 3 Minuten wird mit verd. H_2SO_4 (ca. 2-n.) angesäuert, Stärkelsg. zugesetzt und mit Thiosulfatlsg. zurücktitriert. Die Zahl der vom Aceton verbrauchten ccm Jodlsg. entspricht den in 100 ccm enthaltenen Grammen Aceton. Für das Zurücktitrieren wird eine 50 ccm-Bürette verwendet, die, von unten beginnend, in $^1/_{10}$-ccm eingeteilt ist. Nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2CO + 3J_2 + 4KOH = CHJ_3 + KC_2H_3O_2 + 3KJ + 3H_2O$$

verbraucht 0,01 g Aceton 0,1312 g Jod. Dementsprechend löst man 131,2 g Jod zum Liter und stellt eine Thiosulfatlsg. von äquivalenter Stärke her.

Die Methode eignet sich für Alkohole, die viel Aceton, aber nicht über 50%, enthalten. Bei Alkoholen, die weniger als 25% Aceton enthalten, verwendet man für die Thiosulfatlsg. eine von unten ab graduierte 25 ccm-Bürette und nimmt nur 25 ccm Jodlsg. Von Lsgg., die weniger als 5% Aceton enthalten, nimmt man 10 ccm und benutzt die 50 ccm-Bürette. Die abgelesenen Zahlen bezeichnen dann 0,1% Aceton für jeden verbrauchten ccm Jodlsg. (Journ. Amer. Chem. Soc. **29**. 786. Mai. Univ. of Buffalo.) ALEXANDER.

Emile Gabutti, *Nachweis des Sulfonals im Trional und Tetronal.* Eine die Unterscheidung der 3 Prodd. ermöglichende Rk. konnte vom Vf. nicht aufgefunden werden, dagegen zeigten Sulfonal, Trional und Tetronal beträchtliche Unterschiede in ihrer Löslichkeit in absol. A., vor allem aber in Ä. Ein Teil Sulfonal erfordert bei 15° 65 Teile absol. A., bezw. 133 Teile Ä., 1 Teil Trional 17,5 Teile absol. A., bezw. 15,57 Teile Ä., 1 Teil Tetronal 18,5 Teile absol. A., bezw. 9,83 Teile Ä. Ein weiterer Unterschied zeigt sich in der Krystallform; läßt man 1—2 Tropfen der äth. Lsg. auf einem Objektträger verdunsten, so erscheint das Sulfonal u. Mk. in Form von farnblätterartigen Krystallgruppierungen, die an Ammoniummagnesiumphosphat erinnern, das Trional in viereckigen Tafeln und das Tetronal in faserigstrahlenförmigen, fast runden Gruppierungen, welche dem Harnstoffoxalat sehr ähnlich sind. Man löse 1 g Tetronal, bezw. 0,5 g Trional in 10 ccm Ä. und prüfe den eventuell verbleibenden Rückstand u. Mk. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 483—86; Boll. Chim. Farm. **46**. 533—35. Juli. Siena. Lab. f. pharm. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. Adan, *Untersuchungen über die Bestimmung der Pentosen und Pentosane und ihre praktischen Anwendungen.* Die von TOLLENS und seinen Schülern u. von

COUNCLER ausgearbeiteten Methoden zur Best. der *Pentosen* und *Pentosane* werden ausführlich besprochen und einige danach ausgeführte Analysen mitgeteilt. Das nach der Ausfällung des Furolphenylhydrazons im Überschuß vorhandene Phenylhydrazin läßt sich wegen der Ggw. von NaCl nicht durch Oxydation mit $CuSO_4$ oder $FeCl_3$ nach dem entwickelten Stickstoff quantitativ ermitteln. — Der Pentosangehalt der enthülsten Körner von 6 untersuchten verschiedenen *Kakao*sorten betrug durchschnittlich 1,53%, derjenige der Hülsen 9,96%. Die Best. der Pentosane in Kakaopulver erscheint daher geeignet, zu erkennen, ob dem Pulver Kakaoschalen beigemengt sind. (Bull. Soc. Chim. Belgique **21**. 211—21. Juni 1907. [21/12. 1906.*].)
MEISENHEIMER.

Willy Mayer und **B. Tollens**, *Über die Fucose und die Bestimmung der Methylpentosane in Naturprodukten.* (Vergl. S. 301. 302.) Es werden die genauen Tabellen zur Best. der *Fucose*, bezw. des *Fucosans*, der natürlichen gemischten Methylpentosane u. der Fucose neben Arabinose aus der gefundenen Phloroglucidmenge angegeben. (Journ. f. Landw. **55**. 261—71. 8/7. Göttingen. Agrik.-chem. Lab.)
MEISENHEIMER.

E. Schulze, *Zum Nachweis des Rohrzuckers in Pflanzensamen.* Wie die Unterss. an Samen von *Pinus Cembra, von Corylus avellana, von Soja hispida,* an *Weizenkeimen,* ferner an Samen von *Picea excelsa* zeigen, ist es bei der Darst. von *Rohrzucker* in Pflanzensamen zweckmäßig, starken (95%igen) A. anzuwenden und die Extraktion bei einer Temperatur von ca. 50° vorzunehmen. Aus den so dargestellten Extrakten kann man den Rohrzucker in vielen Fällen ohne Anwendung des Strontianverf. isolieren, während das letztere in der Regel den Vorzug verdient, wenn es sich um Samen mit geringem Rohrzuckergehalt handelt. Auch hier ist jedoch ein mittels starkem A. dargestellter Extrakt geeigneter. Offenbar wird die Löslichkeit der Kohlehydrate in starkem A. durch die Ggw. anderer Substanzen in den zerriebenen Samen befördert. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 404—11. 3/8. [11/6.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechn.) RONA.

W. F. A. Ermen, *Untersuchung von Handelsstärke.* Vf. empfiehlt, zur Unterscheidung verschiedener Sorten Handelsstärke die Best. der Viscosität ihrer Lsgg. heranzuziehen. Zu dem Zwecke wird eine gewogene Menge Stärke (1—5 g) mit 230 ccm k. W. in einer Flasche von 250 ccm Inhalt geschüttelt bis Suspension eingetreten ist; dann fügt man schnell 15 ccm einer 10%ig. Lsg. von NaOH hinzu und schüttelt unausgesetzt, bis die Lsg. zäh zu werden beginnt. Nach dem Stehen über Nacht liefert eine solche gleichbleibende Werte. Durch zahlreiche Verss. hat Vf. nachgewiesen, daß nach diesem Verf. bei derselben Stärke übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden, während verschiedene Stärkearten oder verschiedene Sorten derselben Art hiernach leicht zu unterscheiden sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 501—4. 31/5. [8/2.*].) RÜHLE.

Theodor Koydl, *Über den wahren Wert der Clergetmethode.* Nach eingehender Darlegung der vielfachen Bedenken, die bezüglich der Clergetmethode bei ihrer Anwendung auf Zuckerfabrikationsprodd. bestehen (vgl. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **21**. 639; C. **97**. II. 533 und Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **29**. 403; C. **1900**. II. 600, sowie ANDRLÍK u. STANĚK, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **31**. 417; C. **1907**. I. 1757), berichtet Vf. über Verss., durch welche der Einfluß der Karamelisierungsprodd. der in Betracht kommenden *Zuckerarten* und deren Zersetzungsprodd. durch Kalkbehandlung auf die Polarisation studiert wurde. Auf Grund dieser Verss., durch die gezeigt wird, daß das optische Verhalten der Überhitzungsprodd. sehr wechselnd und der Voraussetzung der Clergetformel gar nicht entsprechend ist, kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß das Prinzip der optischen In-

versionsmethode auf die unreinen Prodd. der Zuckerfabrikation überhaupt nicht anwendbar ist, während gegen das gewichtsanalytische Verf. kaum etwas ins Feld zu führen ist. Dieses Verf. zur *Best. des Zuckers* gibt jedenfalls bei Prodd. des n. Raffineriebetriebes richtigere Resultate und verdient, weiter ausgebaut zu werden. Wahrscheinlich werden bei Anwendung dieser Methode auch noch manche andere Fragen der Zuckerfabrikationspraxis, besonders die der unbestimmbaren Verluste Aufklärung finden. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **36**. 375—404.) MACH.

Eug. Collin, *Die getalkten Mehle.* Vf. berichtet über eine in einigen Departements des südlichen Frankreichs neuerdings in größerem Umfange geübte Verfälschung des Weizenmehles durch einen Zusatz von Talk. Zum Nachweis des Talks schüttelt man nach CAILLETET 1 g des Mehles in einem unten mit einem Hahn versehenen Röhrchen mit 60 g Chlf., rüttelt das Gemisch einige Male und läßt absitzen. Nach 6—8 Stunden haben sich die mineralischen Bestandteile völlig am Boden des Röhrchens angesammelt, während das Mehl an die Oberfläche des Chlf. gestiegen ist. Man trennt den Bodensatz von der oberen Schicht und untersucht ersteren auf chemischem Wege. In Betracht kommt ferner die Veraschung und die mkr. Unters. des verdächtigen Mehles. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 465—70. 16/5.) DÜSTERBEHN.

Wilson H. Low, *Der Nachweis von Formaldehyd in Milch mittels der Leachschen Modifikation der Salzsäure-Eisenchloridprobe.* Nach Beobachtungen des Vfs. gibt formaldehydfreie Milch, wenn sie mit Salz versetzt und dadurch teilweise zum Gerinnen gebracht wird, bei der LEACHschen Probe ein intensiv violett gefärbtes Gerinnsel, während die Fl. selbst bräunlich gefärbt bleibt. Vf. warnt deshalb davor, die Ggw. von Formaldehyd als erwiesen anzusehen, wenn nicht die gesamte Fl. violett gefärbt, und kein Gerinnsel vorhanden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 786—87. Mai.) ALEXANDER.

A. Bolland, *Über die Guajacreaktion des Oxyhämoglobins.* Da gewisse Fenoverbb. in bezug auf die Guajacrk. sich genau wie Blut verhalten und die Guajactinktur erst nach Zusatz von Terpentinöl bläuen, hat Vf. Verss. angestellt, um die Bedingungen zu finden, unter welchen die Guajacrk. des Blutes auch bei Ggw. von Ferrosalzen ausschließlich als Rk. des Hämoglobins anzusprechen wäre. An Stelle der Guajactinktur wurde eine alkoh. Guajaconlsg. (1 ccm enthielt 0,005567 g Guajaconsäure in 92%ig. A.) benutzt. Als Ausführungsform empfiehlt sich für die Blutbest. auf Eisen oder Rost oder bei Ggw. von Ferroverbb. die nachstehende. Das corpus delicti wird mit 1 ccm NH_3 (konz.) in einem geräumigen Porzellantiegel befeuchtet, das NH_3 binnen 24—48 Stunden verdunsten gelassen, mit 3—4 ccm W. extrahiert, auf ein kleines Volumen eingedampft, mit 0,15 ccm einer 1%ig. Lsg. krystallisierter Citronensäure, 5 ccm von 0,50%iger alkoh. Guajaconsäurelsg. und 1 ccm Terpentinöl versetzt. Erscheint die Rk. binnen 10 Min., so ist sie mit Ausschluß der Ferroverbb. dem Hämoglobin zuzuschreiben. Als positive Guajacrk. ist die Färbung der Schicht unter dem Terpentinöl anzusehen, mit Ausschluß eventueller grünlicher Flocken in der Terpentinölschicht. Über den Einfluß der Citronensäure auf diejenigen Eisenverbb., die ohne Terpentinöl Guajacblau liefern, finden sich kurze Angaben. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 196—203. März. Tarnopol. Lab. d. Staatsoberrealschule.) BRAHM.

O. Schumm, *Benzidin als Reagens auf Blutfarbstoff.* Alkoholische Benzidinlösung, mit Essigsäure und H_2O_2 versetzt, gibt in Gegenwart von Blut eine bläulichgrüne Färbung in einer Empfindlichkeit 1 : 200000 (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**.

59; C. **1904**. I. 972). Vf. findet, daß Empfindlichkeit, Farbnuance, Geschwindigkeit des Eintritts der Rk. in hohem Maße von Herkunft, Beschaffenheit und Reinheit des Benzidins abhängen. (Pharmaz. Ztg. **52**. 604. 20/7. Hamburg-Eppendorf. Allg. Krankenhaus.) LÖB.

G. A. Buckmaster und J. A. Gardner, *Die Bestimmung von Chloroform im Blute anästhetisierter Tiere.* Vff. schließen aus ihren Unterss., daß die Chloroformbestimmungsmethode von NICLOUX, die sich auf die DUMASsche Rk. stützt, einfach und schnell ausführbar ist und für die Best. kleiner Mengen $CHCl_3$ in der Luft u. in einfachen Lsgg., wie Harn usw., befriedigende Resultate gibt. Zum Nachweis von $CHCl_3$ im Blut, besonders in geronnenem, sind die Resultate zu niedrig. Wird die Blutgerinnung durch Oxalate verhindert, so fallen die Resultate besser aus. Vff. empfehlen die CURTIUSsche Methode. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie B. 309 bis 315. 5/6. [1/2.] London. Univ. Physiol. Lab.) BRAHM.

C. Harold Wright, *Eine Temperaturkorrektion bei der Bestimmung der Dichten aller Öle, Fette und Wachse.* Um die bei t^0 bestimmte D. (W. von 15,5° = 1) auf die D. bei 15,5° umzurechnen, muß der Ausdehnungskoeffizient des betreffenden Öles, Fettes oder Wachses bekannt sein. Vf. hat denselben mit Hilfe der von ALLEN (Journ. Soc. Chem. Ind. **5**. 67) ermittelten Werte nach der Formel $m = (S_t - S_T) : (S_t \cdot T - S_T \cdot t)$ berechnet; hierin bedeuten t und T Temperaturen und S_t und S_T die zugehörigen D.D. Die für 30 Öle, Fette und Wachse für m erhaltenen Werte weichen sehr wenig voneinander ab, so daß es angängig ist, zur Berechnung den für alle gleichen Wert von 0,0007 anzunehmen. Die Umrechnung geschieht dann nach der Formel $S_t : S_T = (1 - m\,t) : (1 - m\,T)$ oder für $t = 15{,}5^0$ und $m = 0{,}0007$:

$$S_{15,5} = S_T \times \frac{0{,}98915}{1 - 0{,}0007\,T}.$$

Vf. hat die hiernach für verschiedene Öle berechneten D.D. durch direkte Best. bei 15,5° nachgeprüft und nur Unterschiede, die nie über 0,0004 hinausgingen, feststellen können. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 513—15. 31/5. [26/3.*].) RÜHLE.

E. A. Mann und T. N. Kirton, *Die Anwendung der chemischen Analyse zur Untersuchung von Handelsspirituosen.* II. Teil. *Analyse von Kognak.* (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 287; C. **1907**. I. 1642.) Abweichend gegen früher wurden die nichtflüchtigen SS. direkt bestimmt und der Extrakt im Rückstand von 200 ccm nach der Dest. der Äther, Aldehyde und des Furfurols ermittelt. Die Oxydation der höheren Alkohole wurde nur noch in Druckflaschen ausgeführt, welche mittels einer einfachen mechanischen Vorrichtung in einem Wasserbad bei 98° geschüttelt werden. Da das Schüttelbrett des Wasserbades 6 Flaschen aufnehmen kann, und jede Oxydation 4 Stdn. beansprucht, so können täglich bequem 12 Verss. gemacht werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird bei beständigem Schütteln die Oxydation bereits in 2 Stunden zu Ende geführt, worüber aber die Verss. noch nicht abgeschlossen sind. Im Original ist das Wasserbad abgebildet und eine größere Anzahl von Analysenresultaten in einer Tabelle mitgeteilt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 450—51. 15/5. [8/4.*].) FRANZ.

G. Guérin, *Verfahren zur Bestimmung der Gesamtsäure und der flüchtigen Säuren in den gefärbten Weinen.* Der Wein wird zuvor zur Entfernung der gel. CO_2 einige Augenblicke am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. 10 ccm des wieder erkalteten Weines versetzt man mit 5 ccm einer 10%ig. Mercuriacetatlsg., filtriert

und wäscht Glas, Filter und Nd. so lange mit k. destilliertem W. nach, bis ein Gesamtfiltrat von 300 ccm vorhanden ist. Zu diesem farblosen Filtrat gibt man 10 ccm einer 20%ig. Seignettesalzlsg. und 6 Tropfen Phenolphthaleinlsg. und titriert mit einer $^1/_4$-n. Kalilauge. Gleichzeitig wird mit 5 ccm Mercuriacetatlsg., 295 ccm W., 10 ccm Seignettesalzlsg. und 6 Tropfen Phenolphthaleinlsg. ein blinder Vers. durchgeführt. Multipliziert man die Differenz zwischen den bei der Best. und dem blinden Vers. verbrauchten ccm $^1/_4$-n. Kalilauge mit 4,9 und dividiert das Prod. durch 4, so erhält man die Gesamtsäure in 1000 ccm Wein, ausgedrückt als H_2SO_4. Zur Best. der flüchtigen SS. dampft man 10 ccm des CO_2-freien Weines in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Extraktdicke ein, nimmt den Rückstand in etwas h. W. wieder auf, wiederholt das Eindampfen noch einmal, löst den Rückstand wiederum in etwas sd. W., läßt erkalten und behandelt die Lsg. wie oben angegeben weiter. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 491—92. 16/5.) DÜSTERBEHN.

E. Glimm, *Zur Extraktbestimmung in der Gerste.* 12 stdg. Stehen von Gerstenteig mit Malzauszug ist zur völligen Aufschließung erforderlich. Erheblich schneller wird die Aufschließung durch verd. SS. bewirkt. Darauf gründet sich folgendes Verf.: 25 g fein gemahlene Gerste werden in einem Nickelbecher mit 100 ccm W. eingeteigt, 25 ccm $^1/_2$-n. H_2SO_4 zugegeben u. zum Sieden erhitzt. Nach 10 Minuten langem Kochen kühlt man etwas ab und fügt 1 g $CaCO_3$ hinzu, kühlt dann weiter auf 45° u. versetzt mit 100 ccm Malzauszug und etwa 50 ccm lauwarmem W. Die Temperatur wird dann in 25 Minuten wieder auf 70° erhöht und nach alsbald eingetretener Verzuckerung noch 5—10 Minuten bei 70° erhalten. Schließlich füllt man auf 326 g auf und bestimmt auf dem üblichen Wege die D. Der Malzauszug wird in der Weise bereitet, daß grobgeschrotetes helles Malz mit der 4-fachen Menge W. durchgerührt und nach $^1/_4$ Stde. filtriert wird; der Extraktgehalt wird für sich bestimmt. — Die D. wird nach der Säuremethode um 0,0026 höher gefunden, als beim Arbeiten nach GRAF mit Auffüllen auf 325 g; das Mehr wird durch in Lsg. gegangene Kalksalze veranlaßt u. ist bei der Extraktbest. in Abzug zu bringen. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß sie in 2 Stdn. ausführbar ist; die Resultate werden mit den nach GRAF ermittelten Werten übereinstimmend gefunden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **30**. 393—95. 27/7. 405—7. 2/8. Danzig. Inst. f. Nahrungsmittelchemie u. landw. Gewerbe d. techn. Hochsch.) MEISENHEIMER.

Hugh Garner Bennett, *Die Aufstellung von Vorschriften für Hautpulver für die Gerbstoffanalyse.* (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 455—58. — C. **1907**. I. 1758.) FRANZ.

Raymond Ross und J. P. Leather, *Die Bewertung von Ölen, die zur Gasbereitung dienen.* A. SPIEGEL (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 45; C. **1907**. I. 849) berechnet den Wert eines Öles aus dem elementaranalytisch gefundenen H-Gehalt; Vff. haben aber bereits früher (The Analyst **31**. 284; C. **1906**. II. 1294) nachgewiesen, daß die Konstitution der Materialien einen großen Einfluß auf die „Wertzahl" hat — denn isomere Verbb. können sehr verschiedene Wertzahlen haben —, und daß der Brechungsindex und die D., bezogen auf den Kp., einen ziemlich sicheren Schluß auf den Wert eines Öles zulassen. Die Unters. einiger Öle nach beiden Verff. bestätigt die Bedeutung der physikalischen Konstanten. In Übereinstimmung mit SPIEGEL finden Vff., daß die Jodabsorption eines Öles praktisch bedeutungslos ist. (The Analyst **32**. 241—45. Juli. [1/5.*].) FRANZ.

O. Lubenau, *Das Kaffeinanreicherungsverfahren zum Typhusnachweis im Stuhl.* (Vgl. Arch. f. Hyg. **49**. 199. 229; C. **1905**. I. 40. 41.) Vf. empfiehlt das Kaffeinverf. für diesen Zweck. In 100 ccm der Anreicherungsflüssigkeit (FICKERs Bouillon,

l. c.) mit 3‰ Kaffein wird 1 ccm Stuhlgang, der event. mit physiologischer NaCl-Lsg. zu verdünnen ist, eingesät, und die Mischung 13 Stunden bei 37° belassen. Nach dieser Zeit Zusatz frischer Anreicherungsflüssigkeit (100 ccm) + 6‰ Kaffein und 13 stündiges Belassen bei 37°. Danach folgt erste Aussaat auf 3 Serien mit je 3—4 Drigalskischalen Lackmusmolkenkaffein-Agar von $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ ccm Anreicherungsflüssigkeit auf jede Serie, sodann abermaliger Zusatz von Anreicherungsflüssigkeit mit 9‰ Kaffein; 13—14 stündiges Bebrüten bei 37° und Aussaat auf 3 neue Serien von Nachkulturplatten wie oben. — Vf. beschreibt die Herst. des Lackmusmolkenagars. (Arch. f. Hyg. **61**. 232—49. Lab. d. Sanatoriums Beelitz und Hyg. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

Richard Möhlau, *Über eine färbereichemische Methode zur Unterscheidung harter und weicher Kammgarne.* Sogenanntes weiches Kammgarn besitzt gegenüber hartem eine schnellere und größere Aufnahmefähigkeit für gewisse Säurefarbstoffe, z. B. für die Sulfosäuren des Triphenylrosanilins. Man wägt 1 g des zu untersuchenden Kammgarns in Strangform ab, kocht 5 Min. mit W., spült mit k. W., geht in ein sd. Farbbad ein, das in 50 ccm W. 0,0025 g Bayrischblau DSF (Aktienges. für Anilinfabrikation) enthält, nimmt nach 2 Min. den Strahn heraus, säuert das Bad mit verd. H_2SO_4 an, läßt das sd. Bad wiederum 2 Min. einwirken u. spült mit reinem W.; alsdann schneidet man aus verschiedenen Stellen 3 mm lange Fadenstücke heraus, bringt sie mit Glycerinlsg. auf ein Planglas und betrachtet sie u. Mk. Überwiegen die nicht oder nur ganz schwach (topisch) gefärbten Fasern, so liegt hartes, überwiegen die gleichmäßig gefärbten Fasern, so liegt weiches Kammgarn vor. (Ztschr. f. Farbenindustrie **6**. 217—18. 15/7. Dresden. Lab. f. Farbenchemie der Techn. Hochschule.) HENLE.

Technische Chemie.

G. Plath, *Neuer automatischer Drucktopf für Säurehebung.* Die von den „Deutschen Ton- und Steinzeugwerken A.-G." in Charlottenburg unter dem Namen „Reform-Säureautomat" auf den Markt gebrachte Neukonstruktion ihres bekannten automatischen Montejus besteht darin, daß anstatt der bisherigen Ventilvorrichtung eine einzige geschliffene Schwimmkugel Verwendung findet. Diese paßt auf zwei ausgeschliffene Sitze, in deren unteren der Preßlufteintritt mündet. Ist die Füllung des Automaten beendet, so hebt die in das Luftventil steigende Fl. die Kugel von dem unteren Sitz ab und nimmt sie bis zu dem oberen Sitz hinauf, der das Ablaufventil darstellt. Durch die freigegebene Preßluft wird die Kugel nunmehr an das Ablaufventil gepreßt, und der Montejus entleert sich. Bei Druckausgleich fällt die Kugel auf den unteren Sitz zurück und schließt so die Preßluft wieder ab. Das neue Ventil kann ohne sonstige Änderung des Montejus gegen das bisherige Ventil ausgewechselt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1186—90. 12/7.; Chem.-Ztg. **31**. 703. 13/7. Charlottenburg.) BLOCH.

Wm. Beamont Hart, *Der Einfluß des physikalischen Zustandes und der chemischen Zusammensetzung von Handelsblei auf dessen Widerstandsfähigkeit bei der Pfannenkonzentration von Schwefelsäure.* Die Bleipfannen unterliegen neben ihrer allmählichen Abnutzung oft einer plötzlichen, mehr oder minder weitgehenden Zerstörung im Betriebe, deren Ursachen vielfach noch unbekannt sind. Die chemische Zusammensetzung des Pb kann hieran die Schuld tragen, wenn ein Pb vorliegt, das ungenügend entsilbert oder raffiniert wurde, das Bi oder selbst Schlacke und Oxyd enthält. Hierdurch können Legierungen von geringerem F.

entstehen, namentlich bei Ggw. von Bi und Sn; das hierdurch bedingte Leckwerden der Pfannen kann begleitet, bezw. befördert werden durch eine chemische Einw. der S. auf das Pb selbst. Eine heftige chemische Wrkg. kann bei einer gewissen Konzentration auch durch die Ggw. von Al, Sn, Zn und Bi eintreten. Geringe elektrolytische Vorgänge können durch gewisse Verunreinigungen bedingt werden, die, wenn sie auch im Anfange unzureichend sind, sich doch durch längere Benutzung der Pfanne allmählich steigern und physikalische und chemische Wrkgg. auslösen können. Heftige und zerstörende Einww. kann Sb verursachen, während As, Cu und Ag weniger gefährlich sind; Cu selbst vermag unter gewissen Bedingungen eine schützende Wrkg. auszuüben. In dem Maße, wie es gelöst wird, kann dann der schädigende Einfluß anderer Verunreinigungen sich geltend machen, und es kann so erklärt werden, wie eine bereits lange Zeit im Betriebe befindliche Pfanne auf einmal der Zerstörung anheimfallen kann. Reines Metall wird unzweifelhaft weniger leicht als unreines angegriffen.

Schädigende physikalische Zustände können verursacht werden durch mangelhaftes Umschmelzen des Pb oder starken Druck beim Walzen; geschieht ersteres bei zu hoher Temperatur, so nimmt das Pb leicht ein loses, krystallinisches Gefüge an. Ein veränderter physikalischer Zustand macht sich selbst bei Pb von außergewöhnlicher Reinheit geltend. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 504—11. 31/5. [5/4.*].) RÜHLE.

Fred Bale, *Verarbeitung des Pfannensteins in Salzpfannen.* Da die bisher übliche Entfernung des Pfannensteins durch Abhacken zerstörend auf die Pfannen wirkt, empfiehlt Vf., diesen durch Kochen mit etwa dem Vierfachen seines Gewichts an W. oder einer Mischung von W. und Sole in gewissem Verhältnisse zu lösen; es entsteht hierbei eine gesättigte Salzlsg., während der Gips als Schlamm zurückbleibt, der nach dem Trocknen auf gebrannten Gips verarbeitet werden kann. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 500—1. 31/5. [13/3.*].) RÜHLE.

R. Hoffmann, *Metallhüttenwesen.* Bericht über den Stand im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. **31**. 635—37. 26/6. 651—53. 29/6. 665—67. 3/7.) BLOCH.

H. Wedding, *Flußeisen.* Vortrag über Fortschritte in der Erzeugung. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 945—50. 7/6. [29/4.*].) BLOCH.

Ottokar Fallada, *Über die chemische Zusammensetzung der Rübensamenknäule, mit besonderer Berücksichtigung der Zusammensetzung der Samenknäule einiger Futterrübenvarietäten.* Vf. teilt die Analysen von ausgelesenen, 4—5 mm im Durchmesser großen Knäulen von 3 Futter- und 1 Zuckerrübensorte mit. Infolge des hohen und sehr schwankenden Rohfasergehaltes (26,95—34,83 % der sandfreien Trockensubstanz) wurde auf sand- und rohfaserfreie Trockensubstanz umgerechnet, aber auch die hierbei gewonnenen Zahlen berechtigen zu keinen bestimmten Schlußfolgerungen. Nach der Zus. der Asche enthalten die Samenknäule ansehnliche Mengen an K_2O, CaO und P_2O_5. Im Vergleich zur Zus. der Reinasche von reinen Rübensamen ist der P_2O_5-Gehalt der Asche der Samenknäule um 65—70 % herabgedrückt, der CaO-Gehalt stark erhöht, der K_2O-Gehalt wenig verändert. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **36**. 353—57. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralver. f. Rübenzucker-Ind.) MACH.

F. Strohmer u. O. Fallada, *Über das Saftgewinnungsverfahren nach Hyross-Rak.* Wie ANDRLÍK, STANĚK u. URBAN (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **31**. 284; C. **1907**. I. 999) kommen Vf. bei ihren vergleichenden Unterss. zu dem Schlusse,

daß das genannte, das Prinzip der Diffusion beibehaltende, ohne Abwässer arbeitende und manche Vorteile bietende Verf. heute schon nicht mehr als aussichtslos zu bezeichnen ist. Nach dem Verf. gewonnene und nach System SPERBER *getrocknete Rübenschnitzel* enthielten 2,79 % W., 7,56 % Eiweiß, 0,88 % Nichteiweiß, 0,23 % Rohfett, 12,60 % Zucker, 48,85 % nicht bestimmte N-freie Extraktstoffe, 21,76 % Rohfaser, 2,82 % Reinasche, 2,51 % Saud; die Verdaulichkeit der N-Substanzen betrug 71,85 %, der Stärkewert nach KELLNER 58,12 %. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **36**. 358—62. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralver. f. Rübenzucker-Ind.) MACH.

F. Strohmer, *Versuche zur Prüfung des Saftreinigungsverfahrens von Dr. M. Kowalski und St. Kozakowski.* Die nach dem genannten Verf. (DRP. 138693; C. **1903**. I. 680) in der Zuckerfabrik Hullein durchgeführte Saftreinigung wurde mit der dort üblichen verglichen. Nach der tabellarisch wiedergegebenen Zus. der Säfte und Schlammproben ist das neue Verf. in bezug auf Reinigungseffekt nicht hinter der bisher angewandten Reinigungsmethode zurückgeblieben. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **36**. 363—73. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralver. f. Rübenzucker-Ind.) MACH.

H. Claassen, *Über Ausscheidungen in Dampfkesseln der Zuckerfabriken.* SALICH (S. 197) hat die Ggw. von Cu und Zn in einer der von ihm untersuchten Ausscheidungen der Einw. der sauren Zersetzungsprodd. des Zuckers auf die Messingarmatur zugeschrieben. Dem Vf. scheint die frühere Erklärung VIVIENS richtiger, nach der die zur Kesselspeisung verwendeten Brüdenwässer infolge der Einw. ungenügend abgesogener NH_3-Dämpfe auf die messingenen Heizrohre zuweilen Cu enthalten, welches dann zu Korrosionen der Kesselwandungen führt. Salich bemerkt hierzu, daß die Wrkg. NH_3-haltiger Brüdenwässer allein die Ggw. so auffallend großer Cu-Mengen nicht erklärt. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **36**. 374.) MACH.

W. Henneberg u. G. Ellrodt, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Infektionsarten und Infektionsquellen in Kartoffelbrennereien. (Vergleich der Revisionsbefunde und der bakteriologischen Untersuchungen in 11 Kartoffelbrennereien.)* Die mkr. Prüfung der aus verschiedenen Stellen des Betriebes entnommenen Proben ergab Infektion mit Schimmelpilzen, wilden Hefen und verschiedenen Bakterienarten, besonders Milchsäurebacillen; als Schädlinge dürften nur manche Arten der letzteren zu betrachten sein. Durch genaue Probenahme von den einzelnen Stellen läßt sich für jede Brennerei leicht der Infektionsherd feststellen. Die stärkste Infektion fand sich in den reifen Maischen der Gärbottiche vor. Ursache ist fast stets Unsauberkeit im Betriebe, Folgen sind starke Säurezunahme und ungenügende Vergärung. Letztere kann indessen auch durch schlechte Verzuckerung veranlaßt sein. Die bakteriologische Unters. ist von höchster Wichtigkeit, um den Ort der Infektion ausfindig zu machen, und um festzustellen, ob schädliche Arten vorhanden sind; sie bildet die notwendige Ergänzung des Revisionsbefundes. Zur Vermeidung der Infektionsgefahr wird vor allem Reinlichkeit im Betriebe, ferner Einhalten richtiger Temperaturen während der Säuerung der Hefenmaische (nicht über 60°) u. Sterilisation des gesäuerten Hefegutes bei 67—75° empfohlen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **30**. 264—65. 20/6. 276—77. 27/6. 285—86. 4/7. 297—98. 11/7. Berlin. Techn.-wissenschaftl. Lab. d. Inst. f. Gärungsgewerbe.) MEISENHEIMER.

H. C. Gore, *Die Darstellung von Essig aus Kieffer-Birnen.* Die Kieffer-Birne ist eine große, grobfleischige Birnenvarietät, die in verchiedenen Teilen der Vereinigten Staaten häufig gezogen wird, weil die Bäume sehr tragfähig und gegen

Raupenfraß widerstandsfähig sind. Bei guten Ernten an beliebteren Birnensorten oder an Äpfeln können häufig für Kieffer-Birnen keine lohnenden Preise erzielt werden. Vf. hat deshalb Verss. ausgeführt, um festzustellen, ob Kieffer-Birnensaft für die Herstellung von gutem *Essig* Verwendung finden kann. Diese Verss. haben folgendes ergeben: Der Saft marktreifer Kieffer-Birnen ist nicht zuckerreich genug, um Essig von normaler Stärke (4%ig.) liefern zu können. Dagegen ist dies bei dem Safte vollkommen reifer Früchte möglich, wenn Gärungsmethoden angewendet werden, bei denen aus dem vorhandenen Zucker die höchst mögliche Ausbeute an Essigsäure erzielt wird. Der im Birnensaft enthaltene Zucker muß durch Vergärung mit ausgelesener Hefe in die größt mögliche Menge Alkohol und die alkoh. Fl. nach dem Schnellessigverf. in Essig übergeführt werden. Der so dargestellte Essig ist von sehr guter Qualität und in seiner Zus. dem Zideressig sehr ähnlich, von dem er sich durch einen hohen Gehalt an Trockensubstanz und den Gehalt an Pentosanen unterscheidet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 759—64. Mai. Bur. of Chem., Dep. of Agr.) ALEXANDER.

Georg Bornemann, *Fettindustrie, Seifen- und Kerzenfabrikation.* Bericht über Fortschritte. (Chem.-Ztg. **31**. 637—38. 26/6. 667—68. 3/7.) BLOCH.

Julius Hübner, *Experimentaluntersuchung über den Färbeprozeſs.* Die Unters. erstreckt sich auf die Best. der Farbstoffmengen, welche von verschiedenen Materialien aufgenommen werden, u. auf das Verhalten der zu färbenden u. gefärbten Materialien. Eine hierbei festzustellende Analogie im Verhalten der tierischen Faser und der Holzkohle einerseits, der Baumwolle u. des Graphits andererseits führt zu dem Schluß, daß der Färbeprozeß im wesentlichen ein mechanischer Absorptionsvorgang ist. (Vgl. FREUNDLICH, Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 385; C. **1907**. I. 441.) Die Absorptionsverss. wurden so ausgeführt, daß gleiche Mengen der zu färbenden Materialien bei gewöhnlicher Temperatur in gleiche Farbbäder gebracht wurden u. nach gewissen Zeiten die aufgenommenen Farbmengen bestimmt wurden. Bei den Verss. mit *Nachtblau* wurde der im Farbbad vorhandene Farbstoff nach RAWSON (Journ. Soc. Dyers and Colour. **4**. 82) mit Naphtholgelb S titriert. Bringt man nun Baumwolle verschiedener Faserlänge (23—0,7 mm) in Lsgg. von Nachtblau, so findet man, daß Baumwollgarn eine während 72 Stdn. konstant wachsende Absorption zeigt, während stark zerkleinerte Baumwolle in der ersten Stunde sehr schnell Farbstoff aufnimmt, dessen Menge weiterhin nur sehr wenig vermehrt wird; dabei ist die im letzteren Fall aufgenommene Menge über doppelt so groß wie im ersten, ohne daß eine wesentliche Differenz in der Tiefe der Färbung zu beobachten wäre. Der Grad der Zerkleinerung der Faser hat also bei der Baumwolle einen großen Einfluß auf die Menge des aufgenommenen Farbstoffs und auf die Geschwindigkeit der Aufnahme. Analoge Verss. mit Wolle ergeben aber, daß die Menge des absorbierten Farbstoffs unabhängig vom Zustand der Faser ist, daß aber die zerkleinerte Faser diese Menge wesentlich schneller aufnimmt. Um nun festzustellen, daß nicht etwa eine bei der in Ggw. von W. erfolgenden Zerkleinerung der Fasern eintretende chemische Veränderung Ursache der verschiedenen Absorption ist, werden zwei Proben künstlicher Seide mit verschiedenen Faserquerschnitten mit Nachtblau gefärbt; in diesem Fall nimmt die feinere Seide so viel Farbstoff mehr auf, daß angenähert Proportionalität zwischen Absorption u. Oberfläche zu bestehen scheint, was auch durch das Verhalten des indifferenten Schmirgels bestätigt wird. Aus dieser Versuchsreihe folgt also eine deutliche Analogie in der Wrkg. von Baumwolle, künstlicher Seide u. Schmirgel auf das Farbbad.

Daß nun diese Analogie eine rein physikalische Bedeutung hat, folgt aus Verss. mit weiteren Farbstoffen, zu denen noch Blutkohle, Graphit u. Kaolin als indifferente

Absorptionsmittel herangezogen wurden. Es wurde durchgehends unter denselben Bedingungen gearbeitet, um direkt vergleichbare Werte zu erhalten. Der im Bade zurückbleibende Farbstoff wurde bei Naphtholgelb S ebenfalls titrimetrisch, in allen übrigen Fällen colorimetrisch bestimmt. In diesen neuen Versuchsreihen wurde die Absorption des Farbstoffes durch die 6 Materialien nach 72 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur, nach darauffolgendem 1-stdg. Erwärmen auf 95° u. dann nach weiterem 72-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ermittelt. Aus den für die Absorption des Nachtblaues gefundenen Zahlen geht hervor, daß sie unabhängig von dem Material unter den drei verschiedenen Versuchsbedingungen in ähnlicher Weise fortschreitet. Alle Materialien halten den Farbstoff so fest, daß sie nach einigen Waschungen nicht mehr bluten. Das Verhalten der Blutkohle ist besonders hervorzuheben, da man allgemein annahm, daß diese die absorbierten Farbstoffe nur so lose festhält, daß man letztere durch genügend langes Waschen wieder vollständig entfernen könne, weshalb auch Färbevorgänge nicht durch reine Absorption zu erklären sein sollten. Diese Auffassung erweist sich nunmehr als unrichtig. In h. Marseilleseifenlsg. bluten alle diese gefärbten Stoffe stark. — *Naphtholgelb S* wird von Baumwolle und Kaolin gar nicht, von Graphit nur wenig, und zwar in der Hitze viel weniger als in der Kälte, absorbiert; dagegen absorbieren Wolle und Blutkohle sehr stark, in der Hitze aber viel weniger als in der Kälte. In Ggw. von 4% H_2SO_4 absorbieren Baumwolle, Graphit u. Kaolin nur relativ wenig Farbstoff, der aber durch wenige Waschungen völlig entfernt wird, so daß eine eigentliche Färbung nicht eingetreten ist; für Wolle und Blutkohle tritt bei Zusatz von H_2SO_4 eine Erhöhung der Absorption ein, und während Blutkohle, ohne H_2SO_4 gefärbt, durch Waschen erst nach ca. 3 Wochen wieder entfärbt wird, sind hierzu 8 Wochen erforderlich, falls mit H_2SO_4 gefärbt wurde; ganz ähnlich verhält sich Wolle. — Beim Färben mit *Ponceau RR* wird folgendes beobachtet: Baumwolle absorbiert weder heiß, noch kalt, Graphit ein wenig in der Kälte, gar nicht in der Hitze; das in der Kälte Aufgenommene läßt sich leicht auswaschen. Wolle und Seide absorbieren weniger Farbstoff in der Hitze als in der Kälte, Blutkohle mehr in der Hitze; bei diesen drei Materialien liegt aber das Maximum der Absorption hinter der Abkühlung. In Ggw. von H_2SO_4 absorbieren Baumwolle oder Graphit gar nicht; Wolle, Seide und Blutkohle in der Hitze mehr als in der Kälte und weitere Mengen beim Abkühlen. Wolle und Blutkohle geben bei Färbung ohne H_2SO_4 etwas Farbstoff an k. W. ab, mehr an h. W. u. Soda- und Seifenlsg.; nach dem Färben mit S. färbt Wolle k. W. nicht mehr. Blutkohle hält den Farbstoff noch fester zurück als Wolle, Seide aber weniger. Ähnliche Beobachtungen werden bei Färbungen mit *Fuchsin* gemacht. Den sauren Farbstoffen gegenüber sind also die beiden Gruppen: Graphit, Kaolin, pflanzliche Faser und Blutkohle, tierische Faser zu unterscheiden. Auch gegenüber den Baumwolle direkt färbenden Farbstoffen *Diaminblau FF* und *Kongorot* bleibt diese Gruppierung bestehen, wie auch bei Deckfärbungen mit Nachtblau über *Scharlach RR* oder *Benzopurpurin 4 B.* — *Jod* verhält sich gegen diese absorbierenden Materialien wie ein saurer Farbstoff. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 144—45. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1057 bis 1073. Juni. Manchester. Victoria Univ. Municipal School of Technol.) FRANZ.

L. Lehmann, *Künstliche, organische Farbstoffe.* Bericht über Fortschritte (neue Handelsfarbstoffe und Farbstoffpatente) in den Jahren 1904—1906. (Chem. Ind. **30**. 199—206. 1/5. 226—33. 15/5. 250—55. 1/6.) BLOCH.

Frédéric Reverdin, *Neue Farbstoffe.* Übersicht mit besonderem Hinweis auf die Anwendung in der Färberei. (Moniteur scient. [4] **21**. II. 522—30. August.) BLOCH.

Walter F. Reid, *Verwertung von Kautschukabfällen.* Beschreibung der Verff., welche zur Trennung des Kautschuks von Füllmaterialien u. eingelegten Geweben benutzt werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 441—42. 15/5. [10/4.*].) FRANZ.

Paul Jeancard und **Conrad Satie**, *Riechstoffe.* Bericht über das Jahr 1906. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 153—60. 21/4.) BLOCH.

P. N. Raikow, *Über die Existenz von an Sauerstoff gebundenem Schwefel in der Wolle.* Der Vf. hat (Chem.-Ztg. **29**. 900; C. **1905**. II. 970) aus Wolle (rohem Wollfließ) oder menschlichen Haaren und sirupöser Phosphorsäure die B. von SO_2 festgestellt. GRANDMOUGIN (Chem.-Ztg. **31**. 174; C. **1907**. I. 1604) hat bei zwei gewaschenen, aber nicht gebleichten Wollmustern, einem australischen u. einem südamerikanischen, beim gleichen Vers. keine Spur SO_2 nachweisen können. Neue Verss. des Vfs. mit hellbrauner und dunkelbrauner, roher, mit Seife gewaschener und getrockneter Wolle führten bei zwei aufeinander folgenden Verss. der Einw. von Phosphorsäure (D. 1,7) beide Male zur Entw. von SO_2, woraus folgt, daß ein Teil des S im *Keratin* an O gebunden sein muß. (Chem.-Ztg. **31**. 539—40. 25/5. Sophia. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

F. Pannertz, *Beitrag zur Frage der Entfernung des Naphthalins aus dem Leuchtgase mittels Naphthalinwascher.* Mit Naphthalin versetztes, als Waschöl dienendes Anthracenöl gibt an hindurchgehendes, naphthalinfreies Gas eine seinem Naphthalingehalt entsprechende Menge Naphthalin ab, das aus dem Gas beim Durchleiten durch reines Waschöl wieder entfernt wird. Es besteht also ein gewisses Gleichgewicht zwischen dem Naphthalingehalt des Gases und des Öles, weshalb darauf zu achten ist, daß das Anthracenöl der letzten Waschkammer, von denen zweckmäßig drei oder vier vorhanden sind, sich nicht zu sehr mit Naphthalin anreichert. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 568—70. 22/6. [März.] Krefeld.) FRANZ.

Robert Robertson, *Explosionskonstanten von Cordit und Corditgemischen.* Es wurde der Einfluß von Zusätzen, besonders von nichtexplosiven, auf die Explosionskonstanten des Cordits sorgfältig untersucht. Die Ergebnisse sind in dem vorliegenden Auszug nicht mitgeteilt. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 320—21. 8/6. 1907. [8/2. 1906.*].) SACKUR.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 185324 vom 1/5. 1906. [25/5. 1907].

Herman Levis Hartenstein, Constantine (Mich., V. St. A), *Verfahren zur Herstellung kalkfreien Calciumcarbids.* Zwecks Entfernung der eventuell noch in dem Carbid enthaltenen anderen Kalkverbb. hat man bereits die aus dem elektrischen Ofen kommende h. schmelzflüssige M. mit Kohle versetzt und von neuem in den Ofen eingeführt. Um in einfacherer und bequemerer Weise den Kalk in dem Endprodukt ebenfalls in Carbid überzuführen, wird nun *Kohlenstoff* (fein gepulverter Koks, Holzkohle oder Lampenschwarz) zweckmäßig in die erhitzte Form, welche mit der M. aus dem Schmelzofen gefüllt werden soll, eingestreut. Die geschmolzene M. nimmt beim Einfüllen den Kohlenstoff rasch auf, und dieser verbindet sich zum Teil mit dem Sauerstoff des Kalkes, wobei sich Gas entwickelt, das die ganze geschmolzene M. in der Form in kochende Bewegung bringt. Hierbei geht unter

vollständiger Mischung der M. mit dem eingestreuten Kohlenstoff der vorhandene Kalk in Carbid über.

Kl. 12i. Nr. 185597 vom 8/6. 1906. [24/5. 1907].

C. Richard Böhm, Berlin und **Hans Leyden**, Wilmersdorf, *Verfahren zur Überführung von Wasserstoffsuperoxydlösungen in eine haltbare feste Form.* Um *Wasserstoffsuperoxydlösungen* in eine haltbare feste Form überzuführen, erwärmt man eine Wasserstoffsuperoxydlsg. mit *Gelatine* unter Zusatz von Glycerin mäßig, läßt das Gemisch erstarren, worauf man das erhaltene Prod. event. noch mit einem das Wasserstoffsuperoxyd schützenden Überzug, z. B. aus Gelatine oder einer anderen bei mäßiger Wärme schmelzenden Substanz versieht. Dabei kann das Überzugsmaterial noch mit einem eine Nebenwirkung, z. B. eine odorisierende oder desodorisierende Wrkg. ausübenden Stoff versetzt und das fertige Prod., z. B. durch Eintauchen in Alaun, gehärtet werden.

Kl. 12i. Nr. 185662 vom 27/4. 1905. [12/6. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Prior. des französischen Pat. vom 26/4. 1904 gewährt.)

Henri Jacques Wessels Graf de Frise, Paris, *Ozonisator.* Dieser *Ozonisator* besteht aus einem System von abwechselnd übereinander angeordneten Elektroden aus kreisförmigen Platten und kreisförmig gebogenen, flachgedrückten, kühlbaren Rohren und einem innerhalb dieses Systems angebrachten gelochten, die ozonisierte Luft ansaugenden Rohr, bei dessen geeigneter Montierung es möglich ist, die Luft unmittelbar nach ihrer Behandlung mit elektrischen Entladungen zwischen je zwei Elektroden abzusaugen, so daß sie weiteren, ihren Ozongehalt bekanntlich wieder herabsetzenden Entladungen nicht ausgesetzt ist.

Kl. 12i. Nr. 186164 vom 3/2. 1906. [11/6. 1907].

Theodor Meyer, Offenbach, *Tangentialkammer für Schwefelsäurefabrikation.* Das Prinzip der Tangentialkammer besteht bekanntlich darin, daß durch die besondere Art des Einleitens der Gase der Inhalt der Kammer in Rotation versetzt wird, woraus dann die verschiedenen bekannten Vorteile resultieren. Je lebhafter diese Rotation ist, und je weniger sie sich während der Vorwärtsbewegung von der Decke nach dem Boden der Kammer vermindert, umso bedeutender gestalten sich diese Vorteile. Zu dem Zweck wird nun das Gaszuführungsrohr in zwei oder mehrere entsprechend engere Rohrstränge zerteilt, die einzeln mit der Kammer in bekannter Weise tangential zur Seitenwand an verschiedenen geeigneten Stellen verbunden werden, z. B. ein Rohrstrang, wie üblich, an einer Stelle nahe unter der Kammerdecke und ein zweiter an einer dieser gegenüber und etwa 2 m tiefer gelegenen Stelle. Auf diese Art erhält die rotierende Gasmasse bei jeder folgenden Tangentialzuleitung einen neuen Bewegungsimpuls, während zugleich durch die Einführung in mehreren dünneren Strömen die Arbeit gleichmäßiger auf die Kammer verteilt und für vermehrte Abkühlung gesorgt wird. Um zu bewirken, daß der Gasstrom nicht vorzugsweise den nächsten Weg nimmt, sondern sich möglichst gleichmäßig auf die verschiedenen Rohrzweige verteilt, muß dafür gesorgt werden, daß die Temperatur in den verschiedenen Rohren einander gleich bleibt. Zur Kontrolle der Temperatur sind die Rohre mit Thermometern versehen. Das kürzeste, bezw. die kürzesten Rohre sind außerdem mit Drosselschiebern oder dergl. ausgerüstet, welche derart zu regulieren sind, daß die Temperaturanzeige in den verschiedenen Rohren sich gleichbleibt.

BIBLIOTEKA GŁ. w Krakowie

Kl. 12i. Nr. 186332 vom 18/7. 1905. [15/6. 1907].

Otto N. Witt, Westend b. Berlin, *Verfahren der Überführung von Schwefel in schweflige Säure durch Verbrennen oder in Schwefelblumen durch Kondensation.* Um eine vollständige *Verbrennung des Schwefels*, ohne Mitreißen von Schwefeldämpfen zu erzielen, wird nun dünnflüssig geschmolzener Schwefel durch gespannten Wasserdampf oder Preßluft zerstäubt und die entstehende Wolke von fein verteiltem Schwefel bei genügendem Luftzutritt entzündet und verbrannt. Wird dagegen diese Wolke fein zerstäubten fl. Schwefels in Kammern eingeblasen, in denen sie mit k. Luft zusammentrifft, so werden Schwefelblumen erhalten.

Kl. 12i. Nr. 186333 vom 21/11. 1905. [15/6. 1907].

Paul Winand, Cöln, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoffdioxyd durch Einwirkenlassen von Stickoxyd auf konzentrierte Salpetersäure.* Um die bekannte Darst. von *Stickstoffdioxyd* durch Einwirkenlassen von Stickoxyd auf konz. Salpetersäure ergiebiger zu gestalten, wird nun das Stickoxyd auf die Salpetersäure in einem Gegenstromapp., von welchem der der Säurezuführung nächstgelegene Teil gekühlt, während der dem Säureaustritt naheliegende Teil erwärmt wird, zur Einw. gebracht. Dadurch wird im ersteren Teile der bei der Rk. $2HNO_3 + NO = H_2O + 3NO_2$ gebildete Wasserdampf zum Teil zurückgehalten und im letzteren Teil die Rk., die infolge der eingetretenen Verdünnung der Salpetersäure träge sein würde, unterstützt. Die abfließende verd. S. kann man vorteilhaft zwecks weiterer Darst. von Stickoxyd in an sich bekannter Weise auf metallisches Kupfer einwirken lassen. Um weiterhin die sämtliche in dem Verf. verwendete Salpetersäure in NO_2 zu verwandeln und nicht einen großen Teil der S. in Form von Kupfernitrat zu verlieren, kann man vorteilhaft durch die bekannte Umsetzung, $Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2HNO_3$, die Salpetersäure wieder frei machen und sie in einer Destillierkolonne austreiben und darauf in reinem Zustande (event. nach erfolgter Kondensation) in den Prozeß wieder einführen. Infolge der B. des W. bei der Stickstoffdioxydbildung, welches als Verdünnungsmittel wirkt, wird ein Teil der Salpetersäure der Rk. entzogen, indem er in Dampfform mit den Dämpfen von W. und Stickstoffdioxyd aus dem Apparat abzieht. Diese Salpetersäure kann zwar durch Kondensation wiedergewonnen und an einer anderen Stelle dem Prozesse wieder zugeführt werden. Vorteilhafter aber wird der W. und Salpetersäure in Dampfform enthaltende Strom von Stickstoffdioxyd mit dem Rest von Stickoxyd durch konz. Schwefelsäure bei geeigneter Temperatur, und zwar zweckmäßig im Gegenstrome geleitet, wodurch sämtliches W. von der Schwefelsäure gebunden wird, so daß Stickoxyd und Salpetersäure wieder aufeinander einwirken können. Statt konz. Schwefelsäure kann hierbei auch ein anderes wasserentziehendes Mittel verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 186630 vom 24/2. 1906. [20/6. 1907].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Aluminatsilicaten oder künstlichen Zeolithen.* Zur Herst. von *wasserhaltigen Aluminatsilicaten* oder *künstlichen Zeolithen* in krystallartiger Form werden beim Schmelzen von Tonerdemineralien oder Tonerdesilicaten oder Aluminaten mit Alkalisilicat oder mit Alkali oder Alkalicarbonat unter Zusatz von Quarz oder quarzreichen Gesteinen die Mengenverhältnisse so reguliert, daß in dem Schmelzprod. freies Alkali oder Alkalicarbonat nicht enthalten ist, worauf die Schmelze mit W. ausgezogen wird. Die so erhaltenen Zeolithe sind infolge ihrer krystallartigen, bald körnigen, bald blätterigen Beschaffenheit sehr leicht durchlässig, zeigen keine Neigung, kolloidale Lsgg. zu bilden, und sind deswegen von größtem technischen Werte. Sie tauschen ihre Basen sehr leicht aus und können durch Waschen mit Salzlsgg. in beliebig andere Zeolithe verwandelt werden. Selbstverständlich kann

man auch direkt Alkalisilicat an Stelle von Alkali oder Alkalicarbonat u. Quarz zur Schmelze verwenden.

Kl. 12k. Nr. 182774 vom 15/5. 1906. [27/3. 1907].

J. Tscherniac, London, *Verfahren zur Ausscheidung von Cyanalkalien aus ihren Lösungen.* Das Verf. beruht auf der überraschenden Beobachtung, daß *kaustisches Natron* mit Leichtigkeit imstande ist, das Cyanid aus seiner konz. Lsg. zu verdrängen und letzteres mit geringem Wassergehalt auszuscheiden, gleichgültig, ob beim Zusatz des Natrons gekühlt wird oder nicht. Man verfährt dabei wie folgt: Durch Einleiten von blausäurehaltigen Gasen in eine Natronlauge von geeigneter Konzentration bereitet man eine Lsg. von 30% NaCN. In dieser Lsg. löst man das dem anfänglichen Gehalt an Natron entsprechende Quantum festen Natrons auf, wobei zunächst keine oder nur eine unbedeutende Ausscheidung erfolgt. Die so erhaltene Lsg. wird abermals mit Blausäuregas nahezu gesättigt, unter Kühlung wo nötig, u. wieder dieselbe Menge Natron aufgelöst. Jetzt scheidet sich infolge der aussalzenden Wrkg. des kaustischen Natrons annähernd die Hälfte des in der Lsg. vorhandenen Cyanids aus, gleichgültig, ob man kühlt oder nicht, in Form eines feinen, weißen, leicht von der Mutterlauge zu trennenden Nd. Die Mutterlauge wird wieder mit blausäurehaltigem Gas behandelt, mit dem entsprechenden Gewicht Natron versetzt, wobei wieder *Cyannatrium* ausgeschieden wird etc. Ab u. zu engt man die Lauge im Vakuum etwas ein. Wird die Lsg. des Cyannatriums dabei so weit konz., daß sie in der Kälte zu Krystallen des wasserhaltigen Salzes erstarrt, u. dann mit der entsprechenden Menge festen Natrons versetzt, so sieht man in dem Maße, als das Natron in Lsg. geht, die Krystalle verschwinden, während sich das wasserfreie Salz als weißes, sandiges Pulver abscheidet, auch wenn man die hierbei stattfindende, ohnehin geringe Erwärmung hintanhält. Das gleiche Verf. ist für *Cyankalium* verwendbar.

Kl. 12k. Nr. 184144 vom 22/10. 1905. [20/4. 1907].

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniumnitrat aus Natriumnitrat und Ammoniumsulfat.* Das bekannte Verf. zur Darst. von *Ammoniumnitrat* durch Umsetzung von Natriumnitrat u. Ammoniumsulfat in wss. Lsg. unter Verwendung des Natriumnitrats im Überschusse wird nun derart ausgeführt, daß die Lsg. zunächst zwecks hinreichender Abscheidung der Natriumsalze so weit eingedampft wird, daß sie bei 50° oder höherer Temperatur mit Natriumnitrat gesättigt ist, hierauf bis nahe zum Beginn der Ammoniumnitratausscheidung abgekühlt und schließlich der von den ausgeschiedenen Natriumsalzen getrennten Mutterlauge so viel W. zugefügt wird, daß bei der weiteren Abkühlung auf Zimmertemperatur die in der Mutterlauge verbliebenen Natriumsalze gelöst bleiben, und sich lediglich reines Ammoniumnitrat ausscheidet.

Kl. 12k. Nr. 185196 vom 15/7. 1905. [16/5. 1907].

Jan Adriaanse, Harderwijk, Niederl., *Destillationsapparat für Ammoniakwasser mit als Rührer ausgebildeten Eintauchglocken.* Der bekannte Destillationsapp. für Ammoniakwasser mit als Rührer ausgebildeten Eintauchglocken, wird nun so ausgeführt, daß die Rührflügel der Eintauchglocken der untersten Schalen derart nahe an den Boden der Schalen heranreichen, daß sie nicht nur die Mischung des Kalkwassers mit dem Rückstandswasser befördern, sondern auch die B. von Kalkablagerungen während des Betriebes verhindern und bei Betriebsunterbrechungen eine Reinigung ohne Öffnen des App. ermöglichen.

Kl. 12i. Nr. 184228 vom 15/8. 1905. [1/5. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 182299 vom 21/5. 1905; vgl. C. **1907**. I. 1604.)

Georg Schicht, Wien, *Krystallisiervorrichtung, insbesondere zur Herstellung von Krystallsoda und Glaubersalz.* Die Vorrichtung des Hauptpat. wird nun dahin verbessert, daß die Kühlzellen oben mit seitlichen Armen versehen sind, die gleichzeitig durch Aufliegen auf dem Rand des die Lsg. enthaltenden Behälters zum Tragen der Zellen sowie durch entsprechende Ausgestaltung zum Zufluß, bezw. Abfluß der Kühlflüssigkeit dienen. Dies ist einfacher Weise dadurch erreicht, daß die seitlichen Arme als Rinnen oder dergl., z. B. in U-Form, ausgebildet sind.

Kl. 12i. Nr. 184728 vom 15/2. 1905. [3/5. 1907].

Joh. Behrens, Bremen, *Verfahren zur Darstellung von Alkalidicarbonaten durch Behandlung der entsprechenden wasserfreien Monocarbonate mit Kohlendioxyd und eine diesem äquimolekulare Menge Wasserdampf enthaltenden Gasen.* Man hat bereits versucht, *Dicarbonat in fester Form* dadurch zu gewinnen, daß man CO_2 und Wasserdampf in molekularen Mengen auf wasserfreie Soda einwirken läßt, wobei, um Wasserdampfkondensation zu verhindern, die Temperatur 70° betragen muß. Um die bei dieser der Zersetzungstemperatur des Dicarbonats naheliegenden Temperatur nicht durchführbare Rk. dennoch zu ermöglichen, wird dieselbe nunmehr unter Druck und wie üblich unter Verwendung CO_2-haltiger Koksverbrennungsgase ausgeführt. Die Höhe des anzuwendenden Druckes entspricht natürlich dem bei der betreffenden Zersetzungstemperatur herrschenden Gasdruck; denn der Partialdruck des durch Stickstoff verd. Kohlendioxyds und Wasserdampfes muß ja die Zersetzungsspannung des Dicarbonats bei dieser Temperatur überwinden. Zum Gelingen der Rk. trägt aber auch der im Gasgemisch enthaltene Stickstoff bei. Denn wollte man reines $CO_2 + H_2O$ verwenden, so liegt die Gefahr einer vorzeitigen Kondensation des Wasserdampfes durch die Druckerhöhung sehr nahe. Daher ist die Ggw. eines indifferenten Gases, in diesem Falle also des Stickstoffs, von Bedeutung, um die Kondensation des Wasserdampfes unter allen Umständen zu verhüten. Das molekulare Verhältnis von CO_2 und H_2O in dem Gasgemisch muß möglichst innegehalten werden. Unter keinen Umständen darf ein Überschuß an Wasserdampf vorhanden sein, da in diesem Falle das trockene Carbonatpulver leicht Krystallwasser aufnimmt, zusammenbackt und zu einer harten M. erstarrt. Hierdurch würde aber der ganze Prozeß zum Stillstand kommen. Das dauernde Lockerbleiben der Absorptionsmasse, sowohl in ihrem Zustande als Monocarbonat, wie als Dicarbonat, ist also ein wesentlicher Faktor für das Gelingen des Verf., und es ist daher darauf zu achten, daß den CO_2-haltigen Verbrennungsgasen immer das richtige Quantum Dampf zugeführt wird. Am sichersten und zugleich am einfachsten ist es, die *Auspuffgase* eines Sauggas-, bezw. Generatorgasmotors zu benutzen; denn da das im Generator nach der Gleichung $C + H_2O = CO + H_2$ erzeugte Gas im Zylinder des Gasmotors nach der Gleichung $CO + H_2 + O_2 = CO_2 + H_2O$ verbrennt, so enthalten die Auspuffgase das Kohlendioxyd und den Wasserdampf gleich im genau molekularen Verhältnis gemischt und können direkt auf das trockene Monocarbonat geführt werden. Dazu kommt noch, daß die Auspuffgase so stark mit Stickstoff verd. sind, daß selbst bei starker Kompression eine vorzeitige Kondensation des Wasserdampfes nicht zu befürchten ist.

Kl. 12i. Nr. 186398 vom 13/10. 1906. [15/6. 1907].

Theodor Meyer, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von trockenem Chlorwasserstoffgas aus Kochsalz mittels Schwefelsäure unter gleichzeitiger Gewinnung von Disulfat.* Das Verf. bezweckt, das Festwerden der Reaktionsmasse zu ver-

hindern und eine rationelle Fabrikation zu sichern; dasselbe beruht auf der Beobachtung, daß 1. in einem entsprechend großen Überschuß von *heißflüssigem Disulfat Kochsalz* sich unter vollständiger Austreibung des Chlorwasserstoffs glatt auflöst; 2. daß konz. Schwefelsäure von wenigstens 90% H_2SO_4 ohne Gefahr des Schäumens oder sonstiger Unzuträglichkeiten in heißfl. Disulfat eingeleitet werden kann, und 3. daß infolge der Differenz der D.D. von heißfl. Disulfat und von Schwefelsäure, sowie des Diffusionsbestrebens der letzteren eine regelmäßige Zirkulation in der Fl. während des Einleitens der Schwefelsäure stattfindet, deren Ergebnis eine gute Durchmischung ist. Danach wird nun die Zersetzung des Kochsalzes vorgenommen in einem Medium von heißflüssigem Disulfat, in welches an geeigneter Stelle zeitweise oder ununterbrochen Schwefelsäure von mindestens 90% H_2SO_4 in dem der eingetragenen Kochsalzmenge entsprechenden Verhältnisse eingeleitet wird, während die der Neubildung entsprechende Menge Disulfat von einer anderen geeigneten Stelle aus abfließt.

Kl. 12m. Nr. 185030 vom 2/3. 1906. [14/5. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 180554 vom 8/6. 1905; vgl. C. **1907**. II. 1605.)

Adolf Clemm, Mannheim, *Verarbeitung von Bauxit und Alkalisulfat auf Tonerde und Alkalisulfide.* Bei Ausführung des Verf. des Hauptpat. hat sich ergeben, daß man behufs Ausfällens der Tonerde aus der Glühmasselauge die schweflige S. durch Schwefelwasserstoff ersetzt. Es fällt alsdann reine *Tonerde* aus, jedoch unter gleichzeitiger B. von *Natriumsulfhydrat* und *Schwefelnatrium,* die in Lsg. bleiben. Diese Lsg. kann direkt (z. B. in der Farbenfabrikation) Verwendung finden, man kann sie auch durch Einleiten von schwefliger S. auf *Thiosulfat* verarbeiten oder auch Schwefelnatrium daraus gewinnen.

Kl. 12n. Nr. 184494 vom 19/1. 1906. [30/4. 1907].

Charles Ernest Acker, Niagara Falls, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Chlorverbindungen des Zinns.* Die bisherigen Verff. zur Darst. von Chlorzinnlsgg. aus Zinnchlorür und Kaliumchlorat sind umständlich, teuer und liefern keine reinen Lsgg. Das neue Verf. beruht auf der bekannten Tatsache, daß Zinn und Chlor bei Zinnüberschuß *Zinndichlorid* und bei Chlorüberschuß *Zinntetrachlorid* bilden, und daß überschüssige Salzsäure die B. von Zinnoxychloriden verhindert, endlich, daß Zinnsalze, in denen das Zinn sich vierwertig befindet, außerordentlich energische Lösungsmittel für Zinn sind. Demnach besteht das Verf. darin, daß man metallisches Zinn in W., in dem Zinntetrachlorid gelöst ist, auflöst und dadurch die vorher vierwertige Lösungsfl. ganz oder teilweise zu dem zweiwertigen Zustand reduziert. Nachdem die Fl. ihr Lösungsvermögen für Zinn verloren hat, wird sie mit Chlorgas in Berührung gebracht, wobei sie wieder in den vierwertigen Zustand übergeführt wird, unter entsprechender Wiederherstellung ihrer Lösungsfähigkeit. Dieses regenerierte Lösungsmittel wird alsdann wiederum mit metallischem Zinn in Berührung gebracht und dann wieder regeneriert u. das Verf. so lange fortgesetzt, bis der gewünschte Konzentrationsgrad erreicht ist, worauf die Chlorzinnlsg. aus dem App. abgezogen und durch eine entsprechende Menge Chloridlsg. ersetzt wird, worauf der Prozeß in der beschriebenen Weise seinen Fortgang nimmt. Das Verf. kann man zu einem kontinuierlichen machen, wenn man die Chlorzinnlsg., während das Verf. seinen Fortgang nimmt, in entsprechend kleinen Mengen von Zeit zu Zeit abzieht und sie durch entsprechende Mengen Chloridlsg. ersetzt. Um eine vierwertige Lsg. zu erhalten, muß man die Fl. an einer Stelle abziehen, die unmittelbar hinter derjenigen liegt, an welcher die Lsg. mit Chlor behandelt worden ist. Enthält die Fl. einen Überschuß an Chlor, so wird dieser durch vorsichtigen Zusatz von Zinnchlorür beseitigt, man erhält als-

dann eine klare, reine, farblose und dichte Lsg. Will man eine Lsg. haben, in der das Zinn in zweiwertigem Zustand enthalten ist, so zieht man die Fl. ab, unmittelbar nachdem sie mit metallischem Zinn in Rk. getreten ist, oder man kann sie als Zinnchloridlösung abziehen und diese dann zum Zweck ihrer Überführung in Chlorürlsg. mit metallischem Zinn behandeln. Aus so hergestellten Lsgg. scheidet sich das Chlorür in Krystallen von großer Reinheit ab, und wenn die Chlorürlsg. bei einer über der normalen liegenden Temperatur dargestellt wurde, so wird nach Abkühlenlassen der Lsg. eine große Ausbeute an solchen Krystallen erzielt.

Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise wird die Zinnlsg. in einem Turm dem Gas entgegengeführt. Auch kann statt reinen Chlors solches mit Salzsäuregas und Luft gemischt verwendet werden. Die B. von Metazinnverbb. wird durch Kühlung der Fl. vermieden.

Kl. 12q. **Nr. 185689** vom 23/6. 1904. [29/5. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Derivaten der Formaldehydsulfoxylsäure.* Die Darst. dieser neuen stickstoffhaltigen Verbb. beruht auf der Beobachtung, daß die bekannten *Formaldehydsulfoxylate* (vgl. Patt. 165807 und 168729; C. **1906**. I. 422 u. 1470) befähigt sind, mit *Ammoniak* und *organischen Aminoverbindungen* unter B. neuer stickstoffhaltiger Derivate schon bei mäßiger Temperatur zu reagieren. Diese Körper besitzen ein starkes Reduktionsvermögen und können daher im Zeugdruck Verwendung finden. So scheidet sich ein Teil des Kondensationsprod. aus *Natriumformaldehydsulfoxylat* und *Anilin* schon beim Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum in feinen Nädelchen aus; es ist äußerst ll. in W. und A., doch erleiden die Lsgg. nach einiger Zeit unter Gelbfärbung Zers., namentlich bei Anwesenheit von S. In trockener Form erleidet sie ebenfalls unter Gelbfärbung Zers., in Pastenform ist sie dagegen recht beständig. Analog wie Anilin reagieren andere aromatische Amine, z. B. *o- und p-Toluidin.* Alle diese Kondensationsprodd. reduzieren Indigcarmin in neutraler Lösung erst in der Wärme, dagegen bei Anwesenheit von SS. schon in der Kälte. Jod- und Permanganatlsgg. werden bei gewöhnlicher Temperatur entfärbt. Im Gegensatz zu den entsprechenden Schwefligsäurederivaten aromatischer Amine geben diese Verbb. mit Cyankalium keine Nitrile. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird wieder Amin abgespalten.

Das aus Natriumformaldehydsulfoxylat und *Ammoniak* erhaltene Prod. bildet eine porzellanartige, weiße M., die sll. in W., nahezu unl. in A. ist. Ein Unterschied dieser Verb. von Formaldehydsulfoxylat besteht in der Unlöslichkeit in Methylalkohol, in dem sich Formaldehydsulfoxylat reichlich löst. Eine wss. Lsg. der neuen Verb. mit etwas Mineralsäure versetzt, reduziert Indigcarmin schon in der Kälte reichlich. Permanganat- und Jodlsgg. werden ebenfalls in der Kälte entfärbt. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird kein Ammoniak abgespalten. Analoge Verbb. erhält man bei Ersatz des Ammoniaks durch aliphatische Amine.

Kl. 12r. **Nr. 185934** vom 22/8. 1905. [17/6. 1907].

Orljavacer Chemische Fabrik, Jakob, Heinrich und Albert Müller, Pakrac, Slavonien, *Verfahren zur Verkohlung von Holzspänen, Holzsägemehl u. dgl.* Werden Sägespane, Sägemehl, überhaupt zerkleinertes Holz mit beliebigem Feuchtigkeitsgehalte, je nach ihrer Beschaffenheit, mit größeren oder kleineren Mengen konz. oder auch verd. mineralischer S., am günstigsten mit *Schwefelsäure*, oder vorerst mit einer Mineralsäure und nachher mit einer die Mineralsäure noch nicht absättigenden Menge eines *Alkalis* oder eines anderen Metallhydrats oder -oxyds, z. B. *Manganoxyd*, versetzt und sodann einer Dest., mit oder ohne Vakuum, unter-

worfen, so erhält man, entgegen den bisher bekannten Prodd., *Holzessig*, frei von Teer, und verkohlten Rückstand. Werden diese teerfreien, essigsauren Dämpfe direkt durch ein glühendes Metallrohr geleitet, so erhält man *Aceton* ganz unmittelbar aus dem Holze. Wird dagegen der gewonnene Holzessig einer nochmaligen Dest. unterworfen, so erhält man in verschiedenen Fraktionen: Im Vorlauf *Holzgeist* und *Holzöle*, im Mittellauf und Nachlauf eine wasserhelle, von Teer und Empyreuma vollkommen freie *Essigsäure*. Der verkohlte Rückstand kann nach besonderem Verf. verarbeitet und als *Kunstspodium* zur *Wichsefabrikation* verwendet werden.

Kl. 21b. Nr. 184388 vom 17/2. 1906. [25/3. 1907].

Carl Bergmann, Oberschöneweide b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Trockenfüllungen für elektrische Sammler durch Mischen von Natronwasserglaslösung und Schwefelsäure.* Um an Stelle der Übelstände erzeugenden gallertartigen Trockenfüllung durch Mischen von *Wasserglas* und *Schwefelsäure* eine bimssteinartige, harte, aber sehr poröse Füllung, welche die Gase frei entweichen läßt, zu erhalten, wird nun eine Schwefelsäure von 1,38—1,84 D. zum Vermischen mit dem Wasserglas verwendet, wobei der Säuregehalt der Trockenfüllung durch nachträgliches Ausziehen mit W. verringert werden kann.

Kl. 21c. Nr. 186779 vom 5/8. 1905. [27/5. 1907].

Norddeutsche Wollkämmerei & Kammgarnspinnerei, Delmenhorst, *Verfahren zur Herstellung haltbarer, elektrisch leitender Öle und Fette.* Um *Öle* u. *Fette*, wie *Talg*, *Vaseline*, *Neutralwollfett*, *Mineralöl*, *Paraffin* u. dgl., leitend zu machen, werden sie nun mit *Schwermetallseifen*, u. zwar mit den *Seifen des Kupfers*, *Zinks*, *Zinns* und *Quecksilbers* verschmolzen.

Kl. 21f. Nr. 184379 vom 9/6. 1905. [25/3. 1907].

Wolframlampen-Aktien-Gesellschaft, Augsburg, *Verfahren zur Herstellung von aus Wolfram oder Molybdän oder Legierungen dieser Metalle bestehenden Glühfäden für elektrische Glühlampen.* Zur Herst. dieser Metallfäden werden mit einem Überzug der genannten Metalle oder deren Legierungen versehene Kohlefäden in höchst verd., inerten Gasen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes kurze Zeit hindurch einer hohen Temperatur ausgesetzt, wobei die Kohlenseele vollkommen von dem Metall aufgenommen wird. Aus dem so entstandenen, homogenen Glühfaden wird sodann der carbidartig gebundene Kohlenstoff in irgendeiner Weise, z. B. mittels des Wassergasprozesses, entfernt. Leicht kann derselbe auch durch Glühen der in die Oxyde der verwandten Metalle (*Wolframoxyd* oder *Molybdänoxyd*) eingebetteten Fäden unter Luftabschluß herausoxydiert werden.

Kl. 21f. Nr. 184704 vom 15/2. 1906. [2/4. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 178475 vom 10/9. 1905; vgl. C. 1906. II. 1701.)

Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Nürnberg, und **W. Nernst**, Berlin, *Herstellung von Glühkörpern aus einer Mischung von Wolframverbindungen und Leitern zweiter Klasse, insbesondere seltenen Erden.* Um bei Herst. der Glühkörper gemäß dem Hauptpat. eine möglichst innige Mischung von *Wolframverbb. und Leitern zweiter Klasse* zu erzielen, werden die genannten Mischungen vor ihrer Reduktion im Wasserstoffstrom durch Erhitzen zu chemischen Verbb., wie beispielsweise gemäß den Gleichungen: $ThO_2 + 2WO_3 = ThW_2O_8$ und $ZrO_2 + 2WO_3 = ZrW_2O_8$, zu *Thorium-*, bzw. *Zirkonwolframat* vereinigt.

Kl. 21f. Nr. 184705 vom 28/3. 1906. [2/4. 1907].

Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin, *Verfahren zur*

Herstellung von metallischen Leuchtkörpern für elektrische Glühlampen. Das Verf. zur Herst. metallischer Leuchtkörper (Metallfäden) für elektrische Glühlampen durch Erhitzen der Rohfäden in Ggw. reduzierender Gase durch den elektrischen Strom bis zur Weißglut wird nun dadurch verbessert, daß die B. von dem Verf. schädlichem Wasserdampf aus den erhitzten Metallteilen der Apparatur vermieden, bzw. unschädlich gemacht wird. Der Wasserdampf bildet sich dabei dadurch, daß die an der Oberfläche oxydierten Metallteile während des Glühprozesses reduziert werden ($CuO + H_2 = H_2O + Cu$). Die Patentschrift gibt eine Reihe der hierzu sich dem Fachmanne leicht darbietenden Methoden und eine zur Ausführung des Prozesses geeignete Apparatur an.

Kl. 21f. Nr. 185498 vom 21/11. 1906. [22/4. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 169547 vom 12/10. 1905; vgl. C. **1906**. I. 1639.)

Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg, *Metalladerkohle.* Um auch bei solchen Kohlen, wo die Unterbringung des zur Aufnahme der Metallader bestimmten besonderen Kanals im Kohlenmantel nicht möglich ist, der Metallader eine ganz bestimmte Lage zu geben, wird nun der Kohlenmantel an seinem inneren Umfange der ganzen Länge der Kohle nach mit einem Ansatz mit ausgesparter Nut von beliebigem Querschnitt, in die die Metallader zu liegen kommt, versehen.

Kl. 21f. Nr. 185545 vom 12/8. 1905. [22/4. 1907].

Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin, *Leuchtkörper für elektrische Glühlampen aus Osmium-Iridium.* Die neuen *Leuchtkörper aus Osmium-Iridium* sind durch einen Gehalt von wenigstens 30% eines der beiden Bestandteile gekennzeichnet. Fein verteiltes *Osmium* u. fein verteiltes *Iridium* lassen sich, innigst gemischt, in Weißglut zu einem Körper zusammensintern, der ebenso wie das natürliche *Osmium-Iridium* der *elektrischen Zerstäubung* äußerst widersteht.

Kl. 21f. Nr. 185585 vom 9/6. 1905. [22/4. 1907].

Wolframlampen-Akt.-Ges., Augsburg, *Verfahren zur Herstellung von aus Wolfram oder Molybdän oder Lagerungen dieser Metalle bestehenden Glühkörpern für elektrische Glühlampen.* Die aus Patentschrift 154262 (vgl. C. **1904**. II. 927) bekannten Glühkörper aus *Wolfram und Molybdän* werden nun ebenfalls kohlenstofffrei dadurch hergestellt, daß durch Wasserstoff zu Metall reduzierbare Verbb. dieser Metalle (wie Oxyde, Sulfide, Chloride etc.) in Pulverform mit einer ohne Rückstand verdampfbaren Fl. zu einer plastischen M. angemacht, diese in Form des Glühkörpers gepreßt und sodann in einer Atmosphäre von Wasserstoff bis zur erfolgten Reduktion erhitzt werden. Ebenso können die Metalle selbst in pulverförmigem Zustande mit *Schwefel* gemischt und sodann nach Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels (wie Schwefelkohlenstoff) gepreßt und die so entstandenen Körper in einer *Wasserstoffatmosphäre* geglüht werden. Auch können die mit Schwefel vermengten Metallpulver (ohne Lösungsmittel) während des Preßprozesses bis zum Plastischwerden des Schwefels erhitzt werden. Durch das Glühen der Schwefelmetallgemische in einer Wasserstoffatmosphäre findet zunächst die Überführung der Metalle in Sulfide statt, die aber sofort zu reinem Metall reduziert werden.

Kl. 21f. Nr. 185906 vom 13/2. 1906. [29/4. 1907].

Wolframlampen-Akt.-Ges., Augsburg, *Verfahren zur Herstellung von mit metallischem Wolfram oder Molybdän oder Legierungen dieser Metalle überzogenen Kohle- oder Metallfäden.* Um mittels des bekannten Verf. zur Herst. von mit metallischem *Wolfram* oder *Molybdän* oder Legierungen dieser Metalle überzogenen Kohle- oder Metallfäden, bezw. metallhaltigen Kohlefäden durch Erhitzen dieser

Fäden in einer Atmosphäre von verflüchtigten Verbb. dieser Metalle bei Ggw. reduzierender Gase Fäden *gleichen elektrischen Widerstandes* zu erhalten, wie sie zur Herst. *mehrfädiger Glühlampen* erforderlich sind, werden die Fäden während des Überzugsprozesses in Serie geschaltet. Dabei ist es vorteilhaft, die zu überziehenden Fäden zuerst einzeln mit einem schwachen Überzug zu versehen, worauf sie in Serie geschaltet dem weiteren Überzugsprozeß unterworfen werden. Dasselbe Resultat wird aber auch erzielt, wenn von den zu überziehenden Fäden zuerst einer allein mit einem schwachen Überzug versehen wird, worauf ein zweiter in Serie zugeschaltet und gleichfalls schwach überzogen wird, welche Arbeitsweise solange fortgesetzt wird, bis sämtliche Fäden in Serie geschaltet einen schwachen Überzug erhalten haben, worauf der Überzugsprozeß, soweit erwünscht, fortgesetzt und beendet wird.

Kl. 21f. **Nr. 186625** vom 5/4. 1905. [21/5. 1907].

W. C. Heraeus, Hanau a. M., *Vakuum-Metalldampflampe.* Zwecks Erzielung einer Spektrenmischung von beabsichtigtem Intensitätsverhältnis werden nun bei *Vakuum-Metalldampflampen*, bei welchem die negative oder beide Elektroden aus einem Gemenge zweier oder mehrerer Metalle von verschiedener Verdampfungstemperatur bestehen, die bei höherer Temperatur verdampfenden Metalle in größerer Menge angewandt als die bei niedrigerer Temperatur verdampfenden. So hat man z. B. ein vorzügliches Resultat mit einer Mischung aus 98% *Cadmium* und 2% *Quecksilber* erzielt. Noch bessere Resultate erzielt man, wenn man die zur Verdampfung zu bringenden Metalle in einem Metalle löst, welches selbst sich an der Verdampfung nicht beteiligt, sondern lediglich als Lösungs- und Verdünnungsmittel dient. Unter Benutzung einer *Quarzgaslampe* lassen sich auf diese Weise z. B. mit Mischungen aus *Zinn* mit 5% Cadmium und 2% Quecksilber gute Resultate erzielen. Das Spektrum des Zinns erscheint dabei überhaupt nicht, da die mittlere Temperatur des Lampenraums weit unter der Siedetemperatur des Zinns im Vakuum (1200°) liegt.

Kl. 21f. **Nr. 187083** vom 21/6. 1905. [3/6. 1907].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Glühkörper für vorzugsweise mit Wechselstrom gespeiste, im Vakuum oder in indifferenten Gasen brennende elektrische Lampen.* Die Glühkörper, welche eine genügende Lebensdauer besitzen, bestehen aus einem *Leiter zweiter Klasse* (*seltenen Erden*, wie *Zirkonoxyd* und *Yttererden*) und *Wolfram* oder Wolframlegierungen; sie enthalten sozusagen den Anwärmer u. den Leuchtkörper der Nernstlampe in einem einzigen Faden vereinigt, doch können diese Glühkörper natürlich nur im Vakuum oder indifferenten Gasen und außerdem nur mit *Wechselstrom* gebrannt werden, da Gleichstrom elektrolytische Zers. und damit Zerstörung des Glühkörpers bewirkt; auch empfiehlt sich die Vorschaltung eines Polsterwiderstandes, am besten die von Eisenwiderständen.

Kl. 21h. **Nr. 186383** vom 4/9. 1902. [13/5. 1907].

Kryptolgesellschaft m. b. H., Bremen, *Elektrische Heizvorrichtung.* Das wesentliche Merkmal dieser elektrischen Heizvorrichtung, bei welcher der zu erhitzende Behälter ganz oder teilweise von der bekannten kleinstückigen, stromleitenden, kohlehaltigen Widerstandsmasse (*Kryptol*) umgeben ist, welche hauptsächlich zur Beheizung von *Heizkanälen*, *Muffeln* u. dgl. dienen soll, besteht darin, daß der Querschnitt der Widerstandsmasse in der Längsrichtung des Behälters von einer Stromzuleitungsstelle zur anderen allmählich ansteigt, zum Zwecke, in verschiedenen Teilen des Behälters verschiedene Wärmegrade zu erzeugen.

Kl. 22a. Nr. 182852 vom 14/7. 1904. [2/4. 1907].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe.* Nachchromierbare, bezw. nachkupferungsfähige *o-Oxymonoazofarbstoffe* werden nun erhalten, wenn man die *2-Diazo-1-naphthol-4-sulfosäure* und *2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure* (bezw. deren Anhydride) in der nach dem Verf. des Pat. 171024 (vgl. C. **1906**. II. 474) erhältlichen Form mit den üblichen Chromogenen: Naphtholen, deren Monosulfo- und Carbonsäuren, Aminonaphtholen und Sulfosäuren derselben, m-Aminophenolen und m-Diaminen, kombiniert, jedoch unter Ausschluß der durch die Patt. 145906, bezw. 148881 (vgl. C. **1903**. II. 1099 u. **1904**. I. 619) bereits geschützten Kombinationen von 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure mit β-Naphthol und 1,8-Aminonaphthol-4-sulfosäure.

Kl. 22a. Nr. 182853 vom 29/4. 1905. [2/4. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen der o,o-Diaminophenol-p-sulfosäure.* Als Ausgangspunkt für dieses neue Verf. dient die *o-Nitro-o-acetylaminophenol-p-sulfosäure*, die entweder durch Acetylieren der o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure oder durch Nitrierung der acetylierten o-Aminophenol-p-sulfosäure erhalten wird. Diese läßt sich nämlich, im Gegensatz zur o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure glatt durch Reduktion mit Eisen und SS. in die *Acetyldiaminophenolsulfosäure* überführen, welche ebenso glatt durch Einw. salpetriger S. in die *Diazo-o-acetylaminophenol-p-sulfosäure* übergeht, welche sich nun, ohne daß die Diazogruppe irgendwie angegriffen wird, zur *o-Diazo-o-aminophenol-p-sulfosäure* durch Erwärmen mit verd. SS. auf etwa 40 bis 60° verseifen läßt. Durch einfache Kombination mit den üblichen Chromogenen werden aus ihr dann die aus Pat. 148212 (vgl. C. **1904**. I. 487) bekannten u. nach einem umständlicheren Verf. gewonnenen Monoazofarbstoffe erhalten.

Kl. 22a. Nr. 183331 vom 1/7. 1904. [10/4. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 181326 vom 10/5. 1904; vgl. C. **1907**. I. 1713.)

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.* Es hat sich ergeben, daß außer den im Hauptpat. genannten Komponenten auch die *m-Aminophenole* und *m-Diamine* fähig sind, sich mit großer Leichtigkeit mit den nach Pat. 171024 (vgl. C. **1906**. II. 474) erhältlichen 1-Diazo-2-naphtholsulfosäuren, bzw. den Sulfosäuren des Naphthalin-1,2-diazooxydes zu vereinigen unter B. von technisch ebenfalls sehr wertvollen Farbstoffen. Die Kuppelung der Diazosulfosäuren mit den Diaminen tritt in vorliegenden Fällen besonders leicht in essigsaurer oder doch neutraler Lsg. ein, mit den Aminophenolen jedoch am zweckmäßigsten in Ggw. von Ätzkalk. Die so erhältlichen Farbstoffe färben Wolle aus essigsaurem Bade in ziegelroten bis dunkelbraunvioletten Tönen, welche durch darauffolgende Behandlung mit Kaliumbichromat in violett- bis grünlichschwarze, mit Kupfersulfat in bräunlich- bis schwarzviolette Nuancen von sehr guter Licht- und bezüglich der chromierten Färbungen zum Teil ausgezeichneter Walk- und Pottingechtheit übergehen.

Kl. 22a. Nr. 184689 vom 28/9. 1905. [13/5. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 175827 vom 11/7. 1905; vgl. früheres Zus.-Pat. Nr. 178304; C. **1906**. II. 1794.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß man in Anwesenheit von Kalkhydrat an Stelle der in dem Pat. 175827 bezeichneten Aminophenole solche diazotierte Nitro-o-aminophenole,

die zugleich Paranitranilinderivate sind, mit 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure umsetzt. Solche Nitro-o-aminophenole sind z. B.: *Nitroaminophenol*, $NH_2 \cdot OH \cdot NO_2$ = 1,2,4 (Pat. 165650; vgl. C. **1906**. I. 516), *Nitroaminokresol*, $NH_2 \cdot OH \cdot NO_2 \cdot CH_3$ = 1,2,4,5, *Nitrochloraminophenol*, $NH_2 \cdot OH \cdot NO_2 \cdot Cl$ = 1,2,4,5, *Nitroaminooxybenzoesäure*, $NH_2 \cdot OH \cdot NO_2 \cdot COOH$ = 1,2,4,5. Die noch nicht bekannten Oxy-p-nitranilinderivate können durch Einw. von Phosgen auf die entsprechenden o-Aminophenole, Nitrieren der so entstehenden Carbonylverbindungen u. nachfolgendes Erhitzen mit verseifenden Mitteln, wie z. B. Kalkhydrat, Soda etc., dargestellt werden. Das Nitrochloraminophenol bildet ein gelbbraunes, krystallinisches Pulver, welches sich in h. W. schwer mit gelber Farbe löst. Das salzsaure Salz ist schwerer l. als das des 5-Nitro-6-aminophenols. Die Lsg. in verd. Alkalien ist tief rotbraun gefärbt. Mit Salzsäure und Nitrit behandelt, bildet es eine wl. Diazoverbindung. Das Nitroaminokresol und seine wl. Diazoverb. sind gelbgefärbt. Die Base ist l. in h. W. und in verd. Salzsäure. Die Lsg. der Alkalisalze ist rotbraun. Die Nitroaminooxybenzoesäure bildet gelbgefärbte, in h. W. l. Krystallnädelchen; mit Alkalien bildet sie gelbbraune Lsgg. Das ll. salzsaure Salz gibt mit Nitrit eine wl., gelbe Diazoverbindung. Die nach dem neuen Verf. erhältlichen Farbstoffe geben, als Chromlacke auf der Wolle fixiert, schöne und echte blaue Färbungen.

Kl. 22b. Nr. 181879 vom 21/3. 1903. [3/4. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 172464 vom 1/3. 1903; vgl. C. **1906**. II. 645.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe.* Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpat. die dort verwendeten α-Polyaminoanthrachinone durch die entsprechenden *α-Oxyanthrachinone*, so gelingt es auch, diese mit den Sulfosäuren und Carbonsäuren primärer aromatischer Amine zu kondensieren. An Stelle des Gemisches der α-Polyoxyanthrachinone mit Zinnoxydul kann man die entsprechenden Leukooxyanthrachinone benutzen. Bei Anwendung von Chinizarin werden als Endprodd. der Rk. dieselben grünen Farbstoffe gebildet, die unter gleichen Umständen aus 1,4-Diaminoanthrachinon, bezw. 1,4-Aminooxyanthrachinon erhalten werden. Als Zwischenprodd. entstehen violette Farbstoffe, die noch eine Hydroxylgruppe enthalten. Verwendet man das nach dem Verf. der deutschen Patentschrift 148792 (vgl. C. **1904**. I. 557) dargestellte *Leuko-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinon*, so gelingt es, bei Anwendung sämtlicher Sulfosäuren oder Carbonsäuren primärer aromatischer Amine blaue Farbstoffe zu erhalten, die der Analyse nach Derivate von Diarylidodioxyanthrachinonen sind. Diese Körper sind demnach zum Teil isomer mit den grünen, im französischen Pat. 338566 beschriebenen Farbstoffen, die dadurch gewonnen werden, daß man Leuko-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinon mit aromatischen Aminen kondensiert und die Kondensationsprodd. sulfoniert. Auffallenderweise wird bei Anwendung der p-Toluidinsulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2$ = 1 : 2 : 4) besonders leicht neben dem blauen ein grüner Farbstoff erhalten, der unter gewissen Bedingungen als alleiniges Prod. der Rk. entsteht. Dieser Farbstoff, der bei der Analyse gut stimmende Zahlen für eine *Di-p-toluidodioxyanthrachinonsulfosäure* ergab, entspricht in seinen Eigenschaften im allgemeinen dem p-Toluidinfarbstoff des französischen Pat. 338566. Man muß aus diesen Tatsachen wohl folgern, daß die neuen grünen Farbstoffe Dioxyderivate vom Chinizaringrün sind, während die blauen die Arylidogruppen auf beiden Benzolkernen des Anthrachinons verteilt, also wahrscheinlich in 1,5-Stellung enthalten.

Kl. 22b. Nr. 183332 vom 20/5. 1906. [11/4. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 148792 vom 1/2. 1903; vgl. C. **1904**. I. 557.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren*

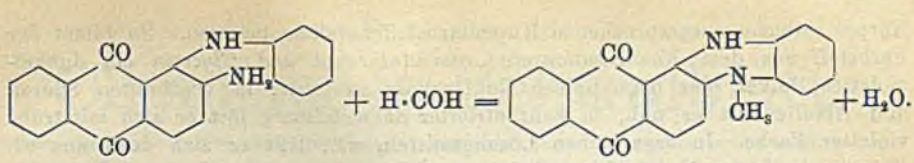
zur Darstellung von Leukooxyanthrachinonen. Zu demselben Resultat wie nach dem Hauptpat. gelangt man nun, wenn man an Stelle der p-Aminooxyanthrachinone solche Derivate dieser Körper benutzt, welche in β-Stellung zu einem Hydroxyl noch eine Aminogruppe enthalten. Der Ersatz z. B. von 4-Nitro- bezw. 4-Amino-1-oxyanthrachinon durch 2·4-Dinitro-1-oxyanthrachinon bezw. 2·4-Diamino-1-oxyanthrachinon ist deshalb von wirtschaftlicher Bedeutung, weil solche Polynitro- bezw. Aminoderivate leicht zugänglich sind, während die Nitrierung der α-Oxyanthrachinone zu den entsprechenden p-Nitroverbb. entweder nicht glatt, oder nur auf Umwegen gelingt. Von den hier zur Anwendung kommenden Prodd. sind *Tetranitroanthrarufin*, *Tetranitrochrysazin* und *Tetraaminochrysazin* bekannt; das durch Reduktion von *Tetranitroanthrarufin* erhältliche *Tetraaminoanthrarufin* ist ein dunkelviolettes krystallinisches Pulver, das bei 300° noch nicht schmilzt. Vom blauen Tetraaminochrysazin unterscheidet es sich besonders durch die Unlöslichkeit in Soda und in Alkalien und durch die rötere Farbe der Lsg. in indifferenten Lösungsmitteln. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelb; sie wird durch Erhitzen rot und durch Zusatz von Borsäure blau. Das *2·4-Dinitro-1-oxyanthrachinon* wird durch weiteres Nitrieren von *1·4-Nitrooxyanthrachinon* oder durch direktes Erhitzen von *Erythrooxyanthrachinon* mit etwa der vierfachen Menge Salpetersäure von 42° Bé. als gelbes krystallinisches Pulver gewonnen. Es ist in indifferenten Lösungsmitteln zwl. und krystallisiert aus Eg. in kleinen derben Prismen, F. 243°. Das daraus durch Reduktion mittels Schwefelnatrium erhältliche *2·4-Diamino-1-oxyanthrachinon* bildet, aus Eg. umkrystallisiert, schöne braunrote Nadeln, F. 266°. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird durch Borsäure rot. Durch Zusatz von W. zur konzentrierten schwefelsauren Lsg. wird diese rot, indem sich ein roter Nd. abscheidet. Der Körper ist in indifferenten Lösungsmitteln zll. mit roter Farbe.

Kl. 22b. Nr. 183395 vom 31/3. 1903. [11/4. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Farbstoffen der Anthracenreihe.* Neue, noch wasserlöslichere Farbstoffe der Anthracenreihe werden nach Analogie des Verf. des Pat. 119362 (vgl. C. 1901. I. 867 und das am. Patent 666594) erhalten, wenn man die durch Einw. von Brom oder bromentwickelnden Körpern auf *1·5-* bzw. *1·8-Aminoanthrachinonsulfosäuren* erhältlichen *Brom-1·5-* bezw. *1·8-aminoanthrachinonsulfosäuren* mit aromatischen Aminen, besonders mit Anilin und p-Toluidin, kondensiert und die so erhaltenen Kondensationsprodd. sulfoniert. Auch in den so gewonnenen Kondensationsprodd. bleibt wie dort die Sulfogruppe erhalten und nur das in α-Stellung befindliche Halogen wird durch einen Arylaminrest ersetzt. Die neuen Farbstoffe (Kondensationsprod. aus einem Gemisch von 1·5- und 1·8-Derivaten und p-Toluidin) färben ungebeizte Wolle z. T. in sehr reinen blauen Tönen; werden die reinen 1·5- bezw. 1·8-Derivate verwendet, so werden Farbstoffe von etwas mehr grünen bezw. roten Nuancen erhalten. Die Anilinderivate färben etwas röter als die entsprechenden p-Toluidinkondensationsprodd.

Kl. 22b. Nr. 184391 vom 21/12. 1905. [29/4. 1907].

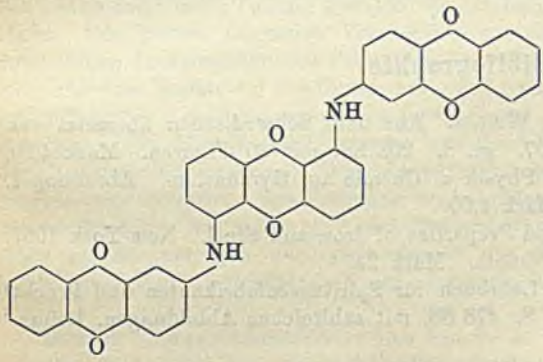
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von neuen stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.* Läßt man *Aldehyde* auf *o-Aminoarylidoanthrachinone* einwirken, so entstehen neue Farbkörper, welche voraussichtlich Azine sind. Die Rk. würde z. B. durch folgende Gleichung ausgedrückt werden können:



Die so erhältlichen Prodd. liefern beim Sulfieren wertvolle Farbstoffe, welche Wolle in klaren und echten blauen bis grünen Tönen anfärben. Das Produkt (*Azin*) aus *1-p-Toluido-2-aminoanthrachinon* (erhältlich aus 1-Nitro-2-aminoanthrachinon + p-Toluidin) u. *Formaldehyd* krystallisiert aus Eg., Pyridin etc.; die Sulfosäure desselben färbt Wolle in schönen grünblauen Tönen an; dasjenige aus *1-p-Toluido-2-amino-3-bromanthrachinon* (erhältlich aus p-Toluidin + 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon) und Formaldehyd bildet schöne blaue Nadeln; seine Sulfosäure färbt Wolle in blauen Tönen an. Das Azin aus demselben Anthrachinonderivat und *Benzaldehyd* bildet blaue Krystalle; seine Sulfosäure färbt Wolle ebenfalls in schönen blauen Tönen an.

Kl. 22b. Nr. 184905 vom 19/4. 1906. [13/5. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen.* Rote Küpenfarbstoffe werden erhalten, wenn man *Diaminoanthrachinone*, insbesondere *1,5-Diaminoanthrachinone*, *α*- und *δ-Diaminoanthrachinon* (Pat. 72685, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. R. 322) mit 2 Mol. *2-Chloranthrachinon* kondensiert, und zwar scheint bei Verwendung von beispielsweise 1,5-Diaminoanthrachinon gemäß den Ergebnissen der Elementaranalyse eine neue Verb., in der drei Anthrachinonkerne unter Vermittlung von Stickstoff, NH, miteinander entsprechend nebenstehender Formel verbunden sind, entstanden zu sein. Dieselbe ist so gut wie unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, Eg., Chinolin etc., unl. in W., Alkali, Salzsäure. In Schwefelsäure von 66° Bé. löst sie sich mit reiner flaschengrüner Farbe, die beim Erwärmen in ein reines Grünblau umschlägt. Die Verb. bildet ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Herst. von Farbstoffen. So gelangt man z. B. durch Behandeln mit konz. oder rauchender Schwefelsäure ohne, bezw. unter Zusatz von Borsäure zu grüngrau bis bordeauxrot färbenden, sauren Wollfarbstoffen. Mit alkal. Hydrosulfitlsg. erhält man eine gelbrote Küpe, aus der Baumwolle in roten Nuancen angefärbt wird, die von einer hervorragenden Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, Säuren, Chlor und Licht sind.



Kl. 22b. Nr. 185221 vom 29/6. 1904. [27/5. 1907].
(Zus.-Pat. Nr. 172609 vom 26/3. 1904, vgl. C. **1906**. II. 646.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.* Auch die Kondensationsprodd., welche nach dem Verfahren des Patents 176018, Zusatz zum Patent 171939 (vergl. C. **1906**. II. 1687), aus stickstofffreien Anthrachinonderivaten und Glycerin erhalten werden, geben nun beim Verschmelzen mit kaustischen Alkalien ebenfalls neue

Körper, welche ausgesprochenen Küpenfarbstoffcharakter besitzen. So bildet der Farbstoff aus dem *Kondensationsprod. aus Anthranol und Glycerin* ein dunkelviolettes Pulver, das beim Reiben Kupferglanz annimmt; in verdünnten Säuren und Alkalien ist er unl., in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit trübe violetter Farbe. In organischen Lösungsmitteln wl., läßt er sich doch aus sd. Chinolin in feinen Nadeln krystallisieren und löst sich alsdann in konz. Schwefelsäure mit rein violetter Farbe. Mit alkal. Hydrosulfitlsg. liefert der Farbstoff beim Erwärmen eine prachtvoll fuchsinrot-fluoreszierende Küpe, welche die vegetabilische Faser rotviolett anfärbt; beim Waschen wird die Färbung blaustichig violett. Die erzielten Färbungen sind äußerst chlorecht. Analoge Farbstoffe werden erhalten durch Verschmelzen der übrigen, nach dem Verf. des Pat. 176018 erhaltenen Kondensationsprodd. mit kaustischen Alkalien.

Kl. 22b. Nr. 185222 vom 12/10. 1904. [6/6. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.* Neue wertvolle Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, welche die vegetabilische Faser aus der Küpe in olivgrünen bis blaugrünen Tönen anfärben, werden nun erhalten durch Einw. von Salpetersäure oder anderen nitrierend wirkenden Agenzien auf die Farbstoffe der Patt. 172609 und 185221 (vgl. vorstehend), mit oder ohne nachfolgende Reduktion der zunächst gebildeten Prodd. Je energischer die Einw. des Nitrierungsmittels erfolgt, um so mehr verschiebt sich die Nuance der entstehenden Farbstoffe von blaugrün nach gelbgrün. Beschrieben sind die aus dem Farbstoff aus *Benzanthronchinolin* u. aus *Benzanthron* (Patente 172609 und 176019) mittels Salpetersäure erhaltenen neuen Farbstoffe, die wenig charakteristische Eigenschaften haben.

Bibliographie.

Arrhenius, S., Das Werden der Welten. Aus dem Schwedischen übersetzt von **L. Bamberger**. Leipzig 1907. gr. 8. 208 SS. mit 60 Figuren. Mark 4,20.

Bauer, W., Experimente aus der Physik u. Chemie am Gymnasium. Abteilung I. Kaaden 1906. 8. 41 SS. Mark 1,60.

Campbell, H. H., Manufacture and Properties of Iron and Steel. New-York 1907. 8. 639 pg. with illustrations. cloth. Mark 24.

Caspari, Cronheim, Gilg u. a., Lehrbuch für Spirituosenfabrikanten und Fruchtsaftpresser. Berlin 1907. gr. 8. 478 SS. mit zahlreichen Abbildungen. Leinenband. Mark 12,50.

Die **Chemische Analyse.** Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse. Herausgegeben von **B. M. Margosches.** Band I: **Schmidt, J.**, Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie. Stuttgart 1907. gr. 8. 92 SS. Mark 3.

Diels, O., Einführung in die organische Chemie. Leipzig 1907. gr. 8. 327 SS. gebunden. Mark 7,50.

Franzen, H., Gasanalytische Übungen. Hilfsbuch für das gasanalytische Praktikum. Leipzig 1907. 8. VIII u. 112 SS. mit 30 Figuren. Leinenbd. Mark 3,50.

Goerens, P., Über die Vorgänge bei der Erstarrung und Verwandlung von Eisenkohlenstofflegierungen und deren Beobachtung auf metallographischem Wege. Halle 1907. 8. mit Figuren. Mark 4.

Schluſs der Redaktion: den 12. August 1907.