

Apparate.

W. Lash Miller, *Ein Manostat*. Vf. beschreibt einen Manostaten, der aus zwei eisernen Zylindern von ca. 1 m Länge besteht, die untereinander und mit dem unter konstantem Druck zu haltenden Gefäß und der Luftpumpe verbunden waren. Die Zylinder waren durch den elektrischen mit Hilfe eines Solenoids betätigten Zapfen verbunden, das Solenoid wurde durch ein Relais vom Manometer beeinflusst. Die Zylinder standen noch durch einen Nebenweg, der von Hand geöffnet werden konnte, in Verbindung, und der zur Einstellung diente. Der App. wurde für 1000—50 mm Druck gebraucht und ist im Original ausführlicher beschrieben. (Journ. of Physical Chem. 11. 392—93. Mai. [April.] Toronto. Univ.)

MEUSSER.

Neue Gassammelröhre und Hahnsicherung. Ein Doppelhahn (Fig. 28) verschließt die Röhre derart, daß Ein- und Ausgang durch einen Griff bedient werden können. Ein Gummiring hält den Hahnstopfen im Konus fest und verhindert ein Lüften desselben beim Transport. Verbindet man die beiden Hahnansätze durch einen Schlauch, so kann auch beim unbeabsichtigten Öffnen des Hahnes eine Mischung des Gases mit der äußeren Luft nicht eintreten. Ein Festsetzen des Hahnstopfens ist ausgeschlossen, auch fällt das häufige Nachfetten der Hähne fort. DRGM. Zu beziehen von STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf. (Stahl u. Eisen 27. 1167. 7/8.)

BLOCH.

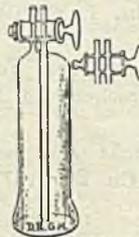


Fig. 28.



Fig. 29.

Armin v. Tschermak, *Überlaufpipette und Rippentrichter*. Zur Abmessung gleicher Mengen derselben Fl. empfiehlt Vf.

eine *Überlaufpipette* (s. Fig. 29). Die Fl., die beim Vollsaugen durch den oberen Hahn in den Mantel übergelassen ist, wird aus dem unteren abgelassen, nachdem vorher durch Öffnen des oberen Hahnes die abzumessende Fl. abgelassen ist.

Ein leicht zu reinigender *Rippentrichter* mit drei an der Außenseite befindlichen, flachen, platten, vorspringenden Rippen, der so, ohne das Entweichen der Luft zu hindern, im Flaschenhals festsetzt, erspart Filtergestelle. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 119. 38. 12/8. Wien. Tierärztl. Hochsch.)

BUSCH.

Elektrisch geheiztes Wasserbad für Laboratoriumszwecke. Dieses ist zum direkten Anschluß an 110 oder 220 Volt Gleich- oder Wechselstrom eingerichtet und ermöglicht, auf Temperaturen zwischen 28 und 110° einzustellen. Der auf dem App. befindliche Flüssigkeitsbehälter ist eins der gebräuchlichen elektrischen

Kochgefäße und leicht abnehmbar; für einen Untersatz lassen sich verschiedene solcher Behälter verwenden. Der App. kann längere Zeit ausgeschaltet sein, ohne daß die Temperatur der Fl. zurückgeht. Zu beziehen von GEBRÜDER FISCHER, Dresden-N., Markgrafenstraße 3. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 431—32. 15/8.)
BUSCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Earl of Berkeley, *Über die Anwendung der Van der Waalsschen Gleichung auf Lösungen.* (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 359—66. 6/8. — C. 1907. I. 1718.)
HAHN.

James M. Bell, *Zusammensetzung von festen Phasen im System aus vier Komponenten.* Die Methode, welche Vf. zur Ermittlung der Zus. der festen Phasen vorschlägt, lehnt sich an die von SCHREINEMAKERS und BANCROFT angegebenen an, die durch graphische Ableitung aus der Analyse der Lsg. und der festen Phase + Lag. die Zus. der festen Phase finden. Nach dem Vf. ermittelt man bei einem System von vier Komponenten die Anwesenheit einer jeden im Bodenkörper und in der Lsg. und trägt in ein erstes Dreiecksdiagramm als Entfernungen von den Seiten die Prozentgehalte von A, von B und der Summe von C und D in der festen Phase. Der Schnittpunkt zweier Linien gibt den Prozentgehalt von A und B und der Summe von C und D in der festen Phase. Dieselben Resultate werden in ein anderes Dreiecksdiagramm in der Weise eingetragen, daß die Koordinaten sind C und D und die Summe von A und B. Von diesen beiden Diagrammen kann der Prozentgehalt der Verb. der vier Komponenten graphisch abgeleitet werden; vgl. über das Weitere das Original. (Journ. of Physical Chem. 11. 394—95. Mai. Washington. Bureau of Soils.)
MEUSSER.

H. Bechhold, *Kolloidstudien mit der Filtrationsmethode.* (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 527—33; Ztschr. f. physik. Ch. 60. 257—318. — C. 1907. II. 661.)
BRAHM.

R. O. Herzog, *Diffusion von Kolloiden. I. Nach Versuchen von H. Kasarnowski.* (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 533—41. — C. 1907. II. 661.)
BRAHM.

Emil Abel, *Theoretische Elektrochemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1906. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1271—78. 26/7. 1298—1303. 2/8. [April.] Wien.)
BLOCH.

Richard Lorenz, *Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze.* In der Gleichung $\Lambda \eta = \alpha \text{ konst.}$ (Λ Äquivalentleitvermögen, η Zähigkeit, α Dissoziationsgrad) hatte ARNDT (S. 771) nach experimentellen Befunden $\alpha = 1$ gesetzt. Demgegenüber ist jedoch zu bemerken, daß jeder beliebige Wert von α möglich ist, wenn er nur konstant ist. Man kann also ebensowohl annehmen, daß der Elektrolyt zu 50% oder 0,1% dissoziiert ist. Vf. ist daher der Ansicht, daß man aus der Konstanz von $\Lambda \eta$ den Schluß auf vollständige Dissoziation nicht ziehen kann. Aus der Hypothese der vollständigen elektrolytischen Dissoziation der unvermischten Salzschmelzen ergibt sich ferner, daß der Ausdruck $(u + v) \eta$ nicht nur bei einem Salze, sondern für alle Salze den gleichen Wert haben muß. Die experimentelle Prüfung an KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , KClO_3 lehrt, daß diese letztere Folgerung nicht zutrifft. Es läßt sich mit Sicherheit nur der Schluß ziehen, daß der Dissoziationsgrad der Salze sich mit der Temperatur nicht sehr ändert, über seine Größe kann man nichts aussagen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3308—11. 20/7. [6/7.] Zürich. Lab. f. physik. Chem. u. Elektrochemie am Polytechn.)
MEUSSER.

Leo Frank Guttman, *Über die latente Schmelzwärme des Eises*. Die große Diskrepanz zwischen den Werten, die verschiedene Forscher für diese Konstante fanden, veranlaßt den Vf., die älteren Verss. unter Berücksichtigung der Fehlerquellen u. unter Anbringung entsprechender Korrekturen umzurechnen. BUNSENS Zahl wird verworfen, da er in dem Eiscalorimeter nicht immer frisches Eis benutzte, und die D. des Eises sich mit der Zeit ändern mußte. REGNAULTS Zahlen ergeben, umgerechnet und korrigiert, einen Mittelwert von 79,59. Damit in guter Übereinstimmung steht der von SMITH (Physical Review 17. 193) in einer modernen und exakten Best. erhaltene Wert 79,67. (Journ. of Physical Chem. 11. 279—82. April. New-York. City College. Chem. Department.)

BRILL.

Anorganische Chemie.

Otto Ruff, *Über das Fluor und einige neuere Fluoride*. (Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker.) Redner führt Verss. und Präparate aus der Chemie des Fluors und seiner Verb. vor. Das zurzeit immer noch einzige, wirklich gangbare Verf. (MOISSANS) zur Darst. des F ist die Elektrolyse von wasserfreier HF unter Zusatz von KF; die Darst. von KF—HF geschieht in einer Kupferretorte unter Durchleiten eines trockenen CO₂- oder Luftstroms bei 150—200° unter zeitweisem Vermahlen in einer Schrotmühle; zur Herst. von wasserfreier HF wird das getrocknete Salz in einer Retorte aus Kupfer (welches Material Redner schon vor Jahren angewendet hat; vgl. GOLDSCHMIEDT, S. 14; der Ref.) mit daran sich anschließendem Kupferkühler mittels Fletcherbrenner erhitzt, bis praktisch keine HF mehr entweicht; bei der darauffolgenden Elektrolyse verwendet Redner als Kühlmittel statt des teuren Methylchlorids feste CO₂ + A. Er zeigte dann die Rkk. des F mit As, Sb und Sn, S, J, P, B und Si, wobei sich AsF₃, SbF₃, SnF₂, SF₆, JF₅, PF₅, PF₃, BF₃ und SiF₄ bilden.

Redner hat *Bleitetrafluoridfluorkalium*, PbF₄·3KF·HF, ohne Schwierigkeiten in größerer Menge dargestellt, daraus beim Erhitzen nach BRAUNER (Ztschr. f. anorg. Ch. 7. 1) aber keine größeren Mengen von F erhalten; das Salz ist beständig leicht läßt sich auch das NH₄-Salz gewinnen, nicht aber Bleitetrafluorid, so daß die Schlußfolgerungen BRAUNERS, das PbF₄ trete in drei Modifikationen auf, viel zu weitgehend sind. — Löst man das Gemisch von Wismuttrioxyd u. -pentoxyd, das man beim Einleiten von Cl in eine Suspension von Bi(OH)₃ in KOH erhält, in konzentriertester HF, so erhält man eine reine Lsg. von fünfwertigem Wismut in HF (*Wismutpentafluorid*), da Wismuttrifluorid in wss. HF praktisch unl. ist. Beim Eindampfen der Lsg. bleibt ein gelbes *Wismutoxyfluorid* zurück, das durch W. unter B. von Bi₂O₅ zersetzt wird und beim Reiben oder Erhitzen auf 80° explosionsartig in BiF₅ und O zerfällt. Die Lsg. des Wismutpentafluorids ist überaus leicht zersetzlich, besonders an rauhen Oberflächen, und läßt sich nur in Flußspatgefäßen länger aufbewahren. Sie zers. sich mit H₂O, stürmisch nach:

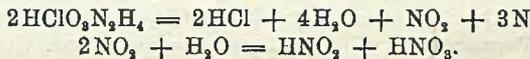


(quantitative Best. des BiF₅-Gehaltes der Lsg.), oxydiert Mn-Salze zu Übermangansäure (Chromsäure aber nicht zu Überchromsäure), HCl stürmisch zu Cl, Alkohol zu Aldehyd und gibt beim Verdünnen mit W. oder mit NH₃ ein braunes Wismut-pentoxydhydrat von ähnlichen Rkk. wie die Lsg. des BiF₅.

Aus fl. Cl u. *Antimontrifluorid* entsteht — wobei ausschließlich Glasgefäße in Anwendung kommen können — die *Verb. (SbF₅)₂SbCl₆*, die verwendbar ist zur Herst. von Antimonpentafluoridnitrosylfluorid und von Nitrosylfluorid selbst; aus AgF und Nitrosylchlorid bei Ggw. von AsF₃ entsteht die (beständige) *Verb. des*

Nitrosylfluorids mit Arsenpentafluorid, $\text{AsF}_5 \cdot \text{NOF}$. — Aus den betreffenden Chloriden und wasserfreier HF wurden auch Molybdändioxydifluorid, Molybdänoxytetrafluorid u. *Molybdänhexafluorid* dargestellt; letzteres ist eine bei $+35^\circ$ siedende, bei $+17^\circ$ erstarrende Fl., die leicht (auch schon durch Staub der Luft) zu einem blauen Fluorid (des fünfwertigen M?) reduziert wird. — Über die sonstigen vorgetragenen Bkk. u. dargestellten Körper ist schon im C. nach den betreffenden Abhandlungen berichtet worden; es sei nur hervorgehoben, daß sich gezeigt hat, daß das Gesetz der periodischen Abhängigkeit der Elemente von ihrem Atomgewicht auch für die Fluoride gilt. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1217–20. 19/7. [24/5.*] Danzig.)
BLOCH.

Roberto Salvadori, *Hydrazinchlorat und -perchlorat*. Zur Darst. dieser bisher unbekanntenen Salze wurden verd. Lsgg. von Hydrazinhydrat mit verd. Lsgg. von Chlorsäure, bezw. Überchlorsäure unter Anwendung von Lackmus als Indicator neutralisiert. Durch Verdampfen der Lsg. im Vakuum und über H_2SO_4 u. darauffolgendes schnelles Waschen mit absol. A. gelang es, das sehr hygroskopische *Hydrazinchlorat*, $\text{N}_2\text{H}_4\text{ClO}_3$, weiße Blättchen, F. gegen 80° und nach dem Schmelzen sofort lebhaft explodierend, zu gewinnen. Im Vergleich zum Knallquecksilber zeigt das Chlorat eine etwa dreimal so große Explosionskraft. Die Zers. vollzieht sich nach den Formeln:



Das Salz, sl. in W., swl. in A., unl. in Bzl., Ä. u. Chlf., entwickelt mit HCl Chlor und explodiert mit H_2SO_4 ; die verd. wss. Lsg. gibt mit H_2SO_4 einen weißen Nd. von Hydrazinsulfat und beim Erhitzen mit ammoniakalischem AgNO_3 einen Silberspiegel. — *Hydrazinperchlorat*, $\text{N}_2\text{H}_4\text{ClO}_4$ ist weit beständiger als das Chlorat und kann aus den Lsgg. direkt durch Verdampfen auf dem Wasserbade gewonnen werden. Lange Prismen (aus A.), bei $131\text{--}132^\circ$ beim Erhitzen auf dem Platinblech schm., bei höherer Temperatur rubig verbrennend, aber beim Stoß explodierend; 1 Teil Salz bei 13° l. in 34 Teilen A., bezw. in 1,48 Teilen W. Das völlig trockene Salz nimmt an der Luft W. auf unter B. des *Salzes*, $2\text{N}_2\text{H}_4\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Rhomboeder, F. 85° und bereits unter 100° sich zers. — Vf. hebt noch die große Beständigkeit des Hydrazinperchlorats hervor, das 2 Jahre unter einer Glasglocke über wenig CaCl_2 aufbewahrt, dieselbe Explosionswirkung beim Schlag wie vorher zeigte. Alkoh. Lsgg. des Perchlorats können längere Zeit unverändert gekocht werden, während Hydrazinchlorat schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch A. zu Aldehyd und zu Essigester oxydiert. Das wasserfreie Perchlorat ist in wss. Lsg. fast vollständig, in alkoh. dagegen wenig dissoziiert. (Gaz. chim. ital. 37. II. 32–40. 27/7. [März]. Florenz. K. Techn. Inst. GALILEO GALILEI.)
ROTH-Cöthen.

A. Bach, *Über das Verhalten der Peroxydase gegen Hydroxylamin, Hydrazin und Blausäure*. (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3787; 40. 230; C. 1904. II. 1588; 1907. I. 573.) Peroxydase und Hydroxylaminchlorhydrat. Zu den Vers. diente ein frisch bereiteter peroxydasereicher Extrakt aus Meerrettichwurzeln, von welchem 15 ccm 0,179 g H_2O_2 unter B. von 0,359 g *Purpurogallin* aktivierten. 75 ccm dieses Extrakts wurden in einer verschließbaren Flasche mit 0,1–5,0 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 25 ccm W. versetzt und sofort, bezw. nach 24 u. 48 Stdn. je 20 ccm der Mischung mit 1 g Pyrogallol in 50 ccm W. und 30 ccm 1%ig. H_2O_2 -Lsg. zusammengebracht. Das entstandene Purpurogallin wurde nach 24 Stunden abfiltriert und gewogen. — Die *Peroxydase* ist gegen $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ verhältnismäßig wenig empfindlich. Die Rk. verläuft mit sehr großer Geschwindigkeit; nach 1–2tägiger Einw. ist die Lähmung des Enzyms nicht stärker als sofort nach dem Vermischen

der Reagenzien. Die Wrkg. der Peroxydase wird durch mehr als 3 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ auf 75 ccm Extrakt aufgehoben; zwar färbt sich das Pyrogallolreagens auch bei Zusatz von 4 und 5 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ noch tiefbraun und liefert geringe Ndd., aber alle übrigen Peroxydaserkk. mit Ausnahme der gegen *Hydrochinon* und *Pyrogallol* bleiben aus. Die Erklärung für dieses Verhalten wurde darin gefunden, daß die letztgenannten Substanzen schon mit H_2O_2 und $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ allein die gleichen Erscheinungen geben. Dementprechend erwiesen sich die mit 4 u. 5 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ erhaltenen fast schwarzen Ndd. als purpurogallinfrei. Beim Stehen wss. Lsgg. von Hydrochinon und Pyrogallol mit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ an der Luft ohne H_2O_2 tritt keine stärkere Färbung ein, als mit den entsprechenden Phenollsgg. allein.

Eine genauere Best. ergab, daß 0,0485 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ auf 1 ccm Extrakt erforderlich sind, um die Wrkg. des Enzyms (gegenüber Guajacol) aufzuheben. Die Tatsache, daß zur Lähmung der Peroxydase wrkg. eine so große Menge Hydroxylaminsalz erforderlich ist, deutet darauf hin, daß es sich dabei nicht um eine Giftwrkg., sondern um eine stöchiometrische Rk. handelt. Vergleicht man die Menge H_2O_2 , welche der Extrakt zu aktivieren vermag, mit der zur völligen Lähmung des Enzyms erforderlichen Hydroxylaminsalzmenge, so kommt man zu dem Verhältnis 1 : 1,984. Angenommen, daß H_2O_2 und Peroxydase Molekül für Molekül miteinander reagieren, so scheint also die Peroxydase mit 2 Molekülen $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ unter Aufhebung ihrer Wirksamkeit in Rk. zu treten.

Peroxydasen und Hydrazinsulfat. Peroxydase ist gegen *Hydrazinsulfat* empfindlicher als gegen $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Weniger als 1,0 g auf 75 ccm Extrakt genügen, um ihre Wrkg. völlig aufzuheben; der genauen Best. zufolge sind zur Lähmung von 1 ccm Extrakt, von welchem 15 ccm 0,151 g H_2O_2 unter B. von 0,312 g Purpurogallin aktivierten, 0,0103 g Hydrazinsulfat erforderlich. Daraus ergibt sich das Verhältnis: H_2O_2 : Hydrazinsulfat = 1 : 0,254. Die Peroxydase wird also, bei Zugrundelegung der obigen Annahme, bereits durch $\frac{1}{4}$ Molekül Hydrazinsulfat zerstört. — Hydrochinon und Pyrogallol werden auch bei Ggw. von Hydrazinsulfat durch H_2O_2 in wss. Lsg. unter Braunfärbung und B. von geringen schwarzen Ndd. rasch zerstört.

Peroxydase und KCN. Sofort nach dem Vermischen der Reagenzien nimmt die Lähmung der Peroxydase mit steigender Konzentration des KCN bis zur völligen Aufhebung der Wrkg. (bei 3,0 g KCN auf 100 ccm Gemisch) zu. Die längere Einw. des KCN geht nach zwei verschiedenen Richtungen vor sich: Bei geringen Mengen KCN, 0,05—0,10%, sinkt die Wirksamkeit langsam weiter, bei 0,4—3,0% KCN findet eine langsame Erholung der Peroxydase bis zur ursprünglichen Kraft statt. — Verwendet man an Stelle von KCN freie *Blausäure* (= KCN + äquimolekulare Menge Essigsäure), so ist mit steigender Konzentration der HCN eine Lähmung der Peroxydase und gleichmäßige Erholung des Enzyms bei allen Konzentrationen zu beobachten. — Auf Grund genauer Bestat. der KCN-Menge, die zur völligen Lähmung der angewandten Peroxydase genügt, berechnet sich das Verhältnis: KCN : H_2O_2 = 1,957 : 1, ähnlich wie für $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ gefunden wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3185—91. 20/7. [19/6.] Genf. Privatlab.)

MEISENHEIMER.

F. K. Cameron und J. M. Bell, *Die Phosphate des Magnesiums und Eisens*. (Vgl. CAMERON und SEYDELL, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1503; C. 1906. I. 528 und Vff., Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1512; C. 1906. I. 529). Wie die Calciumphosphate werden die *Magnesiumphosphate* durch W. zers., wobei Lsg. mit mehr S. entstehen, als die festen Stoffe enthalten. Das Gleichgewicht ist bei 25° untersucht worden. In gleicher Weise ist die Unters. auf Eisenphosphate ausgedehnt worden. Die festen Anteile geben in diesen Lsgg. feste Lsgg.

Von etwa 680,7 g P_2O_5 pro 1 mit 155,5 g MgO nimmt mit wachsendem P_2O_5

die Menge gel. MgO ab, bei verd. Lsg. wächst die Menge MgO mit zunehmender Konzentration an P_2O_5 . In diesem Falle ist $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ stabil, in jenem $MgH_2(PO_4)_2 \cdot xH_2O$. Ein noch basischeres Magnesiumphosphat besteht bei 25° in sehr verd. Lsgg.

Im Dreieckdiagramm H_2O , Fe_2O_3 , P_2O_5 sind die Linien, die korrespondierende Punkte verbinden, nahezu parallel. Das Verhältnis Eisenoxyd zu Phosphorsäure in der festen Lsg. ist sehr nahe das von $FePO_4$, und beim Verdünnen mit W. wird dies Verhältnis nahezu erhalten. Aus der Tabelle geht entsprechend hervor, daß Phosphorsäure durch W. schneller als Eisen gel. wird und auch vollständiger, bis die Grenzlg. erreicht ist. (Journ. of Physical Chem. 11. 363—68. Mai. Washington, D. C. U. S. Dep. of Agr. Bureau of Soils.) MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Diaquotetramminchromisalze*. Von den Gliedern der Übergangsreihe zwischen den violetten Chromsalzhydraten und den Hexamminchromsalzen fehlen noch die Pentaquomonamminsalze und die Diaquotetramminsalze. Über Darst. der letzteren wird berichtet. Man geht zweckmäßig vom Chloroaquotetramminchlorid, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Cl]Cl_2$, aus. Dieses behandelt man in wss. Lsg. mit Pyridin und Natriumdithionat, wobei ein bordeauxrotes Salz der Formel $[Cr(NH_3)_4(OH_2)(OH)]S_2O_6$ entsteht. Daraus erhält man durch Mineralsäuren die gesuchten Diaquotetramminsalze. Diese sind orangerote bis ziegelrote, krystallinische, in W. mit saurer Rk. ll. Pulver, die aus der wss. Lsg. bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels in orangeroten Tafeln krystallisieren. Die Salze passen auch ihrer Farbe nach gut in das WERNERSche System. Alle drei Halogenatome verhalten sich als Ionen und werden durch $AgNO_3$ gefällt. Im Verhalten erinnern die Salze ebenfalls lebhaft an die Hexammin- und Aquopentamminsalze, z. B. entstehen durch Wasserabspaltung beim Aufbewahren die bekannten Acidoaquotetramminsalze nach der Gleichung $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]X_3 \rightarrow [Cr(NH_3)_4(OH_2)X]X_2$ und ein saures Nitrat. — Durch Pyridin wird dem Bromid ein HBr entzogen, und es entsteht ein in W. ll. bordeauxrotes Salz, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)(OH)]Br_2$, Hydroxaquotetramminchrombromid, das in wss. Lsg. keine alkal. Rk. zeigt. Bei der Einw. von HBr bildet sich zunächst das Anlagerungsprod. $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]Br_3$, aus dem dann unter Abgabe des W. das Einlagerungsprod. gebildet wird. Dasselbe Verhalten zeigt das Hydroxodithionat. Diese Rk. scheint nach mehreren vorhandenen Beispielen ein häufig auftretender, besonders charakteristischer Fall zu sein.

Experimentelles. *Hydroxaquotetramminchromdithionat*, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)(OH)]S_2O_6$. 1 g Chloroaquochlorid wird mit 5 ccm W. erwärmt, bis Lsg. eintritt. Dann setzt man zur abgekühlten Lsg. 0,7 ccm Pyridin und überschüssiges $Na_2S_2O_3$ und trennt die nach etwa einer Stunde abgeschiedenen Krystalle durch häufiges Schlämmen mit W. Kompakte, bordeauxrote, in W. mit rosa Farbe l. Krystalle, die durch Mineralsäuren gelbstichigrot werden. — *Diaquotetramminchromichlorid*, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Cl]Cl_2$. Darst. aus dem vorigen durch konz. HCl , in W. ll., ziegelrotes Pulver. Aus der konz. wss. Lsg. entsteht durch Pyridin rotes, aus kleinen Kryställchen bestehendes Hydroxaquochlorid. — *Diaquotetramminchromibromid*, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]Br_3$. Darst. aus dem Dithionat mit konz. HBr , ziegelroter, krystallinischer Nd. aus kleinen Täfelchen, in W. ll., die Lsg. reagiert sauer. Das Salz geht beim Aufbewahren in Bromoaquobromid über. — *Hydroxaquotetramminchromibromid*, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)(OH)]Br_2$. Darst. aus dem vorigen durch Pyridin, rote, glänzende, in W. ll. Blättchen. — Saures *Diaquotetramminchrominitrat*, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)](NO_3)_2H$. Darst. aus dem Dithionat und konz. HNO_3 , orangefarbene, prismatische Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3126—34. 20/7. [27/6.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.)

MEUSSER.

I. Belluoi u. F. Carnevali, *Über die Roussinschen Salze*. III. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 37. II. 22—32. — C. 1907. II. 378.) ROTH-Cöthen.

A. Binet du Jassonneix, *Über die Darstellung und die Eigenschaften der Manganboride MnB und MnB_2* . Die Publikation von WEDEKIND über magnetochemische Unterss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1259; C. 1907. I. 1566) behandelt einen Gegenstand, der der Hauptsache nach schon durch die Forschungen von TROOST und HAUTEFEUILLE (1875), sowie die des Vfs. bekannt war. Der Vf. erhielt die Manganboride MnB_2 und MnB durch Reduktion von Manganoxyden mittels B im elektrischen Ofen. Sie waren frei von Al, Si und C, während die nach dem Al-Verf. vom Vf. dargestellten Boride stets Al enthielten (vgl. WEDEKIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1228; C. 1905. I. 1213). Die grüne Farbe des bei der Zers. mit S. erhaltenen brennenden H rührt von Spuren von Borsäure oder Borchlorid, nicht aber, wie WEDEKIND annimmt, von Borwasserstoff her. Allein dem MnB kommen magnetische Eigenschaften zu (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1336). Nach WEDEKIND bietet die Trennung der beiden Boride Schwierigkeiten. Dagegen konnte Vf. beide Verbb. leicht rein erhalten, da das MnB durch verd. S. gänzlich gel., MnB_2 jedoch auch durch konz. HCl erst nach langer Zeit angegriffen wird. Beide Boride sind in HNO_3 ll. Deshalb ist es überflüssig, sich, wie WEDEKIND, bei der Analyse zu ihrer Zers. des Na_2O , zu bedienen. Bei der Titration der Borsäure mit NaOH unter Zusatz von Glycerin liefert die von WEDEKIND angewandte Methode keine genauen Resultate (vgl. COPAUX, C. r. d. l'Acad. des sciences 127. 756). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3193—99. 20/7. [20/6.] Paris. Sorbonne. Lab. von MOISSAN.) BLOCH.

Alfred Coehn, *Bemerkung zu der Arbeit von George Mc Phail Smith: Über Ammoniumamalgam*. Die im Titel angegebene Abhandlung von MC PHAIL SMITH (S. 779) veranlaßt den Vf. zu der Bemerkung, daß die metallische Natur des NH_4 schon durch die Arbeiten von Le BLANC (Ztschr. f. physik. Ch. 5. 467) und vom Vf. und dessen Mitarbeitern (Ztschr. f. anorg. Ch. 25. 430; C. 1901. I. 247; Ztschr. f. physik. Ch. 38. 609; C. 1901. II. 1193) einwandfrei festgestellt worden sei. Auch die Tatsache, daß bei genügend tiefer Temperatur durch NH_4 -Amalgam Ba-Amalgam sich erzeugen läßt, hat Vf. schon früher (Ztschr. f. Elektrochem. 8. 591; C. 1902. II. 724) mitgeteilt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3192—93. 20/7. [Juni.] Göttingen. Inst. für physik. Chem.) ALEXANDER.

J. A. Wilkinson u. H. W. Gillett, *Polarisationsspannungen von Silbernitratlösungen*. Es hatte sich gezeigt, daß in sauren Silbernitratlsgg. die Zersetzungsspannung mit der Säurekonzentration wächst. Statt der Zersetzungsspannung wurde bei den quantitativen Messungen die Polarisationsspannung oder die elektromotorische Gegenkraft, nachdem ein Ladestrom durch die Zelle geschickt war, gemessen. Verfolgt wurde der Einfluß der Temperatur, des Silbernitrats, der S. und des W., und zwar so, daß die übrigen konstant gehalten, ein Faktor variiert wurde. Der Temperaturkoeffizient ist linear zwischen 0—61° in Lsg. von 11,296 $AgNO_3$ + 2,80 g HNO_3 pro 150 ccm u. beträgt ca. + 0,0008 Volt pro Grad. — Die Spannung wächst mit abnehmender Konzentration von $AgNO_3$, aber nicht in linearer Funktion. Bei Extrapolation auf 0 $AgNO_3$ wurde ein Wert von ca. 1,06 Volt erhalten. Die Spannung ändert sich um 0,13 Volt bei Änderung der Konzentration von 5,473 : 0,100 auf 150 ccm. — Steigert man die Säurekonzentration, so wächst die Polarisationsspannung erst stark, dann langsamer. Ohne HNO_3 beträgt die Spannung ca. 0,65, Zusatz von 0,14 g HNO_3 steigert den Wert auf 0,818 und verursacht anscheinend die B. von Peroxyd oder Peroxynitrat an der Anode. Die Erhöhung der

Konzentration von 0,14 g HNO_3 zu 10,5 g steigert die Polarisationsspannung um 0,24 Volt. — Mit wachsender Verdünnung fällt die Spannung zuerst langsam, nimmt aber bei größerer Verdünnung sehr schnell ab. Wahrscheinlich ändert sich das gebildete Prod. an der Anode, wenn die Polarisationspannung unter 0,8 Volt fällt.

Es wurden noch einige Verss. über den Einfluß der HNO_3 an jeder Elektrode gemacht. Es zeigte sich, daß Zugabe von HNO_3 die Potentialdifferenz zwischen Silber und den Elektrolyten leicht verringert und zwischen Peroxydelektrode und Elektrolyten stark vergrößert. Das Resultat ist auffällig. (Journ. of Physical Chem. 11. 382—91. Mai. CORNELL Univ.) MEUSSER.

Organische Chemie.

H. Ley, *Über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution bei organischen Verbindungen.* Vf. macht den Vers., die bisher erkannten Beziehungen zwischen der *Konstitution chemischer Verbb. und ihrer Farbe* darzulegen, und behandelt zuerst die *organischen Körper*. In den Kapiteln: I. Allgemeines über Absorption, II. Chromophortheorie, III. Farbigkeit und Konfiguration, IV. Farbänderungen durch Einführung neuer Gruppen; bathochrome und hypsochrome Gruppen; Auxochrome, V. Quantitative Beziehungen; Verschiebung der Absorptionsstreifen; Extinktionskoeffizient; Einfluß der Lösungsmittel, VI. Erweiterung der Auxochromtheorie, VII. Umlagerungstheorie; Farbänderungen bei der Salzbildung, VIII. Absorptionsstreifen im Ultraviolett bei Keto-Enol-Tautomeren; Isorropesis gibt der Vf. die Erfahrungen, Schlüsse und Ansichten anderer und seine eigenen über diese Frage wieder. — Man kann den Satz aufstellen, daß die *Chromophore*, strukturechemisch gesprochen, durchwegs Doppelbindungen oder mehrfache Bindungen enthalten, d. h. ungesättigte Verbb. vorstellen, und daß an den Stellen der Doppelbindungen, den Lücken im Molekül, der Sitz für die Entstehung selektiver Absorption zu suchen ist. Werden diese Doppelbindungen in einfache Bindungen übergeführt (z. B. durch Reduktion), d. h. die Lücken ausgefüllt, so verschwindet gleichzeitig die Farbigkeit; die farbigen ungesättigten Stoffe (Chromogene) gehen in die farblosen gesättigten Stoffe (Leukoverbindungen) über. — Es kann als erwiesen gelten, daß das Auftreten von Farbe bei umlagerungsfähigen Stoffen, z. B. infolge von Salzbildung, in vielen Fällen mit der Umlagerung in einem ursächlichen Zusammenhang steht. Die letzte Ursache der Farbigkeit besteht nach vielfacher Ansicht in der durch die Umlagerung geschaffenen neuen Molekularstruktur, die, was z. B. in den Formeln der Chinoide zum Ausdruck gebracht werden soll, einen ungesättigteren Charakter hat als die der nicht umgelagerten Verb. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1303—21. 2/8. [5/6.] Leipz. Chem. Lab. d. Univ.)

BLOCH.

D. Mc Intosh, *Die physikalischen Eigenschaften von flüssigem und von festem Acetylen.* Reines Acetylen wurde aus CaC_2 mit W. dargestellt, durch Waschen mit NaOH und Cr_2O_5 und Trocknen mit P_2O_5 gereinigt. Die Dampfdrucke werden statisch gemessen, wobei ein sinnreich konstruiertes, sehr kompliziertes Temperaturbad verwendet wird. Die gemessenen Drucke sind:

—92,5°	304 mm		—74°	1377 mm
—89,5°	489 "		5,5°	30,3 Atm.
—86,1°	627 "		13,0°	36,1 "
—83,3°	782 "		20,0°	40,8 "
—81,2°	947 "		24,6°	46,3 "
—77,6°	1138 "		36,5°	61,6 "

Der F. von festem Acetylen wird zu $-81,5^\circ$ (bei 895 mm); der Sublimationspunkt (760 mm) zu $-83,6^\circ$ bestimmt. Aus der Dampfdruckkurve berechnet sich die latente molekulare Verdampfungswärme für flüssiges Acetylen bei 950 mm zu $21,3 \times 10^{10}$ Erg, für festes bei 760 mm zu $23,0 \times 10^{10}$ Erg. Die direkte Bestimmung ergibt $21,5 \times 10^{10}$ Erg. Die latente Schmelzwärme wird zu $3,8 \times 10^{10}$ Erg gemessen. Die spezifische Wärme von fl. C_2H_2 ist ein wenig höher als die von Wasser; die Dichte von fl. C_2H_2 läßt sich zwischen -80° und -60° durch die Gleichung: $D = 0,613 - (80 + t)0,00234$ wiedergeben; die D. von festem Acetylen bei -85° ist ca. 0,73. Die kritischen Daten werden bestimmt, u. zwar: kritische Temperatur $36,5^\circ$; kritischer Druck 61,6 Atm.; kritisches Volumen 83 ccm. Daraus sind die VAN DER WAALSschen Konstanten: a) 0,0880, b) 0,00230.

Nach der obigen Formel für die D. von fl. Acetylen müßte es bei Atmosphärendruck eine D. von 0,618, also ein Molekularvolumen von 42,1 haben, während sich dasselbe nach dem KOPPPachen Gesetz zu 33 berechnen würde. Diese Diskrepanz will Vf. so überbrücken, daß er annimmt, daß Acetylen die Acetylidstruktur $H_2C \equiv C$ hat. Dann erhält man nämlich für das Atomvolumen des zweiwertigen Kohlenstoffatoms, darin, berechnet aus dem Molekularvolumen des C_2H_2 ca. 22. Andererseits ist C in *Kohlenoxyd* unzweifelhaft zweiwertig, und auch da ergibt sich aus dem Molekularvolumen 35,1 des CO das Atomvolumen des zweiwertigen C zu 22—23.

Fl. *Acetylen* ist ein nichtleitendes und nichtionisierendes Lösungsmittel. Mit A., Ä., Aceton bildet es gut charakterisierte krystallinische Additionsprodukte. (Journ. of Physical Chem. 11. 306—17. April. [Jan.] Montreal. MC. GILL- Univ.) BRILL.

L. Rosenthaler, *Temperaturerhöhung einer Chloroform-Äthernischung*. (Vgl. Arch. der Pharm. 244. 24; C. 1906. I. 1149.) Die in der Pharm. Zentralhalle 48. 491 erwähnte Tatsache, daß beim Zusatz sowohl von Chlf. wie von Ä. zu einer erkalteten äquimolekularen Chlf.-Ä.-Mischung beide Male wiederum eine Temperaturerhöhung eintritt, erklärt Vf. dahin, daß die Rk. hier nicht vollständig zu Ende gehe und sich bei eingetretener Gleichgewicht durch Zusatz von einem der beiden Komponenten eine neue Menge $(C_2H_5)(CCl_3)O(C_2H_5)(H)$ bildet, was wieder mit Wärmetw. verbunden ist. (Pharm. Zentralhalle 48. 557. 4/7.) HAHN.

J. Tarbouriech u. J. Hardy, *Über ein Phytosterin aus Echinophora spinosa L.* Aus den in den Wurzeln von Echinophora spinosa enthaltenen Fettstoffen läßt sich durch verd. alkoh. KOH ein Alkohol, das *Phytosterin*, ausziehen, der nach Ausfällung durch W. u. Verdampfen des A. in Ä. mit roter Farbe aufgenommen wird. Nach Entfernung des Ä. wird in gleicher Weise nochmals verseift, ebenso wie zuerst weiter verfahren und der Rückstand durch Kochen mit A. und Tierkohle entfärbt. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisiert das Phytosterin in weißen, orthorhombischen Krystallplättchen, die im Vakuum getrocknet werden. Der Alkohol zeigt Farbrkk., so die LIEBERMANNsche mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 , die HESSE-SALKOWSKische mit $CHCl_3$ u. H_2SO_4 , die HIRSCHSOHNsche mit CCl_3COOH und HCl u. die von TSCHEGAJEW Rosa- bis Rubinrotfärbung mit brauner Fluoreszenz beim Kochen einer Lsg. des Alkohols in Essigsäure mit Acetylchlorid und $ZnCl_2$. Die Farbrkk. charakterisieren ihn als pflanzliches Cholesterin. Die Alkoholnatur wurde durch Darst. von Äthern bewiesen. Die Substanz ist unl. in W. und k. A. In h. A. und allen organischen Lösungsmitteln außer Aceton ist sie l. F. 148°.

Phytosterinacetat aus Phytosterin u. Essigsäureanhydrid. Perlmutterglänzende Blättchen aus A., F. 124—125°; l. in Ä., $CHCl_3$, C_6Cl_6 , CCl_4 , swl. in Aceton, fast unl.

in k. A. — *Phytosterinpropionat* in gleicher Weise, wie das Acetat hergestellt, zeigt ähnliche Eigenschaften. F. 109–110° bei Krystallisation aus A. Bei Fällung jedoch aus CCl_4 -Lsg. mit A., F. 105°. — *Phytosterinbenzoat*, mit Benzoylchlorid bei 140° erhalten, wird durch Lösen in CCl_4 und Fällen mit A. gereinigt, F. 145°. Das Phytosterin ist nicht identisch mit den bisher bekannten Alkoholen derselben Gruppe. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 387–92. Juli. Montpellier.) LÖB.

W. Kerp u. E. Baur, *Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren*. II. Abhandlung (vgl. hierzu Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 21. 180. 372; C. 1904. II. 57. 59). *Formaldehyd- und acetaldehydschweflige S.* besitzen nach den direkten Bestst. *Leitfähigkeiten* und *Gefrierpunkte*, wie sie den starken SS. zukommen; in ihrer Stärke sind diese SS. mit der HCl etwa vergleichbar. Aus Analogiegründen ist anzunehmen, daß auch die übrigen untersuchten komplexen SS., die *benzaldehyd-*, *acetone-* und *arabinoschweflige S.* zu den starken SS. gehören. Von einer quantitativen Best. der Leitfähigkeit dieser beiden SS. mußte wegen ihres beträchtlichen Komplexzerfalles abgesehen werden. Es ergab sich als Regel, daß der Komplexzerfall der gebundenen, schwefligen SS. in saurer Lsg. größer ist, als in neutraler. Demnach ist der Zerfall der elektrolytisch undissoziierten SS. größer, als der ihrer Anionen. Dies steht im Einklang mit dem Gesetz, daß sich bei komplexen SS. die Komplexzerfallskonstante der elektrolytisch undissoziierten S. $k_{(\text{Säure})}$ zu der des Anions $k_{(\text{Anion})}$ verhält, wie die elektrolytische Dissoziationskonstante der komplexen S. $K_{(\text{ASO}_2\text{H}_2)}$ zu der der einfachen S. $K_{(\text{SO}_2\text{H}_2)}$. Das Gesetz erhält für den vorliegenden Fall den folgenden Ausdruck, in welchem A., Aldehyd, die organische Komponente bezeichnet, mit der SO_2 in Bindung getreten ist:

$$\frac{k_{\text{ASO}_2\text{H}_2}}{k_{\text{ASO}_2\text{H}'}} = \frac{K_{\text{ASO}_2\text{H}_2}}{K_{\text{SO}_2\text{H}_2}}$$

Dieses Gesetz wurde bei der form- und aldehydschwefligen S. in aller Strenge nachgewiesen. Im übrigen findet bei dem Komplexzerfall der gebundenen SO_2 auch in saurer Lsg. das Masseneinwirkungsgesetz seine Bestätigung.

Gegen alles Erwarten erleidet die Geschwindigkeit, mit welcher sich das Zerfallsgewicht in saurer Lsg. einstellt, bei allen untersuchten komplexen schwefligen SS. eine erhebliche Verzögerung. Diese Antikatalyse durch H-Ion ist auch von physiologischer Bedeutung. Durch Zusatz von Acetaldehyd zu den wss. Lsgg. des acetaldehydschwefligsauren Natriums wird der Komplexzerfall beträchtlich zurückgedrängt, und zwar bei äquimolekularen Mengen von Aldehyd u. Salz in höherem Maße, als sich in äquimolekularen, sauren Lsgg. das Gleichgewicht zugunsten des Zerfalls verschiebt. Bei gleichzeitiger Ggw. äquimolekularer Menge von Salz, Aldehyd und HCl in der wss. Lsg. paralyisiert die zurückdrängende Wrkg. des Aldehyds den entgegengesetzten Einfluß der S. vollkommen. Die Verminderung der Spaltung des acetaldehydschwefligsauren Natriums durch den Aldehydzusatz steht nicht nur im Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz, sondern wird durch dieses vielmehr gefordert. Es folgt daher, daß der Zerfall der gebundenen SO_2 in wss. Lsg. durch Zusatz der jeweiligen organischen Komponente ohne Ausnahme eine Zurückdrängung erfährt. Bei 37,5° nimmt die Komplexspaltung des acetaldehydschwefligsauren Natriums, wie der acetaldehydschwefligen S. in wss. Lsg. erheblich zu; die Komplexzerfallskonstante ist bei 37,5° fünfmal größer als bei 25°. Aus Analogiegründen ist anzunehmen, daß auch die übrigen komplexen, schwefligen SS. bei höherer Temperatur in wss. Lsg. eine entsprechende, weitergehende Spaltung erleiden. Wider Erwarten erwies sich das *chloralschwefligsaure Natrium*, das neu dargestellt wurde, als eine in wss. Lsg. weitgehend zerfallene Verb., so daß bezüg-

lich ihrer Beständigkeit eine Analogie mit Chloralhydrat nicht vorhanden ist. — Das arabinoseschweflige Natrium ist eine leicht entstehende, wohl definierte Verb., deren Zerfall in wss. Lsg. mit dem Massenwirkungsgesetz in gutem Einklang steht. Da die l-Arabinose fast ausschließlich den unvergärbaren Zucker des Weins darstellt, so hat die arabinoseschweflige S. ein praktisches Interesse. Für die pharmakologische und physiologische Beurteilung der komplexen, schwefligen SS. ist ihr Verhalten in wss. Lsg. bei Ggw. von überschüssigem Aldehyd u. S., sowie bei 37,5° (s. oben) von grundlegender Bedeutung.

Das chloralschweflige Natrium, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{HSO}_3\text{Na}$, wurde durch Einleiten von SO_2 in 32 g wasserfreies Na_2CO_3 u. 70 ccm W., sowie Hinzufügen einer Lsg. von 100 g Chloralhydrat in wenig W. erhalten. Die sich ausscheidende Kristallmasse wird mit starkem A. und Ä. gewaschen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 231—68. Juli. [April.] Berlin.) PROSKAUER.

W. Kerp u. E. Baur, *Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren*. III. Abhandlung. *Über glucoseschweflige Säure*. Vff. geben in vorliegender Mitteilung ausführlichere Daten über den Zustand der Lsgg. des glucoseschwefligen Natriums und des Verhaltens des Glucoseschwefligsäureions in neutraler und saurer Lsg. (vgl. Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 21. 180; C. 1904. II. 57). Bei der Anlagerung von NaHSO_3 an Glucose entstehen zwei optisch-aktive stereoisomere Komplexe, welche nicht Spiegelbilder voneinander sind. Das bisher untersuchte glucoseschweflige Natrium besteht aus dem schwerer l. Salz, ist linksdrehend und lagert sich in Lsg. in einem dem Gleichgewicht entsprechenden Verhältnis in das andere Isomere um; hierbei geht eine Drehungsänderung von dem negativen zu geringen positiven Werten vor sich. Aus der Konstanz der Werte für die Gleichgewichtskonstante der glucoseschwefligen S. ergibt sich, daß die komplexe S., gleich der formaldehydschwefligen S., elektrolytisch weitgehend dissoziiert ist und somit zu den starken SS. gehört (vgl. vorstehendes Ref.). Auf den Komplexzerfall des Glucosebisulfitions übt die Glucose einen anomalen, von der Verdünnung abhängigen Einfluß aus, der vielleicht auf die Erscheinungen der Aussalzung zurückzuführen ist. Der Komplexzerfall des Glucosebisulfitions wird durch Glucose herabgesetzt, jedoch bei weitem nicht in dem Maße, wie Acetaldehyd die Spaltung des Acetaldehydbisulfitions zurückdrängt. Ebenso übt Bisulfition in n. Weise eine dynamische Gegenwrkg. auf den Komplexzerfall aus. In saurer Lsg. ist der Komplexzerfall im Gleichgewicht nicht sehr erheblich höher, als in neutraler; die Erhöhung der Temperatur bis auf 37,5° bewirkt gleichfalls eine nur unbedeutliche Zunahme der Spaltung.

Die Verzögerung, welche die Rk. des Komplexzerfalles, wie die Komplexbildung in saurer Lsg., d. h. durch H-Ion, erleidet, ist bei der glucoseschwefligen S. sehr groß und daher für die pharmakologische Beurteilung von besonderer Wichtigkeit. Die Rk. wurde sowohl auf jodometrischem, als auch auf polarimetrischem Wege messend verfolgt, und es wurden die Geschwindigkeitskonstanten sowohl für den Zerfall, als auch für die B. des Komplexes berechnet. — Glucoseschweflige Säure wird in wss. Lsg. durch Acetaldehyd in acetaldehydschweflige S. u. Glucose übergeführt. Dieses Ergebnis ließ sich auch theoretisch aus den Gleichgewichtskonstanten ableiten. Bei gleichzeitiger Ggw. von Acetaldehyd u. Glucose wirkt SO_2 zunächst auf den Aldehyd ein und erst nach dessen völliger Umwandlung auf die Glucose. Dies ist von Bedeutung für die Beurteilung der komplexen SO_2 des Weines. (Arbb. Kais. Gesund.-Amt 26. 269—96. Juli. [April.] Berlin.) PROSKAUER.

W. Kerp u. E. Baur, *Die elektrolytische Dissoziationskonstante der schwefligen Säure*. Der Wert für die Konstante der elektrolytischen Dissoziation von SO_2 wurde bei den vorstehenden Arbeiten mit $K = 0,0174$ bei 25° in Rechnung gesetzt. Dies

Zahl ist durch neue Messungen, über die Vff. in vorliegender Abhandlung Mitteilung machen, festgestellt worden. Die Best. der Leitfähigkeit der SO_2 liefert eine sehr bemerkenswerte Bestätigung der von DRUCKER aus Verteilungen u. Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Dissoziationskonstanten. Die mittels der Bestst. der Gefrierpunktserniedrigungen ermittelte Dissoziationskonstante $K = 0,0164$ stimmen gut zu der Leitfähigkeit. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 16. 297—300. Juli. [April.] Berlin.)
PROSKAUER.

G. Ciamician und P. Silber, *Über die Hydrolyse der Ketone durch das Licht.* (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 433—38. August. — C. 1907. II. 215.) ROTH-Cöthen.

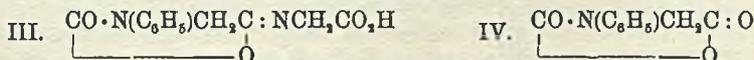
Alexander Mc Kenzie u. Henry Wren, *Studien über asymmetrische Synthese.* VI. *Die asymmetrische Synthese der optisch-aktiven Weinsäuren.* Bei der Oxydation von *l*-Bornylfumar säureester mit KMnO_4 in Eg. entsteht ein sehr geringer Überschuß von *l*-Weinsäure, bessere Resultate werden bei der Oxydation des sauren *l*-Bornylfumar säureesters erhalten. Analoge Verss. mit dem *l*-Menthylfumar säureester bestätigen die schon früher (Journ. Chem. Soc. London 89. 688; C. 1906. II. 53) beobachtete größere Wrkg. der Menthylgruppe. Aus dem sauren *d*-Bornylfumar säureester wird *d*-Weinsäure gewonnen. — *l*-Bornylfumar säureester wird durch 24-std. Erhitzen eines feingepulverten Gemisches von 1 Mol. Fumar säure und $2\frac{1}{2}$ Mol. *l*-Borneol auf 150—160° dargestellt. Man behandelt die halbfeste M. mit Ä., wäscht den Ä. mit Sodalsg. und Wasser, verjagt den Ä., destilliert mehrere Stunden mit Wasserdampf und krystallisiert den Rückstand aus A. um. $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}$, bildet Nadeln, F. 106°, wl. in A. (100 ccm der alkoh. Lsg. enthalten bei 10° 1,6 g Ester), sl. in CS_2 , CCl_4 , Bzl., ll. in A., Chlf., Pyridin, wl. in k. Eg., PAe., Aceton, unl. in W.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20,5} = -57,6^\circ$ ($c = 1,544$ in A.); $[\alpha]_{\text{D}}^{10,5} = -62,1^\circ$ ($c = 5,2764$ in Chlf.). Zur Oxydation werden 25 g des Esters, in 2 l Eg., mit 7 g KMnO_4 in 350 ccm wss. Lsg. versetzt; neben unverändertem Fumar säureester wird sehr wenig *l*-Bornyl-*l*-tartrat und ferner *l*-Bornyl-*r*-tartrat erhalten. — *l*-Bornyl-*r*-tartrat, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_6$, entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von 20 g wasserfreier *r*-Weinsäure und 70 g *l*-Borneol auf 120—130°; ebenso wie der Fumar säureester isoliert, bildet der Ester Nadeln aus Methylalkohol, F. 115,5—116°, ll. in h. Methylalkohol, wl. in k., ll. in Chlf., CCl_4 , CS_2 , A., Ä., Bzl., wl. in PAe., unl. in W.; $[\alpha]_{\text{D}}^{10,5} = -38,5^\circ$ ($c = 3,9608$ in Chlf.); wird beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht gespalten. — Der saure *l*-Bornylfumar säureester, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_4$, wird aus dem bei der Isolierung des neutralen Esters erhaltenen Sodauszug durch überschüssige HCl abgeschieden, mit Ä. ausgezogen und nach dem Verdampfen des Ä. aus PAe. umkrystallisiert; mau kann auch den neutralen Ester in der beim sauren *d*-Bornylfumar säureester beschriebenen Weise partiell verseifen. Der Ester bildet Blättchen aus PAe., F. 116,5—117°, sl. in Chlf., CCl_4 , Ä., Methylalkohol, A., Aceton, CS_2 , Pyridin, Eg., l. in Bzl., unl. in W.; $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = -48,7^\circ$ ($c = 6,786$ in Chlf.); $[\alpha]_{\text{D}}^{11,5} = -44,8^\circ$ ($c = 4,0506$ in A.).

l-Menthylfumar säureester entsteht beim Erhitzen von Fumar säure mit der dreifachen Menge *l*-Menthol auf 150—160° während 32 Std.; er ist ein Öl, das bei der Oxydation in Eg. mit wss. KMnO_4 Traubensäure neben etwas *l*-Weinsäure gibt. — *d*-Bornylfumar säureester, $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}_4$, wird wie die *l*-Verb. dargestellt; Krystalle aus A., F. 106—107°; $[\alpha]_{\text{D}}^{10} = 61,3^\circ$ ($c = 5,398$ in Chlf.), $57,3^\circ$ ($c = 1,622$ in A.). Zur Darst. des sauren *d*-Bornylfumar säureesters kocht man 20 g des neutralen Esters in 70 ccm A. mit 40 ccm alkoh. NaOH (1 ccm = 0,0512 g NaOH) und 30 ccm W. $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4$, Platten aus Bzl., F. 117—118°; $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = 47,3^\circ$ ($c = 5,678$ in Chlf.). Durch Oxydation mit KMnO_4 erhält man deutlich rechtsdrehende Weinsäure. (Pro-

ceedings Chem. Soc. **23**. 188. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1215—28. Juli. London. BIRKBECK College.) FRANZ.

Hermann Leuchs u. Wilhelm Manasse, *Über die Isomerie der Carbäthoxylglycylglycinester*. (Vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1097; **36**. 2096; LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 861; C. 1902. I. 909; 1906. I. 1335.) Die ungewöhnliche Beständigkeit der durch Verseifung des Esters gebildeten Glycylglycin-N-carbonsäure läßt vermuten, daß diese S. nicht die eigentliche Glycylglycin-N-carbonsäure ist, sondern, daß bei der Verseifung der α -Säure durch die Wrkg. des Alkalis eine Isomerisierung zur Dicarbonsäure der β -Reihe erfolgt sei. Die Vff. nehmen an, daß dabei die in der Mitte befindliche Lactamgruppe CO·NH in C(OH):N umgelagert wird, und studierten zum Beweis dafür eine Anzahl N-substituierter Carbäthoxylglycylglycinester. Beim Carbäthoxylglycyl-N-phenylglycinester, $C_6H_5O_2C \cdot NHCH_2CO \cdot N(C_6H_5)CH_2CO_2C_2H_5$ (I.), ist eine derartige Umlagerung ausgeschlossen, daher wird er durch Alkali nicht allein verseift, sondern gleichzeitig wird das am N sitzende Carboxyl abgespalten und Peptid gebildet (wahrscheinlich entsteht zuerst eine N-Carbonsäure, die leicht CO_2 abspaltet und so als N-Carbonsäure eines richtigen Peptids erscheint). Darauf kann sich eine *Synthese* von solchen *Peptiden* gründen, in denen in γ -Stellung zum endständigen NH_2 eine durch Alkyl oder Aryl substituierte Iminogruppe sich befindet.

Bei dem zum obigen Ester stellungsisomeren Carbäthoxyl-N-phenylglycylglycinester, $C_2H_5O_2C \cdot N(C_6H_5)CH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$ (II.) gestattet die darin enthaltene Gruppe CO·NH eine Umlagerung; bei der Verseifung entsteht eine starke zweibasische S., die nicht CO_2 abspaltet, aber (gleichwie ihre Derivate) durch leichte Anhydridbildung charakterisiert ist; durch Alkali wird die Anhydridbindung wieder aufgespalten. Der Ester der nun entstehenden S. ist verschieden vom ursprünglichen Ester II., er gehört nach seiner leichten Anhydridbildung der β -Reihe an. Die Vff. bevorzugen für ihn Formel III. Große Ähnlichkeit mit dieser Formel zeigt die Formel des N-Phenylglycin-N-carbonsäureanhydrids (IV.); es entsteht aus Carbäthoxyl-N-



phenylglycylchlorid unter Abspaltung von Äthylchlorid; die Abspaltung des C_2H_5Cl erfolgt bei der phenylierten Verb. leichter als bei dem nicht substituierten Säurechlorid. Auch alkoh. NH_3 scheint den α -Diester zu einem Esteramid der β -Reihe zu isomerisieren, das identisch ist mit dem Amid, welches aus dem Lactonester der β -Reihe erhalten wird, $CO \cdot N(C_6H_5)CH_2C(O) : NCH_2CO_2C_2H_5$ (V.). Diese Tatsache

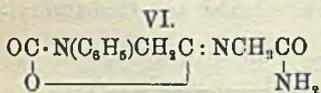
gibt eine weitere Stütze für die angenommene Formel der Lactonsäure, da in diesen Fällen bisher stets zuerst das C-Carbäthoxyl mit NH_3 reagierte und das N-Carboxyl für die Anhydridbildung übrig blieb. Die Beständigkeit der β -Glycyl- und β -N-Phenylglycylglycin-N-carbonsäure rührt wahrscheinlich davon her, daß durch die Anordnung der Doppelbindungen im Molekül die Substanz zu einer starken zweibasischen S. wird, welcher die Beständigkeit des N-Carboxyls eigentümlich ist.

Nach alledem scheint die Isomerie des Carbäthoxylglycylglycinesters und der davon abstammenden Körper als eine solche selbständiger Lactam- und Lactimformen erwiesen; doch hat bei ihnen die übliche Auffassung als Pseudomerie mit stabilen und labilen Modifikationen keine Geltung.

Experimenteller Teil. *N-Carbäthoxylglycyl-N-phenylglycinäthylester*, $C_{18}H_{20}O_5N_2$ (I.); zur Darst. verwandelt man 50 g Carbäthoxylglycin mittels Thionylchlorid in das Chlorid, nimmt dieses mit 150 ccm absol. Ä. auf und trägt in eine konz. Lsg. von 122 g N-Phenylglycinester in trockenem Ä. unter Kühlung ein.

Meist sternförmig verwachsene Nadeln (aus Lg.), F. 58—59°, sl. in organischen Lösungsmitteln, swl. in Lg., fast unl. in W., gibt mit 3 Mol. NaOH CO_2 u. *N-Glycyl-N-phenylglycin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; büschelförmig vereinigte kleine Prismen (aus A.); verliert das Mol. H_2O bei 80° unter 12 mm Druck; unl. in absol. A., sl. in W.; geht beim Erhitzen über in *N-Glycyl-N-phenylglycinanhydrid* (*N-Phenyl- α,γ -diketopiperazin*), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$; dieses entsteht auch aus Chloracetylphenylglycin und 5 Tln. wss. NH_3 bei einstündigem Erhitzen auf 100°; perlmutterglänzende Blättchen (aus h. W.), F. 245° (251° korr.) unter Aufschäumen, ll. in h. W. und Eg., wl. in A. (1 : 40), Methylalkohol, Aceton, Chlf., swl. in k. W. und Essigester, fast unl. in Ä., Lg. und Bzl. — *Carbäthoxyl-N-phenylglycin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; der Ester entsteht aus Chlorkohlensäureester u. Phenylglycinester bei Ggw. von Sodalg. Ausbeute 90% der Theorie; dickes, zähfl., schwachgelbes Öl. — $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{NH}_3$; büschelförmig vereinigte Nadeln, F. gegen 175° (korr.), ll. in W. und A., unl. in Ä., gibt beim Kochen mit A. NH_3 ab. — *Äthylester*; Kp_{14} . 177—178° (korr.). — *Amid*; aus dem Ester u. methylalkoh. NH_3 bei 125°. — *Chlorid*; entsteht aus der S. und Thionylchlorid zugleich mit *N-Carboxyl-N-phenylglycinanhydrid*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ (IV.); dieses entsteht auch aus dem Chlorid selbst bei 80—90°. Farblose, harte, verwachsene Tafeln, F. 139—140° (korr. 142°) unter CO_2 -Entw. und B. eines Anhydrids, $(\text{NC}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{CO})$; ll. in A., Aceton, Chlf., Essigester, l. in Bzl., swl. in Ä. und W., fast unl. in Lg., l. in SS. und Basen unter Zers., gibt beim Erwärmen mit alkoh. NH_3 *N-Phenylglycinamid*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$; perlmutterglänzende Krystalle, F. 136° (korr. 138°), ll. in A., Aceton, h. W., wl. in Äther.

Carbäthoxyl-N-phenylglycylglycinäthylester der α -Reihe, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$ (II.); aus Carbäthoxyl-N-phenylglycylchlorid und überschüssigem, äth. Glycinester. Farblose Krystalle (aus A. + PAe.), F. 62—63°, sl. in organischen Lösungsmitteln, wl. in W., gibt mit methylalkoh. NH_3 bei 100° *N-Phenylglycylglycinamid-N-carbonsäurelacton*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2$ (VI.); entsteht auch aus N-Phenylglycylglycinester-N-carbonsäurelacton und alkoh. NH_3 . Kurze, harte, zugespitzte Prismen (aus 600 Tln. h. Methylalkohol), sintert bei 280°, F. 294—296° (korr. 305°), unl. in W. und organischen Lösungsmitteln, wl. in sd.



Methylalkohol. — *Carbäthoxyl-N-phenylglycylglycinamid der β -Reihe*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{:NCH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}_2$; aus Carbäthoxyl-N-phenylglycylglycinester der α -Reihe u. alkoh. NH_3 in der Kälte. Nadelförmige Krystalle (aus absol. A. + PAe.), F. 134—135° (korr. 137°), geht bei 220° in A. und das Lactonamid über; ll. in A., Aceton, weniger löslich in Essigester, Chlf., Wasser, Bzl., Äther und PAe. — *N-Phenylglycylglycin-N-carbonsäure der β -Reihe*, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; erhielten die Vf. aus dem Carbäthoxyphenylglycylglycinester der α -Reihe und $\frac{1}{2}$ -n. NaOH nur in rohem Zustande. — $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2\text{Ag}_2$; l. in W., färbt sich im Licht rasch, im Dunkeln bei 80° braun; gibt beim Kochen mit W. Ag_2O und das Ag-Salz (glänzende, vierseitige Tafeln, l. in 50 Tln. h. W., färbt sich am Herst. des Lactons braun) des *Phenylglycylglycin-N-carbonsäurelactons*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (III.); zur Herst. des Lactons verseift man Carbäthoxyphenylglycylglycinester der α -Reihe mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH und läßt das Prod. mit 20%ig. HCl kurze Zeit sieden. Farblose, harte, mkr. Prismen mit abgeschrägten Ecken (aus W.), F. 249—250° (korr. 255 bis 256°), sl. in Eg., weniger l. in Aceton, Essigester, A., h. W. (1 : 200), unl. in Lg., Bzl. und Chlf. — *Äthylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ (V.); aus roher N-Phenylglycylglycin-N-carbonsäure der β -Reihe oder aus N-Phenylglycylglycin-N-carbonsäurelacton bei der Esterifizierung; breite Prismen (aus A.), F. 153—154° (korr. 155°); ll. in Aceton und Chlf., Essigester und Bzl., zll. in A. und Eg., wl. in Ä. und W., unl. in PAe. — *Carbäthoxyl-N-phenylglycylglycinester der β -Reihe*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot$

$N(C_6H_5)CH_2C(OH):NCH_2CO_2C_2H_5$; aus dem Ag-Salz der N-Phenylglycylglycin-N-carbonsäure der β -Reihe mit Ä. und Äthyljodid. Prismen oder gestreifte Tafeln (aus Lg. oder W.), F. 105–106° (korr. 107°), sl. in Aceton, Chlf., Essigester, Bzl., Eg., l. in A. und Ä., swl. in Lg. und W., gibt beim Erhitzen auf 220° oder beim Kochen mit alkoh. HCl N-Phenylglycylglycinäthylester-N-carbonsäurelacton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3235–49. 20/7. [8/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

W. Alberda van Ekenstein u. J. J. Blanksma, *Über die Minusrotation der Mannose*. Verss. außer der bekannten, minusrotierenden Modifikation der Mannose (α_D der frisch bereiteten wss. Lsg. $-13,6^\circ$, nach 24-std. Stehen $+14,25^\circ$) eine multirotierende Form mit α_D größer als $+14,25^\circ$ zu erhalten, verliefen erfolglos; immerhin gelang es, aus einem Mannosesirup, der einige Std. auf 105–110° erhitzt war, durch Übergießen mit CH_3OH , schnelles Abkühlen u. Zufügen von etwas Ä. unter stetem Rühren ein kristallinisches Pulver zu erhalten, dessen wss. Lsg. sofort $\alpha_D = +14,2^\circ$ zeigte. Nach 24-std. Stehen im Exsiccator war dies Präparat wieder in die minusrotierende Modifikation übergegangen. — Messungen der Drehungsänderung der minusrotierenden Mannose in wss. und in wss.-alkoh. Lsg. ergaben, daß die Drehungsänderung bedingende, partielle Umsetzung in eine andere Modifikation wie eine monomolekulare Rk. verläuft, und daß die Umsetzungsgeschwindigkeit größer ist in wss., als in alkoh.-wss. Lsg. — Beim Schütteln von Mannose mit Dimethylsulfat und Kali resultiert das bekannte α Methylmannosid; β -Methylmannosid konnte nicht erhalten werden. (Chemisch Weekblad 4. 511 bis 514. 3/8.) HENLE.

D. M. B. Zimmermann, *Ein Celluloseperoxyd?* Die Baumwolle und alle Pflanzenfasern treten in ähnlichem, wenn auch schwächerem Maßstabe als Seide und Wolle mit gewissen ungesättigten chemischen Verbb. in lose Bindung. So werden unterchlorige und schweflige S. von der Baumwolle zurückgehalten und können nur durch chemische Eingriffe entfernt werden, besonders dann, wenn die Baumwolle vorher mit Türkischrotöl oder Oleinseife etc. behandelt wurde. Dann wird die unterchlorige S. erst durch eine Behandlung mit Disulfit, Spülen mit W. und nachfolgendes Säuern oder durch Kochen mit Soda und Seife beseitigt. Aus diesen Beobachtungen heraus kann Vf. nicht recht an ein Celluloseperoxyd bei CROSS u. BEVAN (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 570; C. 1907. I. 1537) glauben. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1280. 26/7. [13/4.]) BLOCH.

P. Walden, *Zur Darstellung aliphatischer Sulfoeyanide, Cyanide und Nitro-körper*. Die genaunten Verbb. sind von großer Bedeutung für physikalisch-chemische Unterss. (P. WALDEN, Ztschr. f. physik. Ch. 43. 54. 58. 59; C. 1906. I. 536. 1648; II. 483; 1907. I. 1379). Der Vf. stellt sie auf relativ billige und einfache Weise dar, indem er *Dimethyl-*, bezw. *Diäthylsulfat* bei niedriger Temperatur mit konz., wss. Lsgg. der *Alkalicyanide*, bezw. *-rhodanide* und *-nitrite* zusammenbringt.

1. Darst. von *Methyl-* u. *Äthylrhodanid*. 1 Mol. trockenes KSCN wird in 50 g W. gel., zu der k. Lsg. in etwa 3 Abständen 1 Mol. Dimethylsulfat gegeben. — Der Prozeß wird durch starkes Schütteln gefördert, wobei Kühlung zu empfehlen ist. Hierauf wird die Fl. nach kurzem Erwärmen im sd. Wasserbade in den Scheidetrichter gebracht. Die obere, ölige Schicht stellt das Methylrhodanid dar, das mit $CaCl_2$ getrocknet und destilliert wird. Ausbeute ca. 80%. — *Äthylrhodanid* entsteht auf dieselbe Weise aus 1 Mol. KSCN in 50 g W. und 1 Mol. Diäthylsulfat. Ausbeute 87%. — 2. Darst. von *Aceto-* und *Propionitril*. Man löst 1 Mol. gepulvertes KCN in 50–60 g W., gibt dazu in 3 Portionen 1 Mol. Dimethylsulfat unter starkem Schütteln und Kühlung in Eiswasser. Durch gebrochene Dest. der milchigen Fl.

im sd. Wasserbade werden ca. 41 g wss. Acetonitril erhalten. Die zurückbleibende Lsg. wird nochmals mit 1 Mol. KCN versetzt und vorsichtig erwärmt. Es gehen nochmals ca. 40 g Acetonitril über. — *Propionitril* wird in analoger Weise aus KCN und Diäthylsulfat dargestellt, wobei äußere Wärmezufuhr nötig ist. — 3. *Nitromethan* erhält man durch Lösen von 1 Mol. KNO_3 in 30 g W. und vorsichtigen Zusatz von 1 Mol. Dimethylsulfat. (Schütteln und Kühlen!) Hierauf erfolgt nochmals Zusatz von 1 Mol. KNO_3 . Durch erneutes Schütteln verschwindet das oben schwimmende Dimethylsulfat. Ausbeute 50—57%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3214—17. 20/7. [29/6.] Riga. Polytechnikum.) BLOCH.

B. Ciusa und C. Agostinelli, *Über die Additionsprodukte der Derivate des Trinitrobenzols mit einigen stickstoffhaltigen aromatischen Substanzen.* (Gaz. chim. ital. 37. II. 1—5. — C. 1907. I. 1537.) ROTH-Cöthen.

W. Nover, *Über Anilinschwarz.* Bemerkung zu R. WILLSTÄTTERS Mitteilung I. (S. 393; vgl. auch NOVER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 288; C. 1907. I. 802) dahin gehend, daß Vf. lange vor WILLSTÄTTERS vorläufigen Mitteilungen Emeraldin durch gelinde Oxydation des p-Aminodiphenylamins in reinem Zustande hergestellt und nachgewiesen hatte, daß das *Emeraldin* ein Polymerisationsprod. des Phenylchinondiimins ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3389. 20/7. [6/7.] Magdeburg.) BLOCH.

A. Chwala, *Über eine Reaktion des Phenylcarbylamins.* (Vorläufige Notiz.) Bei der Einw. von Chlf. auf Anilin unter Zusatz von A. und NaOH entstehen neben Phenylcarbylamin noch Formaldehyd, Ameisensäure, Diphenylformamidin etc. *Phenylcarbylamin* reduziert unter geeigneten Bedingungen Sublimat glatt zu Kalomel. Eine alkoh. Phenylcarbylaminlg. wird unter Umrühren so lange mit einer alkoh. Sublimatlg. versetzt, als noch ein Nd. entsteht. Das Gewicht das mit h. W. gut gewaschenen, reines Kalomel darstellenden Nd. ist ein direktes Maß für den Phenylcarbylamingehalt. Reine Phenylcarbylaminlg. reduziert Sublimat zu Kalomel noch in einer Verdünnung von 1 : 350000. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1366 bis 1367. 9/8. [8/6.] Wien.) BLOCH.

E. Tassilly und J. Leroide, *Jodogujacol.* Vf. gelangen zu einem krystallisierten Monojodgujacol durch Behandlung des Acetyl- oder Benzoylgujacols mit J und HgO in Ggw. von W. entziehenden Mitteln, besonders Essigsäureanhydrid. Bei Anwendung des freien Phenols erhält man schlechte Ausbeuten. Jodierung in alkal. Lsg. führt auch nicht zu einheitlichen Substanzen. *Acetyljodogujacol.* Man löst auf dem Wasserbade 100 g Acetylgujacol in 500 g CCl_4 und 50 g Essigsäureanhydrid, fügt nach und nach unter häufigem Umschütteln 200 g J u. 100 g MgO hinzu, so daß die Operation in 9 Stdn. beendet ist. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit W. und einer verd. Lsg. von Natriumdisulfit ausgewaschen. Das nochmals mit W. gewaschene Filtrat wird von jenem getrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand erstarrt krystallinisch u. liefert aus A. das Reaktionsprod. in Krystallen, F. 74°. Durch Behandlung mit NaOH und Fällung mit HCl resultiert das *Jodogujacol*, das aus A. in Nadeln oder großen Krystallen, F. 88°, gewonnen wird. Das *Benzoyljodogujacol*, F. 80—81°, wie die Acetylverb. erhalten, liefert durch NaOH u. HCl dasselbe Jodogujacol. Letzteres ist ll. in k. W., noch leichter in h. W., ebenso ll. in organischen Lösungsmitteln und flüchtig mit Wasserdampf. Das J steht in p-Stellung zur OH-Gruppe, da das p-Nitrogujacol durch Ersatz der NO_2 -Gruppe durch J dasselbe Jodgujacol liefert. Durch Methylierung des Jodogujacols entsteht Jodoveratrol, F. 34—35°, das

auch aus dem Veratrylamin, 1,2,4 C₆H₃(OCH₃)(OCH₃)(NH₂), erhalten wird, also die entsprechende Konstitution besitzt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 400—3. Juli.)

LÖB.

G. Ortoleva, *Über eine neue Verbindung, die man bei Einwirkung von Jod auf Benzalphenylhydrason in Pyridinlösung erhält.* (Gaz. chim. ital. 37. II. 71—82. — C. 1907. II. 456.)

ROTH-Cöthen.

Mario Betti, *Über eine spontane Oxydation bei Gegenwart von Hydramiden.* Vf. hat festzustellen gesucht, ob, wie Benzaldehyd, auch andere Aldehyde die Oxydation des *Methylphenylpyrazolons* in ammoniakal. A. zu *Rubazonsäure* (vgl. Gaz. chim. ital. 36. II. 427; C. 1906. II. 1617) bedingen. Die Verss. mit *Salicyl-, Anis-, Zimt-, m-Nitrobenzaldehyd, Piperonal* und anderen aromatischen Aldehyden ergaben das gleiche Verhalten wie Benzaldehyd. Noch günstiger als diese Aldehyde wirkten die entsprechenden *Hydramide* (z. B. auch *Hydrobenzamid*), während bei den Aldehydpyrazolonen (so auch beim *Benzalbispyrazolon*) behufs B. der Rubazonsäure ein längeres Erhitzen erforderlich war. Auch weitere Verss. mit aliphatischen Aldehyden erwiesen, daß die Oxydation zu Rubazonsäure um so leichter u. schneller eintritt, je größer die Neigung der Aldehyde ist, Hydramide zu bilden. So wirken *Acet-, Propion-, Valer- und Önanthaldehyd etc.*, von denen Hydramide unbekannt sind, gar nicht oder nur sehr langsam; *Formaldehyd* dagegen, der das hydramid-ähnliche Hexamethylentetramin gibt, verhält sich in dieser Beziehung wie aromatische Aldehyde. Zusammenfassend kann man daher sagen, daß behufs Oxydation zur Rubazonsäure die Ggw. solcher Aldehyde erforderlich ist, die mit NH₃-Verbb. vom Typus RCH : NX unter O-Abspaltung in Form von W. geben, während Aldehyde, die ohne O-Abspaltung Additionsverbb. der Formel RCH(OH)(NH₄) liefern, ohne

Einfluß sind. Verss. mit Hydrobenzamid zeigen weiter die Notwendigkeit der Ggw. von W. zur Oxydation, da z. B. Legg. von Pyrazolon und Hydrobenzamid in wasserfreiem Bzn. oder Chlf. nur *Hydrobenzaminopyrazolon*, C₃₁H₃₃ON₄ nebensiehender Formel, F. 125°, bildeten. Die eigent-

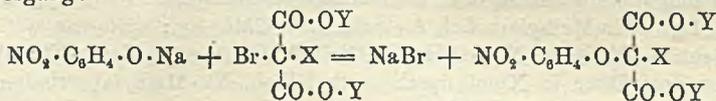
liche Rolle der aromatischen Hydramide bei der Oxydation bedarf noch der Aufklärung. (Gaz. chim. ital. 37. II. 91—99. 27/7. [April.] Florenz. Inst. f. höhere Studien.)

ROTH-Cöthen.

W. Oechsner de Coninck, *Beobachtungen über Natriumsalicylat.* (Vgl. S. 48 und 327.) 10 ccm W. lösen bei 15° 6,45 g Na-Salicylat. Eine 5%ig. Na-Salicylatlösung hat D¹⁸. 1,0445; eine 10%ig. Lsg. D¹⁵. 1,0840. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 651—52. 15/7. [7/5.*] Montpellier.)

HENLE.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. LXX. Nitrophenoxymalonsäureester.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3854; C. 1907. I. 94.) Es werden 18 Kombinationen der Nitrophenoxyreste mit Malonsäurederivaten beschrieben; der Verkettungsvorgang:



führte in 16 Fällen zu normalen Umsetzungsprodd. Abspaltung von Nitrophenol, bezw. Auftreten von ungesättigten Verbb. wurde nicht beobachtet. In den Fällen, in denen die Umsetzung quantitativ nur ungenügend eingetreten war, wurden die Ausgangsmaterialien wiedergewonnen. — Die Na-Phenolate wurden in der bekannten

Weise dargestellt und konnten in sd. Xylolleg. verwendet werden; für die K-Phenolate ist Toluol das geeignete Lösungsmittel. — Um die Verkettungshindernisse kennen zu lernen, wurden in sd. Bzl., Toluol und Xylol in verschiedenen Konzentrationen der bromierten Ester die Zeiten der Einw. variiert. Die Ergebnisse (Umsetzungsprozente) wurden in einer dynamischen Tabelle (s. Original) zusammengestellt. Für $X = C_2H_5$, $Y = CH_3$, bezw. C_6H_5 , ließen sich in der o-Kombination die Endprodd. nicht analysenrein gewinnen. Im allgemeinen äußert sich der Einfluß der Reste Y bei sonst gleichen Bedingungen verhältnismäßig am geringsten, während der der Reste X sehr groß ist. Für die Phenole gilt die bereits bekannte Reihe $m > p > o$. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Brommalonsäure. Dimethylester, $CHBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$, $K_{P_{15}}$, 112,5—113°. — *Diäthylester*, $C_7H_{11}O_4Br$, $K_{P_{25}}$, 150—152°. Die Alkylmalonsäureester wurden teils nach dem CONRADISCHEN Verf. mittels Na-Alkoholat, teils nach dem MICHAELSENEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 552; C. 1906. I. 745) mittels Ätzkali dargestellt, und aus diesen durch Bromierung die entsprechenden Monobromverb. gewonnen. — *Methylbrommalonsäure. Dimethylester*, $CH_3 \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$, Öl, $K_{P_{16}}$, 101°. — *Diäthylester*, $C_{10}H_{17}O_4Br$, $K_{P_{18}}$, 115—116°. — *Äthylmalonsäure. Dimethylester*, $C_2H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$, Öl, K_p , 178—179°, D_4 , 1,104 (bezogen auf den luftleeren Raum). — *Äthylbrommalonsäure. Dimethylester*, $C_7H_{11}O_4Br$, Öl, $K_{P_{16}}$, 111°. — *Diäthylester*, $C_9H_{15}O_4Br$, $K_{P_{16}}$, 115—119°.

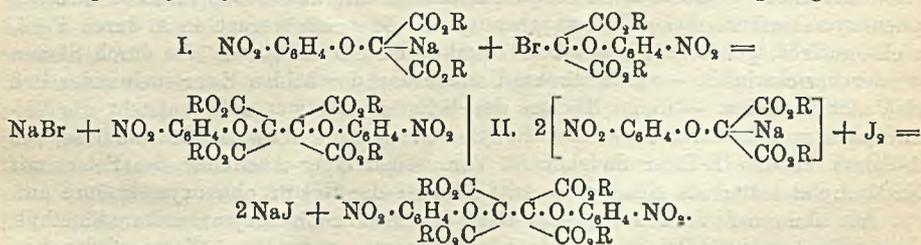
o-Nitrophenoxymalonsäure. Dimethylester, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$, aus o-Nitrophenolnatrium u. Brommalonsäuredimethylester in sd. Xylol erhalten. Nadeln aus Methylalkohol, F. 123°; ll., außer in k. Methylalkohol. — *Diäthylester*, $C_7H_9O_5N$, $N(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, mittels des Na-Salzes in sd. Xylol oder des K-Salzes in sd. Bzl. aus dem Bromester gewonnen. Nadeln aus Bzl., F. 116—118°. — *o-Nitrophenoxymethylmalonsäure. Dimethylester*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Gelbliche Tafeln aus Bzl., F. 75—76°, ll. in Chlf., Essigester, weniger l. in A., Ä., Lg., Eg. — *Diäthylester*, $C_{14}H_{17}O_7N$, gelbbraune Täfelchen aus Methylalkohol, F. 118—119°; unl. in W., wl. in A., Ä., Lg., Eg., ll. in Bzl., Chlf. — *m-Nitrophenoxymalonsäure. Dimethylester*, $C_{11}H_{11}O_7N$, gelbliche Blättchen aus Methylalkohol, F. 100°. — *Diäthylester*, $C_{13}H_{15}O_7N$, Blättchen, F. 78°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, wl. in A., Ä., Lg., Eg. — Beim Verseifen des Esters mittels HCl entsteht unter CO_2 -Abspaltung die *m-Nitrophenoxyessigsäure*, $C_8H_9O_5N$; Nadeln aus W., F. 152—153°. — *m-Nitrophenoxymethylmalonsäure. Dimethylester*, $C_{13}H_{15}O_7N$, schwach gelbe Prismen aus Bzl., F. 94°; ll. in Chlf., Bzl., wl. in Ä., Lg., A., Eg. — *Diäthylester*, $C_{14}H_{17}O_7N$, zähes Öl, $K_{P_{16}}$, 210 bis 212°. — *m-Nitrophenoxyäthylmalonsäure. Dimethylester*, $C_{18}H_{19}O_7N$, mittels des K-Salzes in Toluol dargestellt. Gelbe Tafeln aus Methylalkohol, F. 95—96°, $K_{P_{48}}$, 234—236° unter geringer Zers.; ll. in Ä., Methylalkohol, Bzl., Eg., wl. in A. und Lg. — *Diäthylester*, $C_{15}H_{19}O_7N$, gellgelbes, dickes Öl; $K_{P_{25}}$, 218°.

Der *p-Nitrophenoxymalonsäuredimethylester*, $C_{11}H_{11}O_7N$, wird durch Erhitzen von Chlormalonsäuredimethylester u. p-Nitrophenolnatrium auf 150—170° oder aus Brommalonsäuredimethylester u. dem Na-Salz in sd. Xylol erhalten; hellgelbe, anscheinend monokline Prismen oder gelbstichige Nadelchen, F. 101°, $K_{P_{15}}$, 221—222°; wl. in Ä., Lg., l. in Methylalkohol, A., Bzl., ll. in Chlf., Eg.; wird von wss. Alkalien gelb gefärbt. — Na-Salz, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CNa(CO_2 \cdot CH_3)_2$ oder $Na \cdot O \cdot N(:O) : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$, aus dem Ester in Xylol durch methylalkoh. Na-Methylat erhalten; braungelbes Pulver, verpufft beim Erhitzen, wird beim Liegen citronengelb, löst sich mit gelber bis gelbroter Farbe in Methylalkohol und A. — *p-Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester*, $C_{11}H_{10}O_7NBr$; aus dem Ester und Brom bei 170°. Gelbstichige Nadeln oder vierseitige Tafeln aus Methylalkohol, F. 112°; wl. in Lg., Ä., l. in A., Bzl., ll. in Chlf., Eg. — Die aus dem Dimethylester durch konz. wss. KOH gewon-

nene *p*-Nitrophenoxymalonsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, kristallisiert aus Ä. in Nadeln, sintert bei 160° und spaltet bei $168\text{--}170^\circ$ CO_2 unter B. der *p*-Nitrophenoxyessigsäure ab; wl. in Lg., Bzl.; l. in Eg., Methylalkohol, A., W., ll. in Ä., Eg. — *p*-Nitrophenoxyessigsäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$, Krystalle aus Methylalkohol, F. $183\text{--}184^\circ$. — Äthylester, F. $75\text{--}76^\circ$, Kp_{15} . $203\text{--}206^\circ$; läßt sich nicht bromieren. — Bei der Zers. des aus der S., Br u. P erhaltenen Säurebromids mittels Methylalkohol werden hellgelbe, halogenhaltige Prismen vom F. $89\text{--}90^\circ$ erhalten, bei denen das Br in den Benzolkern eingetreten ist. — *p*-Nitrophenoxymalonsäurediäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 86° ; Kp_{15} . $241\text{--}242^\circ$ unter geringer Zers.; wl. in Lg., Ä., l. in Methylalkohol, A., Bzl., ll. in Chlf., Eg. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}$. Braungelbes Krystallpulver, verpufft beim Erhitzen, wird beim Liegen heller; l. in Alkoholen mit roter Farbe. — *p*-Nitrophenoxybrommalonsäurediäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{NBr}$. Nadeln oder vierseitige Tafeln, F. 95° ; wl. in Lg., Ä., l. in Methylalkohol, A., Bzl.; ll. in Chlf., Eg.

p-Nitrophenoxymethylmalonsäure. Dimethylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$. Nadeln aus Bzl., F. 174° ; ll. in Bzl., Chlf., Eg., wl. in Methylalkohol, A., Ä., Lg. — Diäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}$. Nadeln aus Methylalkohol, F. $141\text{--}142^\circ$; ll. in Aceton, Bzl., Eg., wl. in A., Ä., Lg. — *p*-Nitrophenoxyäthylmalonsäure. Dimethylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$. Nadeln aus Methylalkohol, F. $173\text{--}174^\circ$; ll. in Bzl., Chlf., wl. in Alkoholen, Ä., Lg., Eg. — Diäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 142° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3134—50. 20/7. [10/6.] Riga. Synth. Lab. d. Polytechnikums.) SCHMIDT.

C. A. Bischoff, Studien über Verkettungen. LXXI. Bisnitrophenoxymalonsäureester, Bisnitrophenoxyacetylentetracarbonsäureester und unerwartete Isomeriefälle bei ersteren. Im Anschluß an die im vorstehenden Referate beschriebene Darst. von Mononitrophenoxymalonsäurederivaten wurde die analoge Umsetzung zwischen o-, m- u. p-Nitrophenol und Dihalogenmalonsäureestern (CH_2 und C_2H_4) durchgeführt (vgl. BISCHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 487; C. 97. I. 740; CURTISS, Journ. Americ. Chem. Soc. 16. 695; C. 97. II. 568). Es wurden in allen 6 Kombinationen die Bisnitrophenoxymalonsäureester erhalten. Die Ausbeuten in der o-Reihe waren indes trotz weitgehender Umsetzung sehr gering. — Es wurde versucht, von den in dem vorstehenden Ref. beschriebenen p-Mononitrophenoxymalonsäureester zu den Bisnitrophenoxyacetylentetracarbonsäureestern nach 2 Methoden zu gelangen:



Der Prozeß I. ließ sich in Xylol-Lsg. realisieren, aber mit nur geringer Ausbeute an normalem Verkettungsprodukt trotz hochprozentiger Umsetzung. Der Prozeß II. lieferte nicht das n. Prod., sondern ebenso wie der Prozeß I. in alkoh. Lsg. ausschließlich, in Xylol teilweise die Bisnitrophenoxymalonsäureester, ($\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$) $_2\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$. Als Nebenprodd. wurden je nach den Bedingungen die Ausgangsester oder die Spaltungsprodd.: Bisnitrophenoxyessigsäureester, ($\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$) $_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$, erhalten. Die B. von Disubstitutionsprodd. des Acetylentetracarbonsäureesters stößt also auf Schwierigkeiten, die sich auch bei dem Vers. zeigten, den Ester mit p-Nitrobenzylchlorid (2 Mol.) und Na (2 Mol.) umzusetzen. Es entsteht neben dem Monosubstitutionsprod. das Dinitrostilben als Auswuchsprod. (s. u.).

Die *Bis-p-nitrophenoxymalonsäureester* treten in zwei isomeren Formen auf, die als *Bisester A* (hochschmelzend) u. *Bisester B* (niedrigschmelzend) unterschieden werden, da für sie zurzeit keine befriedigenden „Formeln“ aufgestellt werden können. Der Vf. diskutiert, da „physikalische“ Isomerie nicht vorzuliegen scheint, Formeln, denen die „Lactontautomerie“ von WISLICENUS zugrunde gelegt ist; auch kann ein besonderer Fall von Stereoisomerie vorliegen. — Die beiden Ester lassen sich nicht ineinander überführen, hängen aber genetisch durch ihre gemeinsame Muttersubstanz, die Bisnitrophenoxymalonsäure, zusammen. — Zu ihrer Charakterisierung kann ihr Verhalten gegen alkoh. Alkalien dienen. Die A-Form ist etwas leichter verseifbar als die B-Form. Bei der Verseifung der A-Form mit einer ungenügenden Menge Alkali entsteht nicht das Salz eines sauren Esters, sondern die Verseifung geht bis zur zweibasischen Säure; der unverseifte Rest ist nicht mehr A-Ester, sondern der sich langsamer verseifende B-Ester.

Bis-o-nitrophenoxymalonsäure. Dimethylester, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$, aus o-Nitrophenolnatrium und Dibrommalonsäuredimethylester in sd. Xylol erhalten. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 131°, wl. in Holzgeist, sonst ll. — *Diäthylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{N}_2$, analog dem Dimethylester aus Dibrommalonsäurediäthylester gewonnen. Gelbliche Blättchen aus Methylalkohol, F. 119°. — *Bis-m-nitrophenoxymalonsäure. Dimethylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_{10}\text{N}_2$. Gelbliche Prismen aus Methylalkohol, F. 100°; zers. sich bei der Dest. im Vakuum. — *Diäthylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{N}_2$. Gelblichweiße Prismen, F. 72°; zers. sich bei der Dest. im Vakuum.

Chlorbrommalonsäuredimethylester, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{ClBr}$, nach Analogie des Diäthylesters von CONRAD u. BRÜCKNER dargestellt. Blättrige Krystalle aus Methylalkohol, F. 40–42°; ll. in Chlf., A., Ä., Eg., wl. in Lg. — *Bis-p-nitrophenoxymalonsäuredimethylester*, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_2 \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. Der A-Ester wird aus p-Nitrophenolnatrium und Chlorbrom-, bezw. Dibrommalonsäuredimethylester in sd. Xylol gewonnen. Kocht man das Na-Salz mit Nitrophenoxybrommalonsäureester in Xylollsg., oder leitet man in die methylalkoh. Lsg. der Bisnitrophenoxymalonsäure HCl ein, so erhält man ein Gemisch von A- u. B-Ester, die durch Krystallisation aus Methylalkohol getrennt werden. — *A-Ester*. Vierseitige, schiefwinklige Tafeln aus Methylalkohol, F. 175°; swl. in Lg., wl. in Methylalkohol, A., Bzl., ll. in Chlf., Eg. — *B-Ester*. Nadeln, F. 136°; im allgemeinen leichter l. als die A-Form, destilliert im Vakuum unter teilweiser Zers. — Beide Ester werden leicht verseift und geben dieselbe Bisnitrophenoxymalonsäure, bezw. Bisnitrophenoxyessigsäure; sie werden in A. durch FeCl_3 nicht gefärbt, geben mit wss.-alkoh. Alkalien eine Gelbfärbung, die durch Säuren wieder verschwindet. — Eine direkte Umlagerung der beiden Ester ineinander ließ sich nicht erzielen. — Beim Kochen des B-Esters mit wss. HCl entsteht die Bisnitrophenoxyessigsäure, bezw. ihr Methylester. — Eine teilweise Umwandlung des A-Esters in den B-Ester findet beim Vermischen einer Acetonlsg. des Esters mit Na-Methylat statt; als Nebenprod. tritt hierbei die Bisnitrophenoxyessigsäure auf.

Als abnormes Verkettungsprod. tritt der Bisnitrophenoxymalonsäuredimethylester neben anderen Prodd. bei folgenden Prozessen auf. Die A-Form wird neben *Bis-p-nitrophenoxyacetylentetracarbonsäuretetramethylester* (s. u.) beim Kochen von p-Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester mit Natriumnitrophenoxymalonsäuredimethylester für sich allein oder in Xylollsg. erhalten; der A-Ester allein entsteht bei der Umsetzung beider Verb. in Aceton. — Die Trennung des bei dieser Rk. erwarteten *Dicarbintetracarbonsäuretetramethylesters*, $(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{C} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$, von dem Bisester kann, wie besondere Verss. ergaben, durch fraktionierte Krystallisation aus Lg. (Kp. 70–80°) oder durch fraktionierte Dest. im Vakuum erfolgen. — Zum Nachweis der Dicarbinester eignet sich auch das *Tetraanilid*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO})_2 \text{C} : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, das durch Kochen des Esters mit Anilin gewonnen wird; Prismen und Nadeln aus Oxalsäureäthylester; erweicht bei 264°; schm. bei 270°

unter Zers.; unl. in den üblichen Solvenzien. — Erfolgt die Umsetzung des Na-Salzes mit dem Bromester in Methylalkoh. Lsg., so werden neben dem p-Nitrophenoxymalonsäuredimethylester die beiden Bisester A und B, sowie der *Bisnitrophenoxyessigsäuremethylester* (s. u.) erhalten. — Läßt man auf die Na-Verb. des p-Nitrophenoxymalonsäuredimethylesters Jod in absol. Ä. einwirken, so entstehen neben dem Bisnitrophenoxyessigsäuremethylester die beiden Bisester. — Bei der Umsetzung von p-Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester mit Na-Methylat in Methylalkohol wird neben dem A Ester das n. Substitutionsprod., der *p-Nitrophenoxymethoxymalonsäuredimethylester*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$, gewonnen; Blättchen aus niedrig sd. Lg., F. 65—67°; Kp_{12} . 188°; wl. in Lg., ll. in Eg.

Bis-p-nitrophenoxymalonsäurediäthylester, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_2\text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. *A-Form*. Nadeln oder sechsseitige Tafeln aus A., F. 144°; wl. in Lg., l. in Methylalkohol, A., Bzl., Eg. — *B-Form*. Weiße, schwach gelbstichige Nadeln aus A., F. 119°; Trennungsmittel A.; verhält sich beim Erhitzen unter 20 mm wie die B-Form des Methylesters. — Der A-Ester wird aus Dichlormalonsäureester und p-Nitrophenolnatrium bei 200°, sowie aus Chlorbrom-, bezw. Dibrom- oder Nitrophenoxybrommalonsäureester und p-Nitrophenolnatrium in sd. Xylol erhalten. — Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. der Bisnitrophenoxymalonsäure, bei der Umsetzung von Nitrophenoxybrommalonsäureester mit Nitrophenoxymalonsäureester in Ggw. von Na-Alkoholat, sowie bei der Einw. von Jod auf das Na-Salz des Nitrophenoxymalonsäureesters in absol. Ä. entsteht ein Gemisch von A- u. B-Ester. — Aus Nitrophenoxybrommalonsäureester und Na-Nitrophenoxymalonsäureester in sd. Xylol wird neben dem A-Ester der *Bisnitrophenoxyacetylentetracarbonsäureester* (s. u.) gewonnen.

Die aus ihrem Ester durch wss. KOH dargestellte *Bis-p-nitrophenoxymalonsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_2$, wird aus Ä. durch Lg. in rhomboedrischen Krystallen gefällt; wl. in k. W., Lg., Chlf.; l. in Eg. unter Zers.; ll. in Methylalkohol, A., Ä.; geht beim Erhitzen auf 127—129° unter CO_2 -Abgabe in die *Bis-p-nitrophenoxyessigsäure* über, die auch beim Eindampfen oder Kochen der wss. Lsg. der Malonsäure entsteht. — $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_{10}\text{N}_2$. Weißer voluminöser Nd., färbt sich beim Trocknen gelb, ll. in W. mit gelber Farbe, wl. in Methylalkohol und A., verpufft beim Erhitzen. — Bei der Umsetzung des Na-Salzes mit CH_3J in Bzl. oder Xylol entsteht in geringer Menge der *Bisnitrophenoxyessigsäuredimethylester*, der in etwas größerer Menge aus dem A-Ester der obigen Malonsäure, K-Methylat und CH_3J in Methylalkohol gewonnen wird. — Das Ag-Salz (flockiger, in NH_3 und HNO_3 l. Nd.) gibt mit CH_3J in sd. Bzl. die oben beschriebene A-Form des Bismethylesters. — *Bis-p-nitrophenoxyessigsäure*, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Nadeln aus W., F. 188—189°; wl. in W., Lg., Bzl., l. in Eg., Chlf.; ll. in Methylalkohol, A., Ä., zerfällt bei längerem Erhitzen auf 195—200° unter CO_2 -Abgabe und B. von p-Nitrophenol. — Der *Methylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$, entsteht außer nach den oben erwähnten Methoden aus der S., Methylalkohol und HCl; prismatische Nadeln aus Methylalkohol, F. 146°; wl. in Ä., Lg.; l. in A., Eg., ll. in Chlf. — *Äthylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$, Nadeln aus A., F. 137°; wl. in Ä., Lg., l. in Methylalkohol, Eg., ll. in Chlf.

Bis-p-nitrophenoxyacetylentetracarbonsäuretetramethylester, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{14}\text{N}_2$. Darst. s. o. Blättchen oder flächenreiche, abgestumpfte Pyramiden aus Bzl., F. 203°; wl. in Ä., Lg., l. in Methylalkohol, A., Eg.; ll. in Chlf. — *Tetraäthylester*, $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_{14}\text{N}_2$. B. s. o. Gelbstichige Nadeln aus A., F. 107—109°; ll. in Lg., Ä., l. in Methylalkohol, Eg., Bzl., ll. in Chlf. — Kocht man die aus Acetylentetracarbonsäuretetramethylester und Na-Methylat gewonnene Na-Verb. mit einer methylalkoh. Lsg. von p-Nitrobenzylchlorid, so scheidet sich das p-Dinitrostilben, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, neben NaCl aus. Aus dem Filtrat hiervon wird der *p-Nitrobenzylacetylentetracarbonsäuretetramethylester*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_4\text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2)_2$,

gewonnen; gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 119—120°; unl. in Lg., l. in Bzl., ll. in Chlf., h. Methylalkohol und A. — Die Umsetzung zwischen dem Acetylenester, Nitrobenzylchlorid und 10%ig. Na-Methylat in Bzl. bei 120—130° (im Rohr) führt zu denselben Prodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3150—77. 20/7. [10/6.] Riga. Synth. Lab. d. Polytechnikums.)

SCHMIDT.

O. Wallach, Über sauerstoffhaltige Derivate des Sylvestrens. Sauerstoffhaltige Verb. der Sylvestrenreihe sind bisher noch nicht bekannt gewesen; Vf. hat daher versucht, solche darzustellen, und zwar nach dem von ihm ausgearbeiteten Verf. zum Ersatz von Halogen in halogenierten Terpenverb. durch Hydroxyl (LIEBIGS Ann. 350. 153; C. 1907. I. 162). Schüttelt man (je 10 g) Sylvestrendichlorhydrat mit (500 ccm) heißer 2%ig. KOH 5 Stdn. lang, während welcher Zeit man die Fl. so warm erhält, daß sich das Chlorid nicht wieder fest ausscheiden kann, und destilliert dann mit Wasserdampf, so enthalten die flüchtigen Zersetzungsprodd. neben etwas KW-stoff wesentlich (etwa 70% der Theorie) das Terpeneol, während sich aus der alkal. Fl. mittels Chlf. das Terpin (etwa 25% der Theorie) ausziehen läßt. Letzteres, das *Sylveterpin*, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, durchsichtige Krystalle (aus Essigester), F. 135—136°, $[\alpha]_D = +27,43^\circ$ (in Methylalkohol; $p = 8,12\%$, $t = 15^\circ$), ist in W. u. A. viel löslicher als die Terpene der Dipentenreihe. Das *Sylveterpineol*, $C_{10}H_{17}OH$, Kp. 210—214°, $D^{22}_4 = 0,924$, $n_D^{22} = 1,4822$, riecht intensiv, aber verschieden von den anderen Terpeneolen; beim Schütteln mit konz. HCl liefert es Sylvestrendichlorhydrat, mit 1%iger $KMnO_4$ -Lsg. in der Kälte ein *Glycerin*, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, fast farbloses, dickes Öl, Kp.₁₁. 165°, das bei weiterer Oxydation mit CrO_3 und verd. H_2SO_4 ein aldehydartig riechendes, Silberlsg. stark reduzierendes Öl liefert.

Spaltet man aus Sylvestrennitroschlorid HCl ab und zerlegt das entstehende Oxim durch Kochen mit Oxalsäure, so erhält man ein eigenartig riechendes Keton, $C_{10}H_{14}O$, das *Sylvecarvon*; Semicarbazon, Nadelchen (aus Methylalkohol), F. 175 bis 177°. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 230—32. 5/8. [8/6.*] Göttingen. Univ.-Lab.)

HELLE.

O. Wallach, Über Nopinon (mitbearbeitet von Arnold Blumann). Da vom *Nopinon* außer dem Kp. keine physikalischen Konstanten bekannt sind, und mit Hilfe dieses Ketons sich interessante Synthesen erwarten lassen, so hat Vf. das Studium dieser Verb. aufgenommen. Als Ausgangsmaterial zur Darst. des *Nopinons* findet *Nopinsäure* Verwendung, deren Abscheidung aus den Oxydationslaugen β -pinenhaltigen Terpentinsöls sich dadurch erfolgreich vereinfachen ließ, daß die Schwerlöslichkeit ihres Na-Salzes benutzt wurde. Man verfährt also vorteilhaft so, daß man 300 g der entsprechenden, frisch destillierten Terpentinsölfraction mit einer Auflösung von 700 g $KMnO_4$ und 150 g NaOH in 9 l W. schüttelt, nach beendeter Oxydation (in etwa 20 Min.) nicht angegriffenen KW-stoff abdestilliert, vom Brauneisen abfiltriert und das Filtrat unter Einleiten von CO_2 auf etwa 3 l eindampft; das nach dem Erkalten sich ausscheidende nopinsäure Na wird abgesaugt und umkrystallisiert. Die aus ihm frei gemachte *Nopinsäure* ist optisch-aktiv, $[\alpha]_D = -15,64^\circ$ (in Ä.; $p = 16,1\%$, $t = 17^\circ$), und zwar ist es gleichgültig, ob man amerikanisches oder französisches Terpentinsöl als Ausgangsmaterial benutzt; daraus läßt sich schließen, daß der in Betracht kommende KW-stoff in den beiden verschiedenen drehenden Ölen chemisch und physikalisch derselbe ist. Aus dem nopinsäuren Na kann man schnell und bequem *Nopinon* darstellen, wenn man eine Lsg. von je 10 g von ihm in 100 ccm h. W. mit einer Lsg. von 3 g $KMnO_4$ in 75 ccm W. mischt, dann ein Gemisch aus 2 g konz. H_2SO_4 u. 20 ccm W. hinzufügt u. alsbald nach Beginn der Oxydation Wasserdampf durch die Masse leitet; das unoxydiert

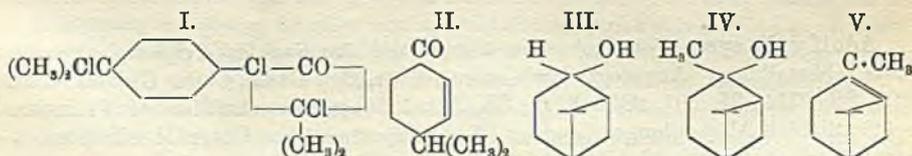
bleibende nopinsäure Salz gibt beim Ansäuern mit H_2SO_4 und abermaliger Dest. weitere Mengen weniger reinen Ketons. Reines *Nopinon* sd. konstant bei 209° und erstarrt im Kältegemisch zu einer etwas oberhalb 0° schm. Krystallmasse; D_{20}^{20} 0,981, $n_D^{20} = 1,4787$, daher Mol.-Refr. 39,87, woraus sich für *Nopinon* (Mol.-Refr. ber. 39,51) ein Refraktionsincrement von 0,4 ergibt. *Nopinon* ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{18} = +18,48^\circ$; die Drehungsintensität nimmt in alkoh. Lsg. sehr zu, $[\alpha]_D = +37,27^\circ$ ($p = 12,36\%$, $t = 18^\circ$), was auf die Entstehung einer Verb. hinzudeuten scheint, während in anderen Lösungsmitteln (Ä., Bzl.) die Drehung geringer ist als in unverdünnem Zustande.

Sättigt man eine alkoh. Lsg. von *Nopinon* mit HCl , so kondensieren sich 2 Mol. des Ketons unter Wasseraustritt, 1 Mol. HCl lagert sich an die dabei entstehende Kohlenstoffdoppelbindung an, und ferner wird der Vierring in beiden vereinigten Molekülen unter HCl -Aufnahme gesprengt; das so entstehende *Trichlorid* (I.), $C_{18}H_{29}OCl_3$, Krystalle (aus A.), swl. in k. Ä., zers. sich bei 148° , gibt schon bei längerem Kochen mit Lösungsmitteln oder bei Digestion mit 1 Mol. Na -Äthylat HCl ab u. geht in ein *Dichlorid*, $C_{18}H_{29}OCl_2$, Nadeln (aus A.), F. $125-126^\circ$, über, das in A. und Ä. viel leichter l. ist, als das *Trichlorid*, durch Aufnahme von HCl aber wieder letzteres liefert. Durch Einw. von HBr auf *Nopinon* lassen sich den Chloriden analoge Bromverb. darstellen.

Kocht man *Nopinon* längere Zeit mit verd. H_2SO_4 , so entsteht neben reichlichen Mengen mit Wasserdampf nicht flüchtiger Prodd. Δ^2 -*Isopropylhexenon* (II.); Semicarbazon, F. $183-184^\circ$; H_2S -Verb., F. 119° .

Wird *Nopinon* in feuchter äther. Lsg. mittels Na reduziert, so erhält man neben dem *Pinakon des Nopinons*, $C_{18}H_{30}O_2$, Krystalle (aus Ä.), F. $106-107^\circ$, K_{P11} . $195-200^\circ$, einen leicht, aber nicht völlig erstarrenden Alkohol, $C_9H_{16}O$ (III), der sich durch Absaugen in einen festen und einen flüssigen Anteil zerlegen läßt. α -*Nopinol* (fest), weiße, leicht sublimierende, campherähnlich riechende Nadeln (aus Methylalkohol), F. 102° , Kp. $204-205^\circ$; $[\alpha]_D = -5,32^\circ$ (in Ä.; $p = 12,53\%$, $t = 18^\circ$). *Phenylurethan*, F. $131-132^\circ$. β -*Nopinol* (flüssig), dickflüssige M., die sich beim Prüfen mit Semicarbazid und bei Einw. von HCl als frei von *Nopinon* erwies; $[\alpha]_D = -15,03^\circ$ (in Ä.; $p = 13,15\%$, $t = 17^\circ$). *Phenylurethan*, F. $95-96^\circ$. Das feste Isomere bleibt bei mehrwöchiger Berührung mit verd. H_2SO_4 ganz unverändert, gegen $ZnCl_2$ ist es viel beständiger als β -*Nopinol*, aus dem beim Erwärmen mit diesem Reagens in wenig guter Ausbeute *Nopinonen*, C_9H_{14} , Kp. etwa 157 bis 160° , entsteht.

Nopinon liefert beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid das tertiäre *Homopinol*, $C_{10}H_{17}\cdot OH$ (*Methyl-1-nopinol*, *Pinenhydrat*) (IV.), verfilzte Nadeln (aus verd. Holzgeist), F. $58-59^\circ$, Kp. $204-205^\circ$, das campherähnlichen Geruch besitzt, sehr leicht flüchtig u. gegen $KMnO_4$ ganz beständig ist; $[\alpha]_D = -4,99^\circ$ (in Ä.; $p = 17,85\%$, $t = 18^\circ$). Da es auch als *Pinenhydrat* betrachtet werden kann, so sind die bei der Abspaltung von H_2O aus ihm entstehenden Prodd. von besonderem Interesse; es können sich dabei α - (gewöhnliches), β - (*Nopinene*) oder γ -*Pinene* (V.) bilden,



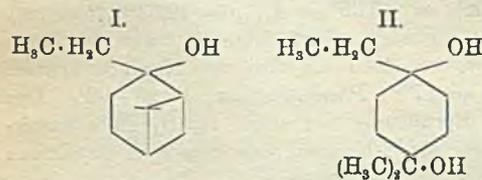
welch' letzteres sich voraussichtlich unter Sprengung des Vierringes sehr leicht umlagern wird. Beim Schütteln mit k. 5% ig. H_2SO_4 findet aber keine H_2O -Abspaltung, sondern B. von *cis-Terpinhydrat*, F. 117° , statt; ebenso wirkt k. wss. Oxal-

und kalte Ameisensäurelösung. Erwärmt man dagegen Pinenhydrat mit etwa der doppelten Menge 85%_{ig}. Ameisensäure, so bildet sich ein Gemisch von KW-stoffen, in dem *Terpinen* und *Terpinolen* sicher nachgewiesen wurden; wahrscheinlich ist aber auch *Dipenten* darin enthalten. Offenbar bildet sich auch hierbei zunächst Terpin, das dann die bekannten Abwandlungen erleidet. Die Verss. mit trocknen, H₂O-bspaltenden Mitteln, wie ZnCl₂, KHSO₄ und Natronkalk haben bisher nicht zu bestimmten Ergebnissen geführt.

Sättigt man eine Eisessiglg. von Homonopinol unter Abkühlen mit HCl und läßt einige Tage stehen, so erhält man *Dipentendichlorhydrat*. Bei Einw. von PCl₅ auf Homonopinol (in petroläther. Lsg.) wird die OH-Gruppe dieses A. durch Cl ersetzt; die entstehende, selbst im Vakuum nicht ganz unzersetzt destillierende (Kp₁₃. 95—105°) *Verb.* C₁₀H₁₇Cl, die mit Recht als *Pinenmonochlorhydrat* zu bezeichnen ist, ist aber nicht identisch mit dem für gewöhnlich so genannten, durch Anlagerung von 1 Mol. HCl an trocknes Pinen erhältlichem Chlorhydrat. Sättigt man das Prod. der Einw. von PCl₅ auf Homonopinol in Eisessiglg. mit HCl, so bildet sich reichlich *Dipentendihydrochlorid*; bei Einw. von Amylnitrit u. HNO₃ auf Homonopinylchlorid scheidet sich ein wl., chlorhaltiges *Nitrosat* ab. Der bei Umsetzung des Chlorids mit Anilin entstehende, zunächst zwischen 179° und 190° sd. KW-stoff ist reich an *Dipenten*. Homonopinylchlorid scheint danach ziemlich unbeständig zu sein und nicht nur zur HCl-Abspaltung, sondern auch zur Auflösung des Vierringes zu neigen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 232—50. 5/8. [8/6.*] Göttingen. Univ.-Lab.)

HELLE.

O. Wallach, *Über die Synthese höherer Homologer des Terpins und höherer homologer Terpene*. Wie Methylpinol (s. vorstehendes Ref.), so spaltet auch das durch Umsetzung von Nopinon mit Äthylmagnesiumjodid entstehende *Äthylpinol*, C₁₁H₂₀O (I), Krystalle, F. 43—45°, Kp. 219—223°, beim Erwärmen mit Ameisensäure W. ab, dabei *homologe Terpene*, die jedoch noch nicht näher untersucht sind, liefernd. — Wird Äthylpinol längere Zeit mit 5%_{ig}.



(aus Essigester), F. 75—76° (nach vorherigem Erweichen), über. Der Vf. setzt die Verss. zur Gewinnung homologer Terpene fort. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 250—52. 5/8. [8/6.*] Göttingen. Univ.-Lab.)

HELLE.

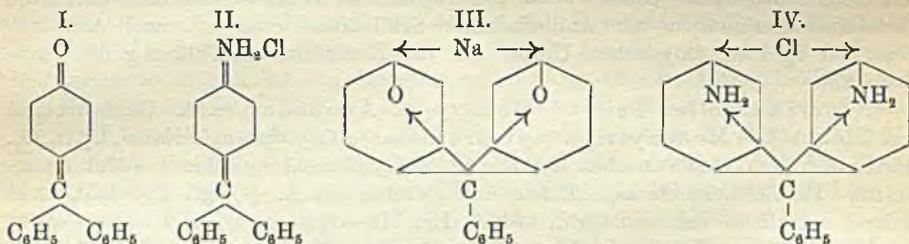
L. F. Kebler, *Synthetischer Campher*. Vf. bespricht amerikanische Patente, welche die Darst. von synthetischem Campher betreffen. (Amer. Journ. Pharm. 79. 349—56. Aug. Washington. Drug Lab.)

HAHN.

Adolf v. Baeyer, *Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols*. (Erste Abhandlung.) Angeregt durch seine früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1189. 3013; 36. 2774; 37. 597. 2848. 3191; 38. 569. 1156) gemeinschaftlich mit VILLIGER veröffentlichten Abhandlungen beginnt Vf. eine systematische Unters. der Triphenylcarbinolderivate in der Absicht, eine Grundlage für den Ausbau der wissenschaftlichen Farbstoffchemie zu gewinnen. Es werden zunächst diejenigen Derivate des Triphenylcarbinols und des Diphenylphthalids besprochen, welche in jedem Benzolkern nur eine Oxy- oder eine Aminogruppe enthalten, und welche als singuläre

Abkömmlinge bezeichnet werden. Als binäre und ternäre werden dann solche benannt, welche zwei oder drei Substituenten in einem Benzolkern enthalten.

Theoretischer Teil. Vf. hat früher gezeigt, daß das *p*-Aminotriphenylcarbinol zwar ein Farbsalz liefert, daß dieses aber nur orange gefärbt ist und nicht zu den eigentlichen Anilinfarben gerechnet werden kann. Ebenso zeigte sich, daß das durch Wasserabspaltung aus dem *p*-Oxytriphenylcarbinol entstehende Diphenylchinomethan von BISTRZYCKI u. HERBST (später vom Vf. als Fuchson bezeichnet) dieselbe orange Färbung besitzt. Im Widerspruch hierzu stand die Angabe von v. PECHMANN, daß *p*-Oxydiphenylphthalid sich in Alkali mit violetter Farbe löst. Um diese Tatsache zu erklären, hat Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 569; C. 1905. I. 821) versucht, eine Theorie aufzustellen, doch hat sich jetzt gezeigt, daß die Angabe von v. PECHMANN unrichtig ist, und die violette Färbung der alkal. Lsg. von einem Gehalt an Phenolphthalein herrührt. Oxydiphenylphthalid löst sich farblos in Alkalien. Beim Kochen der Sodalsg. tritt Gelbfärbung ein, die offenbar der B. einer Fuchsoncarbonsäure zuzuschreiben ist, da sie auf Zusatz von Alkali wieder verschwindet. Auch Oxyditolylphthalid löst sich farblos in Alkalien. Abgesehen von den Säuresalzen der phenolartigen Derivate gibt es also von gefärbten Verbb. der Monoxy- und Monoaminotriphenylcarbinole nur zwei, das Fuchson (I.) und das Fuchsoniumchlorid (II.). Wird auch ein zweiter u. dritter Benzolkern substi-



tuiert, so komplizieren sich die Verhältnisse. Aus der Betrachtung dieser Verbb. ergeben sich folgende Resultate: Die Lactongruppe in den Phthalainen ist ganz ohne Einfluß auf die Färbung. Es kommen daher in bezug auf die Farberscheinungen nur die Oxy- u. Aminoderivate des Triphenylcarbinols in Betracht. Diese zeigen folgende Eigenschaften: 1. Alle Carbinole sind farblos. Färbung tritt nur infolge einer im Molekül stattfindenden Wasserabspaltung ein. — 2. Von den Monosubstitutionsprodd. sind nur die *p*-ständigen imstauden, W. abzuspalten. Aus dem *p*-Oxytriphenylcarbinol entsteht so das orangefarbene Fuchson (I.), aus dem Chlorhydrat des *p*-Aminotriphenylcarbinols das ebenso gefärbte Fuchsoniumchlorid (II.). — 3. Die singulären Disubstitutionsprodd. verhalten sich in der Sauerstoff- u. der Stickstoffreihe verschieden. — 3a. Von den Sauerstoffverbb. verlieren nur diejenigen 1 Mol. W., welche mindestens eine Oxygruppe in der *p*-Stellung enthalten. Es entstehen dabei *p*-, *o*- oder *m*-Oxyfuchson, welche dem Fuchson vollständig gleichen. In Alkalien sind alle drei mit intensiver Farbe l., u. zwar violett, blaurot u. blutrot, von diesen ist aber nur die violette der *p,p'*-Form beständig. Ebenso zeigt auch nur die alkal. Lsg. der *p,p'*-Form ein charakteristisches Spektrum — das Benzaurinspektrum. — 3b. Die sauren Salze der singulären Diaminotriphenylcarbinole stimmen darin mit den alkal. Lsgg. der Oxyfuchson überein, daß nur die *p,p'*-Form (DOEBNERS Violett) ein charakteristisches Spektrum gibt, das mit dem Benzaurinspektrum identisch ist. Die *p,m'*-Verb. verhält sich wie die mono-*p*-Aminoverb., und in der *p,o'*-Verb. ist die tinktorielle Wirkung der *p*-Aminogruppe sogar abgeschwächt. Die Verbb. ohne *p*-Aminogruppe geben in saurer Lsg. nicht die geringste Färbung. — 4. Von den singulären Trisubstitutionsprodd. der Sauer-

stoffreihe ist nur das Aurin bekannt, das in alkal. Lsg. ein dem Benzaurin ähnliches Spektrum zeigt. Dem Aurin entspricht in der Stickstoffreihe das p-Fuchsin, dessen Lsg. dasselbe Spektrum besitzt. Bedingung für die B. eines farbigen Salzes ist die Anwesenheit von zwei p-Aminogruppen. Alle anderen Triaminoverbb. lösen sich in SS. farblos oder orangegeb. — 5. Das Gesamtergebnis ist also, daß mindestens zwei Oxy- oder Aminogruppen in der Parastellung stehen müssen, wenn das charakteristische Spektrum mit einem scharf begrenzten schmalen Band entstehen soll.

Anknüpfend an die letztgenannte Bedingung entwickelt Vf. folgende Erklärung der Färbung der Anilin- und Aurinfarben: Es ist gleichgültig, welcher der beiden p-amidierten Benzolkerne in die chinoide Form übergeht, und es kann auch die chinoide Struktur von dem einen Kern zum anderen übergehen, ohne daß die Natur der Substanz sich ändert. Denkbar ist daher, daß eine fortwährende Oszillation stattfindet, welche Veranlassung zu rhythmischen Ätherschwingungen geben kann. Dasselbe gilt für das Nu-Salz des Benzaurins. Besonders leicht erklärlich wird diese Annahme, wenn man für die Methylenchinone auf die alte, noch keineswegs als unrichtig nachgewiesene Chinonformel von GRAEBE zurückgreift. Hieraus ergeben sich für das Benzaurinnatrium und DOEBNERS Violett die Formeln III. und IV., in denen die langen Pfeile die hin- u. herpendelnde Valenz des Zentralkohlenstoffs bedeuten. Diese Vorstellung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die Basizitätserscheinungen der Anilinfarben. Schließlich weist Vf. noch auf den Wert der spektralanalytischen Unters. für die Konstitutionsaufklärung der Farbstoffe hin.

Experimenteller Teil. I. Monoxy- u. Aminoderivate. (Mitbearbeitet von Diehl.) Die Monoxytriphenylcarbinole. *o*-Oxytriphenylcarbinol, $C_{19}H_{16}O_2$. Darst. nach der GRIGNARD'schen Methode aus Salicylsäuremethyläther u. 4 Mol. Brombenzol. Farblose, rechteckige Tafeln und Prismen aus Ä. + Lg., F. 140,5°, ll. in Ä. und A., zll. in Bzl. und Chlf., swl. in Lg. In Alkalien farblos l. Die Lsg. in Eg. gibt mit konz. H_2SO_4 kirschrote Färbung, die mit W. verschwindet. Na-Salz, wl., krystallinisch. — *o*-Anisyldiphenylcarbinol, $C_{20}H_{18}O_2$. Nach der GRIGNARD'schen Methode aus Methylsalicylsäuremethylester und Brombenzol. Farblose, rhombische Tafeln aus A., F. 128—129°. Gibt mit Eg. + H_2SO_4 kirschrote, mit Eg. in der Hitze gelbe Färbung. — *o*-Anisyldiphenylcarbinolchlorid, $C_{20}H_{17}OCl$. Aus dem Carbinol in Ä. mit trockenem HCl. Weiße Nadelchen, F. 126° unter Zers. Unbeständig an der Luft unter Rückbildung des Carbinols. — *o*-Anisyldiphenylcarbinolanilid, $C_{26}H_{22}ON$ (?). Aus dem Carbinolchlorid und Anilin in Ä. Würfelartige Krystalle, F. 151°. Färbt sich nicht beim Erhitzen. — *o*-Oxytriphenylmethan, $C_{19}H_{16}O$. Aus dem *o*-Oxytriphenylcarbinol durch Reduktion mit Zinkstaub in sd. Eg. Farblose Spieße aus Bzl. + Lg., F. 124°. Alkoholhaltige Nadeln aus A., F. 76°. — *o*-Anisyldiphenylmethan, $C_{20}H_{18}O$. Aus *o*-Anisyldiphenylcarbinol durch 3—4-stündiges Erhitzen mit Eg. u. Zinkstaub. Farblose, flächenreiche Rhomboeder aus Bzl., F. 114°. — *9*-Phenylcanthen, $C_{19}H_{14}O$ (ÜLLMANN, ENGI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2372; C. 1904. II. 344). Aus *o*-Oxytriphenylcarbinol durch Dest. im Vakuum. — *m*-Oxytriphenylcarbinol, $C_{19}H_{16}O_2$. Darst. analog der *o*-Oxyverb. Kurze Säulchen aus Bzl. + Lg., F. 147—148°, l. in Eg. + H_2SO_4 mit braunroter Farbe, die schnell verchwindet. — *m*-Anisyldiphenylcarbinol, $C_{20}H_{18}O_2$. Aus Methyl *m*-oxybenzoesäuremethylester wie oben. Große, anscheinend reguläre Krystalle aus Ä., F. 88°. — *m*-Oxytriphenylmethan, $C_{19}H_{16}O$. Aus dem Carbinol durch Reduktion mit Eg. und Zinkstaub. Farblose Prismen aus Lg., F. 106°.

Die Oxydiphenylphthalide. *p*-Oxyphenylphthalid, $C_{20}H_{16}O_3$ (v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 1613). Ein phenolphthaleinfreies, in Alkali farblos l. Prod., entsteht, wenn man *o*-Benzoylbenzoesäure mit dem gleichen Gewicht Phenol

zusammenschmilzt u. unter Kühlung tropfenweise mit konz. H_2SO_4 versetzt. Prismen aus h. Eg. + W., F. 167°. Farblos l. in konz. Alkali, mit gelber Farbe in verd. Alkali, Soda etc. — *1,4-o-Oxyphenyltolylphthalid* (*Benzol-p-kresolphthalein*), $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Aus einem Gemisch von gleichen Teilen p-Kresol und o-Benzoylbenzoesäure beim Zutropfen von H_2SO_4 unter Kühlung. Farblose, unregelmäßige Prismen aus h. Eg. + W., F. 226°, swl. in W. und k. Sodalg. Farblos l. in Alkali, grün in konz. H_2SO_4 . Das Na-Salz ist wl. in Natronlauge.

Die Monoaminotriphenylcarbinole. *m-Dimethylaminotriphenylcarbinol*, $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NO}$. Entsteht aus *m-Dimethylaminobenzoessäuremethylester* mit 1,5 Mol. Bromphenylmagnesium. Farblose, nahezu quadratische Tafeln aus Ä. oder Eg., F. 110°. Farblos l. in konz. H_2SO_4 , schwach gelb in rauchender HCl. — $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NO}$, HCl. Farblose Blättchen aus W., F. 181° unter Braunfärbung. — *m-Dimethylaminotriphenylcarbinolchlorid*. Das Chlorhydrat, $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{NCl}$, HCl, entsteht beim Einleiten von trockenem HCl in die äth. Lsg. des Carbinols, F. 154°. Wandelt sich an feuchter Luft in das Chlorhydrat des Carbinols um. Liefert kein Fuchsoniumchlorid. — *m-Dimethylaminotriphenylcarbinolmethyläther*, $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{ON}$. Aus der methylalkoh. Lsg. des Dichlorids mit der berechneten Menge Natriummethylat. Rhombische Tafeln und Prismen aus Lg., F. 81°.

II. Die singulären Dioxy- und Diaminoderivate. (Mitbearbeitet von v. Benthem und Diehl.) *p,o'-Dioxybenzophenon* wurde nach der Vorschrift von MICHAEL (Amer. Chem. Journ. 5. 83) dargestellt. Krystalle aus Eg. u. W., F. 150 bis 151°. — *p,o'-Dioxytriphenylcarbinol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Aus 12 g Brombenzol und 1,2 g Magnesium in 36 g Ä. mit 3 g Dioxybenzophenon in 15 g Ä. Unregelmäßige, farblose Prismen aus Ä. + Chlf., F. 143° unter Wasserabspaltung und Orangefärbung. Farblos l. in Alkali, blutrot in konz. H_2SO_4 . — *o-Oxyfuchson*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus *p,o'-Dioxytriphenylcarbinol* durch Erhitzen für sich auf 150° oder besser in sd. Anisol. Orangefarbige, flächenreiche Prismen, F. 204–205°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, l. in Alkali mit blauerer Farbe, die bald unter Rückbildung des Carbinols verschwindet, l. in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe. — *p,m'-Dioxybenzophenon* (GATTERMANN, RÜDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2295), F. 205–206° (der F. des *p,m'-Diaminbenzophenons* wurde zu 131–132° gefunden). — *p,m'-Dioxytriphenylcarbinol*. Aus 25 g Brombenzol u. 2,5 g Magnesium in 75 g Ä. mit 5 g *p,m'-Dioxybenzophenon* in 100 g h. Anisol. Chlf.-haltige, weiße Krystalle aus Ä. + Chlf., F. 155–160°. Farblos l. in Alkalien, orangerot in konz. H_2SO_4 . — *m-Oxyfuchson*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus *p,m'-Dioxytriphenylcarbinol* durch Erhitzen auf 150°. Orangefarbige Prismen aus Aceton, F. 183°. Chlf.-haltige Krystalle aus Chlf., F. 105–110° unter Schäumen, l. in Alkali mit blutroter, bald verschwindender Farbe, orangerot l. in konz. H_2SO_4 . — *o,o'-Dianisylphenylcarbinol*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Aus o-Jodanisol u. Benzoesäuremethylester nach der GRIGNARDSchen Methode. Rhombische Tafeln aus Lg., F. 115°. Färbt sich mit Eg. + H_2SO_4 braunviolett, mit Eg. beim Erwärmen gelb. — *o,o'-Dianisylphenylmethan*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Aus dem Carbinol durch Reduktion mit Zinkstaub und Eg. Farblose, verwachsene Prismen aus A., F. 106°. Riecht guajacolartig. — *m,m'-Dioxytriphenylcarbinol*, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Aus *m,m'-Dioxybenzophenon* (GATTERMANN, RÜDT, l. c., F. 170°) mit Bromphenylmagnesium analog der *p,o'*-Verb. Bildet mit allen verwendbaren Lösungsmitteln Krystallverb. (z. B. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8$ + $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), die unter 100° schm., l. in konz. H_2SO_4 mit bordeauxroter Farbe. Liefert kein Fuchson. — *m,m'-Dianisylphenylcarbinol*, $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_8$. Aus m-Jodanisol und Benzoesäuremethylester nach der GRIGNARDSchen Methode. Verwachsene, rhombische Blättchen aus Methylalkohol, F. 82–83°, l. in Eg. + H_2SO_4 mit bordeauxroter Farbe.

Die singulären Dioxydiphenylphthalide. *m,m'-Dioxyditolylphthalid* wurde nach LIMPRICHT (LIEBIGS Ann. 299. 287) dargestellt, dessen Angaben sich

aber nur teilweise bestätigt haben. — *Dinitroditylolphthalid*. Durch Nitrierung von Ditylolphthalid unter -10° . Krusten aus A. F. 157—158°. Acetonhaltige Krystalle aus Aceton. F. unter 100° . — *Diaminoditylolphthalid*. Durch Reduktion in Eg. Prismen aus Aceton. F. 197° . Zur Darst. des reinen Dioxykörpers wurde aus 10 g Diaminoditylolphthalid, 200 g absol. A., 60 g konz. H_2SO_4 und 60 g Amylnitrit zunächst das *Diazoniumsulfat* isoliert. Weißes, beim Erhitzen verpuffendes Krystallpulver bei Zusatz von Ä. Erwärmt man dieses in 100 Tln. W. auf 60° , so erhält man, nach Reinigung mit $SnCl_4$ u. HCl, reines *m,m'-Dioxyditylolphthalid*, $C_{22}H_{18}O_4$. Farblose Prismen aus Eg. + W. F. 206° . Bildet mit Chlf., Bzl. u. a. Krystallverb. Farblos l. in Alkali.

Die singulären Diaminotriphenylcarbinole. *Dimethyl-m-aminobenzophenonjodmethylat*, $C_{16}H_{13}NOJ$. Aus m-Aminobenzophenon mit Dimethylsulfat und NaOH beim Versetzen der h., alkal. Lsg. mit Jodkalium. Nadeln aus A. Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 205° *Dimethyl-m-aminobenzophenon*, $C_{15}H_{15}ON$. Hellgelbliche Tafeln aus A. F. 47° . — *Dimethyl-m-aminobenzhydrol*, $C_{15}H_{17}NO$. Aus dem Benzophenon in verd. A. durch Reduktion mit Natriumamalgam. Farblose Nadeln aus A. F. 102° ; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe, in anderen SS. farblos. — *Dimethyl-p-aminobenzophenon*. Durch Methylierung von p-Aminobenzophenon mit Dimethylsulfat. — *Tetramethyl-m,p-diaminobenzophenon*, $C_{17}H_{20}N_2O$. Aus dem Bromhydrat des Di-m,p-aminobenzophenons durch längeres Erhitzen mit Methylalkohol auf 145° und dann mit NH_3 auf 180° . Bräunlichgelbe Krystalle aus A. oder Ä. F. 77— $78,5^{\circ}$. — Chlorhydrat. Farblose Nadeln aus absol. A. F. 278 bis 280° . Wird von W. hydrolysiert. — $C_{17}H_{20}N_2O, H_2PtCl_6 + H_2O$. Dunkelgoldgelbe Tafeln. Färbt sich bei 100° dunkel, zers. sich bei 200° . — *Tetramethyl-m,p-diaminobenzhydrol*, $C_{17}H_{22}N_2O$. Durch Reduktion des Ketons mit Natriumamalgam. Farblose Nadeln aus A. F. $100-101^{\circ}$; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, in h. Eg. mit gelbgrüner Farbe, in anderen SS. farblos. — *Tetramethyl-o,o'-diaminobenzophenon*. F. 122° . — *m,m'-Dinitrodiphenylmethan*. 100 g Nitrobenzylalkohol, 300 g Nitrobenzol und 2 kg konz. H_2SO_4 werden 2 Stdn. auf $130-140^{\circ}$ erhitzt. Das Prod. wird durch Ausschütteln mit k. Aceton gereinigt. Silberglänzende Blätter aus Eg. F. 180° . Oxydiert man 50 g dieser Verb. durch Erhitzen mit 500 g Eg. und einer konz., wss. Lsg. von 100 g Chromsäure, so erhält man *m,m'-Dinitrobenzophenon*. Farblose Tafeln aus Eg. F. 160° . Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und HCl in Eg. *m,m'-Diaminobenzophenon*. Hellgelbe Nadeln aus A., die beim Erhitzen erst aufschäumen und dann bei 173° schm. Liefert mit Dimethylsulfat und NaOH *Tetramethyl-m,m'-diaminobenzophenon*, $C_{17}H_{20}ON_2$. Gelbe Prismen aus verd. A. F. $59-60^{\circ}$. Farblos l. in SS.; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Tetramethyl-m,m'-diaminobenzhydrol*, $C_{17}H_{22}ON_2$. Aus dem Benzophenon durch Reduktion mit Natriumamalgam in A. Flächenreiche Prismen aus Ä. F. $72-73^{\circ}$; farblos l. in SS. — *Dimethyl-p-aminobenzoessäuremethylester*. p-Aminobenzoessäure wird wiederholt mit Dimethylsulfat und NaOH methyliert und dann mit HCl verestert.

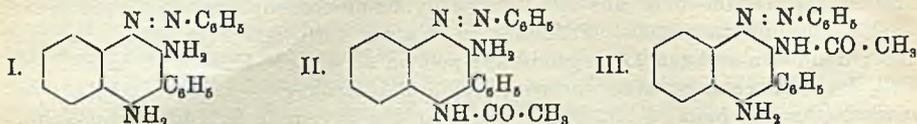
Tetramethyldi-p,o'-aminotriphenylcarbinol, $C_{33}H_{26}ON_2$. Aus Dimethyl-p-aminobenzophenon in Bzl. mit 2 Mol. o-Dimethylaminophenylmagnesiumjodid (vgl. BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2760) beim Kochen. Farblose, flächenreiche Krystalle aus A. F. $169,5-170^{\circ}$; ll. in Bzl.; zll. in A. u. Ä. Die farblose Lsg. in Eg. wird beim Erhitzen erst dunkelgrün, dann gelb. — *Tetramethyl-p,o'-diaminotriphenylcarbinolchlorid*. Das Chlorhydrat, $C_{33}H_{27}N_2Cl_3$, entsteht beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. des Carbinols. Gelbliche Nadeln, die sich bei 140° dunkel färben u. bei 227° zersetzen. Zerfließlich, ll. in W. Gibt mit $SnCl_4$ ein rotes Doppelsalz. — *Tetramethyl-p,m'-diaminotriphenylcarbinol*, $C_{33}H_{26}N_2O$. Aus Tetramethyl-p,m'-diaminobenzophenon in Ä. mit Phenylmagnesiumbromid. Farblose, schiefwinklige Prismen aus Bzl. + A. F. 140° ; ll. in Bzl., wl. in A., swl. in Ä. — *Tetramethyl-p,m'-di-*

aminotriphenylmethan, $C_{25}H_{26}N_2$. Aus dem Carbinol in salzsaurer Lsg. Durch Reduktion mit Zinkstaub und etwas HJ. Unregelmäßige Krystalle aus A. F. 83 bis 84°; swl. in k. A.; zwl. in h. A. und Ä. — Tetramethyl-*o,o'*-diaminotriphenylcarbinol, $C_{28}H_{28}ON_2$. Wird aus Benzoesäureester und *o*-Joddimethylanilin mit aktiviertem Magnesium- oder aus *o,o'*-Tetramethyldiaminobenzophenon mit Brombenzol und Magnesium dargestellt. Farblose, zu Warzen vereinigte Prismen aus Lg. F. 105°; ll. in den meisten Lösungsmitteln; zwl. in Ä. u. Lg. Farblos ll. in SS. Mit PCl_5 in Chlf. entsteht eine vorübergehende Blaufärbung. — Tetramethyl-*o,m'*-diaminotriphenylcarbinol, $C_{29}H_{28}ON_2$. Aus *o*-Joddimethylanilin u. Dimethyl-*m*-aminobenzophenon. Farblose, rechtwinklige Tafeln aus Bzl. F. 183—184°; zll. in Bzl.; wl. in A. und Ä. Die farblose Lsg. in Eg. wird beim Erhitzen gelbgrün. — Tetramethyl-*m,m'*-diaminotriphenylcarbinol, $C_{29}H_{28}ON_2$. Aus *m,m'*-Tetramethyldiaminobenzophenon mit 2 Mol. Brombenzolzinn. Krystallkrusten aus Ä. F. 128—129°. Gelb l. in SS. $SnCl_4$ gibt Gelbfärbung.

III. Die singulären Triaminotriphenylcarbinole (mitbearbeitet von v. Benthelm). Hexamethyl-*p,p',m''*-triaminotriphenylcarbinol. Aus dem entsprechenden Triphenylmethan in sehr verd., salzsaurer Lsg. durch Oxydation mit Bleisuperoxyd. Ließ sich nicht ganz rein erhalten. Farblos l. in k. A., blau beim Kochen, blaugrün in Eg., farblos in k., blaugrün in h., verd. Salzsäure. — Hexamethyl-*p,p',m''*-triaminotriphenylmethan, $C_{25}H_{31}N_3$. Aus Tetramethyldi-*m,p*-aminobenzhydrol mit 2 Tln. Dimethylanilin und 0,5 Tln. Chlorzink auf dem Wasserbade. Farblose Prismen aus Bzl. + A. F. 153—154°. Färbt sich an der Luft grün; wl. in A. und Ä. — Hexamethyl-*p,o',o''*-triaminotriphenylcarbinol, $C_{26}H_{31}ON_3$. Aus Dimethyl-*p*-aminobenzoesäuremethylester u. 3 Mol. *o*-Joddimethylanilin mit Magnesium. Farblose Krystalle von rhombischem Typus. F. 172—173°; ll. in Bzl.; zwl. in A. und Ä. — Hexamethyl-*p,o',m''*-triaminotriphenylcarbinol, $C_{26}H_{31}ON_3$. Aus Tetramethyldi-*m,m*-aminobenzophenon und *o*-Joddimethylanilin mit Magnesium. Schiefwinklige Tafeln von rhombischem Typus aus A. F. 148—150°. Etwas leichter l. in A. und Ä. als die *o,m,m*-Verb. — Hexamethyl-*o,o',o''*-triaminotriphenylcarbinol, $C_{26}H_{31}ON_3$. Aus *o,o',o''*-Tetramethyldiaminobenzophenon, *o*-Joddimethylanilin und Magnesium, oder aus *o*-Joddimethylanilin und Dimethylanthranilsäureester mit Magnesium oder auch analog aus *o*-Joddimethylanilin und Orthokohlensäureester. Prismen oder Tafeln aus Lg.; ll. in allen Lösungsmitteln. F. 107—108°. Farblos l. in allen SS. — Hexamethyl-*o,o',m''*-triaminotriphenylcarbinol, $C_{26}H_{31}ON_3$. Aus *o*-Joddimethylanilin u. Dimethyl-*m*-aminobenzoesäuremethylester. Farblose, schiefwinklige Tafeln aus A. F. 151—152°. Etwas leichter l. in A. und Ä. als die *o,o,p*-Verb. — Hexamethyl-*o,m,m''*-triaminotriphenylcarbinol, $C_{26}H_{31}ON_3$. Aus Tetramethyldi-*m,m*-aminobenzophenon und 2 Tln. *o*-Joddimethylanilin. Rechtwinklige Prismen aus Bzl. + A. F. 207—208°; wl. in Ä.; swl. in A. (LIEBIGS Ann. 354. 152—204. 24/6. [23/3.] München Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

Norman Lees und Jocelyn Field Thorpe, *Einige Derivate von 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamin*. Die β -Aminogruppe des 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamins (ATKINSON, THORPE, Journ. Chem. Soc. London 89. 1906; C. 1907. I. 728) ist stärker basisch als die α -ständige und reagiert daher bei der Salzbildung, Diazotierung u. Acetylierung vor dieser. β -Derivate können daher aus der Base selbst, α -Derivate aus deren Monoacetylverb. hergestellt werden. Der Beweis für die β -Stellung der Acetylgruppe in der Monoacetylverb. stützt sich auf die Verschiedenheit der beiden Acetylverbb., die durch Acetylierung der Azoverb. aus 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamin und Diazobenzolsalzen oder durch Einw. von Diazobenzolsalz auf Monoacetyl-2-phenyl-1,3-naphthylendiamin erhalten werden. 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamin gibt nun selbst mit Diazoniumsalz die Azoverb. (I.), deren Aminogruppe in

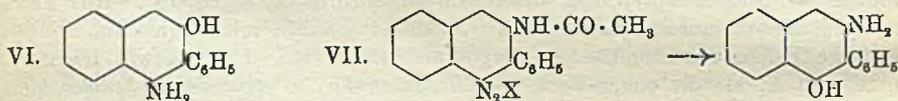
4 Stellung zur Azogruppe mit starken Mineralsäuren Salze bildet; da aber beim Acetylieren diese Fähigkeit verloren geht, so muß die Acetylgruppe in 4 stehen (II.). Die Azoverb. des Monoacetylderivats bildet aber derartige Salze, so daß ihr die Konstitution (III.) zukommt. Daß auch die Diazotierung in der β -NH₂-Gruppe



erfolgt, geht daraus hervor, daß die aus der Diazoverb. und β -Naphthol (IV.) gewonnene Azoverb. verschieden ist von der, die man durch Hydrolyse des Acetylderivats der Azoverbindung aus dem diazotierten Monoacetylnaphthylendiamin und β -Naphthol (V.) erhält. In diesen Azoverbb. hat die Phenylgruppe keinen merk-



lichen Einfluß auf die Farbe, sie vermindert aber deren basischen Eigenschaften so stark, daß die Salze durch W. gespalten werden. Schließlich bildet die β -NH₂-Gruppe zuerst Salz; denn wie man beim Erhitzen des Dichlorhydrats des 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamins das entsprechende zweiwertige Naphthol erhält, so liefert das Monochlorhydrat ein Aminonaphthol (VI.), welches wieder verschieden ist von dem durch Diazotieren und Verkohlen der Diazoverb. aus dem Monoacetylderivat (VII.) dargestellten. Die Methylierung des 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamins mit



Methylsulfat führt zur tertiären Base, welche in drei Formen existiert, von denen zwei physikalisch isomer sind, während die Beziehungen der dritten, β -Form, zu der dimorphen α -Form noch nicht aufgeklärt sind. Aus allen drei Formen entsteht bei fortgesetzter Methylierung die Tetramethylverb. Mit Diazoniumsalzen reagiert die Dimethylverb. nur langsam und unvollständig, die Tetramethylverb. gar nicht, obwohl eine p-Stelle frei ist (vgl. MORGAN, MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. London 91. 360; C. 1907. I. 1403).

Experimentelles. Die früher beschriebene Darst. des 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamins wird dahin modifiziert, daß das zur Kondensation erforderliche Na nicht in A. gelöst, sondern unter Xylol fein verteilt wird. Gegen HNO₂ verhält sich das Diamin wie Phenylendiamin; in verd. HCl-Lsg. entsteht ein brauner, dem Bismarckbraun ähnlicher Farbstoff, in Ggw. eines großen Überschusses von konz. HCl wird aber genau 1 Mol. HNO₂ aufgenommen, wobei die Lsg. völlig klar bleibt. Bei längerem Stehen in der Kälte scheidet sich eine kleine Menge des explosiven Diazoniumsalzes krystallinisch ab. Mit Aminen konnten keine Azoverb. erhalten werden. Läßt man aber die stark saure Lsg. des Diazoniumsalzes in eine Lsg. von β -Naphthol, die einen großen Überschub an Alkali enthält, einfließen, so entsteht 1-Amino-2-phenyl-3-hydroxynaphthalen, C₂₂H₁₉ON₂ = H₂N·C₁₀H₆(C₆H₅)·N₂·C₁₀H₆·OH, als rötlicher Nd., mkr., tiefrote Nadeln aus Bzl., F. 270°, wl. in Bzl.; löst sich in konz. H₂SO₄ mit tief violetter Farbe. — 4-Benzolazo-2-phenyl-1,3-naphthylendiamin, C₂₂H₁₈N₄ = (H₂N)₂C₁₀H₆(C₆H₅)·N₂·C₆H₅, aus 1 g der Base in verd. HCl u. der diazotierten Lsg. von 0,45 g Anilin, rote Nadeln aus A. † Bzl.,

F. 210° (Zers.). — *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{18}N_4 \cdot HCl$, orangegelbe Nadeln aus der h. Lsg. der Azoverb. in verd. HCl, wird durch W. zers. — *4-Benzolazo-1-acetylamino-3-amino-2-phenylnaphthalin*, $C_{24}H_{20}ON_4$, aus der Azoverb. und Acetylchlorid, rote Prismen mit grünem Metallglanz aus A., bei 200° Zers.; bildet mit SS. keine Salze. — *4- α -Naphthalinazo-2-phenyl-1,3-naphthylendiamin*, $C_{26}H_{20}N_4 = (H_2N)_2C_{10}H_4(C_6H_5) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7$, aus 1 g der Base in verd. HCl und der diazotierten Lsg. von 0,61 g α -Naphthylamin, rotbraune Nadeln aus A. + Bzl., F. 218°; sein *Chlorhydrat* bildet braune Nadeln, die durch W. zers. werden. — *4-p-Nitrobenzolazo-2-phenyl-1,3-naphthylendiamin*, $C_{22}H_{17}O_2N_6 = (H_2N)_2C_{10}H_4(C_6H_5) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, entsteht als *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{17}O_2N_6 \cdot HCl$, gelbe Nadeln, aus 1 g der Base in verd. HCl und der diazotierten Lsg. von 0,59 g p-Nitroanilin; die freie Azoverb. wird durch Zers. des Chlorhydrats mit W. erhalten: rote Prismen mit grünem Reflex aus A. + Bzl., F. 210–211°. Wolle wird in HCl-Lsg. gelb gefärbt, beim Waschen mit W. tritt durch Zers. des Salzes Rotfärbung ein.

Das *Monoacetylderivat des 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamins*, $C_{18}H_{16}ON_2$, wird aus dem früher beschriebenen *Acetylacetat* beim Auflösen in sd. verd. HCl und Fällen der Lsg. mit NH_3 dargestellt; Tafeln aus A. oder Bzl., F. 220°. — *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{16}ON_2 \cdot HCl$, aus h. verd. HCl-Lsg. der Base. — *Benzalverb.*, $C_{25}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, aus der Base und Benzaldehyd beim Erwärmen in Bzl., gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 188–189°. — Das *Diazoniumsalz* gibt mit β -Naphthol *3-Acetylamino-2-phenylnaphthalin-1-azo- β -naphthol*, $C_{28}H_{21}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(C_6H_5) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, rote Nadeln aus Eg., F. 285°. Beim Kochen mit wss. NaOH entsteht unter Abspaltung der Acetylgruppe *3-Amino-2-phenylnaphthalin-1-azo- β -naphthol*, $C_{18}H_{16}ON_3$, rote Platten aus Bzl., F. 253° (Zers.). — *3-Acetylamino-2-phenylnaphthalin-1,4'-azo-2'-phenyl-1',3'-naphthylendiamin* entsteht als *Chlorhydrat*, $C_{34}H_{27}ON_5 \cdot HCl$, ziegelrote Prismen aus A., bei 220° Zers., aus der Diazoverb. der Monoacetylverb. und 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamin in HCl; aus der alkoh. Lsg. des Chlorhydrates fällen NaOH und viel W. die freie Base $C_{34}H_{27}ON_5$, ziegelrote Prismen mit grünem Schimmer aus A. + Bzl., F. 269°. Beim Kochen mit 15% ig. wss. NaOH entsteht unter Austritt des Acetyls *3-Amino-2-phenylnaphthalin-1,4'-azo-2'-phenyl-1',3'-naphthylendiamin*, $C_{32}H_{25}N_5 = H_2N \cdot C_{10}H_5(C_6H_5) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_4(C_6H_5)(NH_2)_2$, tiefrote Prismen mit grünem Reflex aus Bzl., F. 231°. — *Dichlorhydrat*, $C_{32}H_{25}N_5 \cdot 2HCl$, rote Nadeln aus der konz. HCl-Lsg. der Base. — *4-Benzolazo-3-acetylamino-1-amino-2-phenylnaphthalin*, $C_{24}H_{20}ON_4$, aus der salzsauren Lsg. der Monoacetylverb. und Benzoldiazoniumchlorid, rote Nadeln aus A., F. 251°, ll. in A. — *Chlorhydrat*, rote Nadeln aus konz. HCl, durch W. zers. — *4-p-Nitrobenzolazo-3-acetylamino-1-amino-2-phenylnaphthalin*, $C_{24}H_{19}O_2N_5$, dunkelrote Nadeln aus Bzl. + A., F. 247°. — *Chlorhydrat*, dunkelrote Krystalle, durch W. zers.

α -2-Phenyl-1,3-naphthylendimethylendiamin, $C_{18}H_{18}N_2 = C_{10}H_5(C_6H_5)(NHCH_3)_2$, wird aus 20 g 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamin und 200 g Methylsulfat in Ggw. von 25% ig. KOH dargestellt; es ist dimorph u. bildet Prismen aus PAe. bei 80°, F. 170°, bei gewöhnlicher Temperatur und bei 80° beständig, Nadeln aus PAe., F. 164 bis 165°, bei 20–80° beständig; während die Nadeln ganz farblos sind, sind die Prismen deutlich gelb gefärbt. — Das *Dichlorhydrat*, $C_{18}H_{18}N_2 \cdot 2HCl$, entsteht aus beiden Formen beim Auflösen in konz. HCl, mkr., weiße Nadeln, ll. in k. W. — *Dinitrosamin*, $C_{18}H_{16}O_2N_4$, entsteht aus beiden Formen durch HNO_2 in langsamer Rk., gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 174–175°. — *β -2-Phenyl-1,3-naphthylendimethylendiamin*, $C_{18}H_{18}N_2$, entsteht, wenn man 10 g des Diamins in 65 g Methylsulfat einträgt und 2 Stdn. auf 100° erwärmt; dann fügt man W. hinzu und fällt nach Zers. des Methylsulfats mit NH_3 ; Blättchen aus PAe., F. 158–159°. — *Dichlorhydrat*, $C_{18}H_{18}N_2 \cdot 2HCl$, mkr. Krystalle aus der konz. HCl-Lsg. der Base. — *Dinitrosamin*, $C_{18}H_{16}O_2N_4$, entsteht sehr schnell, mkr., braungelbe Nadeln aus A., F. 179°. — Ein

Trimethylderivat, $C_{16}H_{23}N_3$, wird als Nebenprod. der Dimethylverb. erhalten, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 98–99°. — *Dichlorhydrat*, $C_{19}H_{23}N_2 \cdot 2HCl$, weiße Nadeln. — *Nitrosamin*, $C_{19}H_{19}ON_3 = N(CH_3)_2 \cdot C_{10}H_5(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot NO$, bräunliche Nadeln aus A., F. 151°. — *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{19}ON_3 \cdot HCl$, weiße Nadeln. — *2-Phenyl-1,3-naphthylentetramethyldiamin*, $C_{20}H_{23}N_4$, farblose Prismen aus PAe., F. 120°. — *Dichlorhydrat*, $C_{20}H_{22}N_4 \cdot 2HCl$, farblose Prismen, ll. in W. — *4-Nitroso-2-phenyl-1,3-naphthylentetramethyldiamin*, $C_{20}H_{21}ON_4 = ON \cdot C_{10}H_4(C_6H_5)[N(CH_3)_2]_2$, aus der Base in HCl u. der berechneten Menge $NaNO_2$ bei 5°, braune Nadeln aus PAe., F. 135°. — *4-Benzolazo-2-phenyl-1,3-naphthylendimethyldiamin*, $C_{24}H_{23}N_4$, dunkelrote Nadeln aus A., F. 139°. — *Chlorhydrat*, gelbe Nadeln, durch W. zers. — *4-p-Nitrobenzolazo-2-phenyl-1,3-naphthylendimethyldiamin*, $C_{24}H_{21}O_2N_4$, grüne, metallische Nadeln, im durchfallenden Licht rot, aus A., F. 180°. — *Chlorhydrat*, gelbe Nadeln. Aus der β -Form konnten Azoverbb. nicht isoliert werden, obwohl die Rk. mit Diazoniumsalzen eintritt.

1,3-Dioxy-2-phenylnaphthalin, $C_{16}H_{12}O_2$, entsteht aus dem entsprechenden Diamin beim Erhitzen mit 10%ig. HCl auf 180° während 18 Stdn., fast farblose Tafeln aus verd. A., F. 165°. (Vergl. VOLHARD, LIEBIGS Ann. 296, 16; C. 97. II. 33.) — *3-Amino-1-oxy-2-phenylnaphthalin*, $C_{16}H_{13}ON$, Nadeln aus Bzl. + A., F. 185°, entsteht aus *3-Acetylamino-1-oxy-2-phenylnaphthalin* beim Kochen mit 25%ig. NaOH; letzteres, $C_{13}H_{15}O_2N$, fast farblose Tafeln aus Bzl. + A., F. 203°, wird durch Kochen des diazotierten Monoacetylderivates mit W. dargestellt. — *1-Amino-3-oxy-2-phenylnaphthalin*, $C_{16}H_{13}ON$, farblose Tafeln aus Bzl., F. 208°, entsteht beim Erhitzen des *Monochlorhydrates des 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamins*, $C_{16}H_{11}N_2 \cdot HCl$, farblose Nadeln, ll. in W., mit W. auf 140° während 18 Stdn. (Proceedings Chem. Soc. 23. 189. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1282–1304. Juli. Manchester. Univ.) FRANZ.

Mario Betti, *Chemische Konstitution und Rotationsvermögen*. II. Mitteilung. Über den Einfluß der chemischen Funktion der Substitutionsgruppen. Vf. hat in der früher (S. 409) angegebenen Weise noch weitere Verb. des β -Naphtholbenzylamins mit Aldehyden dargestellt, so mit: a) *5-Bromsalicylaldehyd*, $C_9H_7O_2NBr$, weiße Krystalle, F. 150–151°, $[\alpha]_D = -76^\circ 37'$, b) *5-Brommethylsalicylaldehyd*, $C_9H_9O_2NBr$, weiße Nadeln, F. 119°, $[\alpha]_D = +39^\circ 45'$, c) *5-Nitrosalicylaldehyd*, $C_9H_7O_2N_2$. Die Trennung dieses Aldehyds von dem isomeren 3-Nitrosalicylaldehyd geschah mittels der entsprechenden Na-Salze. Gelbliche Krystalle, F. 197°, $[\alpha]_D = -132^\circ 37'$. d) *3-Nitrosalicylaldehyd*, $C_{24}H_{18}O_4N_2$, kleine, gelbe Krystalle, F. 193°, wl. in A., Benzin, Ä., Chlf. Alle diese Lsgg. sind gelb gefärbt. $[\alpha]_D = +38^\circ 83'$. e) *3-Brom-p-oxybenzaldehyd*, $C_{24}H_{18}O_2NBr$, weiße, glänzende Krystalle, F. 167°, $[\alpha]_D = +150^\circ 1'$. f) *3,5-Dibrom-p-oxybenzaldehyd*, $C_{24}H_{17}O_2NBr_2$, weiße, glänzende Krystalle, F. 180°, $[\alpha]_D = +92^\circ 18'$. g) *3-Nitroanisaldehyd*, $C_{25}H_{20}O_4N_2$, weiße, glänzende Kryställchen (aus A.), F. 140°, sl. in Bzn., $[\alpha]_D = +135^\circ 83'$. h) *o-Nitrobenzaldehyd*, $C_24H_{18}O_3N_2$, weiße, glänzende Krystalle, F. 138°, $[\alpha]_D = -259^\circ 36'$. i) *m-Nitrobenzaldehyd*, $C_{24}H_{18}O_3N_2$, weiße Nadeln, F. 185°, wl. in Bzn. und k. A., $[\alpha]_D = +43^\circ 88'$ u. k) *p-Nitrobenzaldehyd*, $C_{24}H_{18}O_3N_2$, gelbliche Nadelchen, F. 196°, wl. in A., zl. in Bzn., $[\alpha]_D = +54^\circ 29'$.

Aus den früheren Bestst. ging bereits hervor, daß, wenn man von der rechtsdrehenden Benzalverb. zu der entsprechenden Salicylidenverb. überging, die Rotation ihr Zeichen änderte, während sie bei der Esterifizierung der Hydroxylgruppe wieder rechtsdrehend wurde. Eine Hydroxylgruppe in p-Stellung bedingte jedoch eine starke Vermehrung der Rechtsdrehung, und ihre Esterifizierung war ohne größeren Einfluß auf ihr Drehungsvermögen. Die neueren Bestst. ergaben ferner, daß die Linksdrehung um so stärker wurde, je mehr die Substitutionsgruppen den sauren Charakter der Phenolgruppe hervortreten ließen. So war die NO_2 -

Gruppe von größter Wirkung auf das Drehungsvermögen. Die Br- u. NO_2 -Gruppen wirkten auch auf die p-Oxybenzalverb. (in freiem Zustande und methyliert), indem sie ihre starke Rechtsdrehung allmählich herabdrückten, ohne sie in linksdrehende Verb. überzuführen. Die Verss. mit den 3-Nitrobenzaldehyden zeigen, daß der von dem Salicylhydroxyl ausgeübte Einfluß durch seinen sauren Charakter bedingt ist. So tritt bei der o-Nitrobenzalverb. eine weit größere Änderung des Rotationsvermögens ein gegenüber dem der entsprechenden Oxybenzalverb. als bei den Isomeren. Das abweichende Verhalten des 3-Nitrosalicylaldehyds hängt vielleicht damit zusammen, daß er zum Teil ein Pseudophenol nach HANTZSCH darstellt. Weitere Unterss. sollen folgen. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 5—13. 27/7. [April.] Florenz. Inst. di Studi superiori.) ROTH-Cöthen.

Victor Herbert Veley, *Die mit Hilfe von Methylorange bestimmten Affinitätskonstanten der Aminosulfosäuren*. In Fortsetzung früherer Unterss. (Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 147 u. Journ. Chem. Soc. London **91**. 153; C. **1907**. I. 63. 1402) werden die Affinitätskonstanten einiger *Aminonaphtholsulfosäuren* bestimmt, welche sich zu denen der entsprechenden Naphthylaminsulfosäuren wie die von OSWALD durch Messung der Leitfähigkeit bestimmten Konstanten der Oxybenzoesäuren u. Benzoesäure zueinander verhalten. — *5-Amino-1-naphthol-3-sulfosäure* folgt dem logarithmischen Gesetz und gibt dieselben Werte wie die 1-Naphthylamin-7-sulfosäure, so daß der Eintritt von $\cdot\text{OH}$ in die m-Stellung zu $\cdot\text{SO}_3\text{H}$ keine Veränderung der Konstanten herbeiführt; es besteht dasselbe Verhältnis wie zwischen m-Oxybenzoesäure u. Benzoesäure. — *8-Amino-1-naphthol-4-sulfosäure* zeigt im Vergleich mit 1-Naphthylamin-5-sulfosäure eine bis auf den dritten Teil verminderte Konstante; der Eintritt von $\cdot\text{OH}$ in Stellung 8 verursacht eine sterische Hinderung. — *8-Amino-1-naphthol-5-sulfosäure* folgt dem logarithmischen Gesetz. — *6-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure* unterliegt annähernd der linearen Gleichung, während 2-Naphthylamin-8-sulfosäure indifferent ist. Dieses Resultat weicht von dem für 5-Amino-1-naphthol-3-sulfosäure erhaltenen ab, woraus hervorzugehen scheint, daß im Naphthalin die Stellungen 5,7 und 6,8 von 1,2 und untereinander verschieden sind. — *6-Amino-1-naphthol-3-sulfosäure* zeigt Übereinstimmung mit der linearen Gleichung; auch in diesem Falle ist der geringe Einfluß auf die Affinitätskonstante zu erkennen, der von der in m-Stellung in die 2-Naphthylamin-7-sulfosäure eintretenden OH-Gruppe ausgeht. — *8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfosäure* folgt der logarithmischen Gleichung. — Die Unters. von Naphtholsulfosäure nach dieser Methode ließ sich nicht durchführen, da die saure Rk. durch sekundäre Veränderungen abgeschwächt zu werden scheint. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 179—80. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1246—51. Juli.) FRANZ.

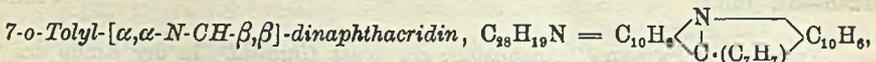
Frank Lee Pyman, *Calmatambin: ein neues Glucosid*. In der Rinde des Calmatambabaumes (Sierra Leone), wahrscheinlich identisch mit *Canthium glabrifolium*, ist zu 1,1% ein krystallinisches Glucosid, *Calmatambin*, enthalten. Zu dessen Isolierung extrahiert man die gepulverte Rinde mit dem 10-fachen Gewicht Essigester, dampft die erhaltene Lsg. ein, löst den zurückbleibenden Sirup in wenig h. W. und gießt die wss. Lsg. in viel k. W.; vom abgeschiedenen Harz wird abfiltriert, das Filtrat wird mit basischem Bleiacetat und H_2S gefällt und zum dünnen Sirup eingedampft. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure extrahiert man mit trockenem Essigester und fügt auf je 300 ccm der h. Lsg. 1 ccm W. hinzu, worauf sich beim Abkühlen das Glucosid in farblosen Nadeln abscheidet, welche lufttrocken bei 100° , nach dem Trocknen bei 95° im Vakuum über Schwefelsäure, wobei es $2\text{H}_2\text{O}$ verliert, bei 144 — 145° schm. Es hat die Zus. $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{13}$, $2\text{H}_2\text{O}$, Mol.-Gew. 487 (Durchschnitt; bestimmt nach BARGER, Journ. Chem. Soc. London

85. 286; C. 1904. I. 1051), ber. 500, ist ll. in W. oder A., wl. in Essigester, unl. in den übrigen organ. Mitteln; $[\alpha]_D = -130,4^\circ$ (0,4295 g in 8,2 ccm wss. Lsg.); reagiert nicht mit FEHLING'scher Lsg., wird durch FeCl_3 oder HNO_3 nicht gefärbt, löst sich in k. konz. H_2SO_4 mit schwach grüner, durch W. rot werdender Farbe; enthält ein CH_3O ; verd. SS. spalten beim Kochen *Glucose* ab, Emulsin hydrolysiert es, nicht aber Hefe; es ist physiologisch inaktiv. Beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat entsteht *Octaacetylcalmatambin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_{18}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₈, weiße Nadeln aus A., F. 179–180°, ll. in h. A. oder Chlf., unl. in W.; $[\alpha]_D = -107,1^\circ$ (0,4201 g in 10 ccm Lsg. in Chlf.)

Bei der Hydrolyse mit Emulsin entstehen *Glucose* u. *Calmatambetin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, das mit Ä. extrahiert u. aus Essigester umkrystallisiert wird, F. 148–149°, wl. in k. W., ll. in A., Essigester, wl. in Ä., unl. in den übrigen Mitteln; ist inaktiv; löst sich in wss. NaOH u. färbt sich in dieser Lsg., schnell beim Kochen, gelb; diese Farbe entsteht auch beim Kochen mit FeCl_3 ; es reduziert FEHLING'sche Lsg., enthält CH_3O und verharzt durch Essigsäureanhydrid. Leitet man durch eine Lsg. von 2,5 g der Substanz in 50 ccm 1%ig. HCl Wasserdampf, so erhält man ein gelbes Destillat, in dem scharlachfarbene Krystalle, F. 91°, von der Zus. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_8$ suspendiert sind; der Körper bildet Nadeln aus Ä., riecht aromatisch, ist sehr wenig mit Wasserdampf flüchtig, wl. in W., ll. in organischen Solvenzien; unl. in SS. und k. Alkalien, löst sich aber in sd. wss. NaOH mit brauner Farbe; reduziert FEHLING'sche Lsg. (Proceedings Chem. Soc. 23. 183–84. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1228–32. Juli. Dartford. Kent. WELLCOME Chem. Works) FRANZ.

O. Carrasco und M. Padoa, *Über eine neue Methode der Darstellung von N-Methylindol*. (Gaz. chim. ital. 37. II. 49–51. — C. 1907. I. 571.) ROTH-Cöthen.

Alfred Senier u. Percy Corlett Austin, *Die Kondensation von Aldehyden mit Gemischen von α -Naphthol und α -Naphthylamin. Synthese von 7-Aryl- $[\alpha, \alpha$ -N-CH- β, β]-dinaphthacridinen*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 89. 1387; C. 1906. II. 1505.) Zwischen den beiden Typen von *Dinaphthacridinen*, α, α -N-CH- β, β und β, β -N-CH- α, α , zeigen sich bestimmte Differenzen in ihren Bildungsweisen und in der Fähigkeit, Hydride zu bilden. Während Formaldehyd, Acetaldehyd u. Propionaldehyd nur mit β -Naphthol und β -Naphthylamin, Benzaldehyd aber mit den Gemischen der α -Verbb. und der β -Verbb. kondensieren, vermögen substituierte Benzaldehyde, wie *o-Toluylaldehyd*, *m-Toluylaldehyd*, *p-Toluylaldehyd*, *p-Methoxybenzaldehyd*, *m-Nitrobenzaldehyd* nur $[\alpha, \alpha$ -N-CH- β, β]-Dinaphthacridine zu bilden, Salicylaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd, Vanillin u. Piperonal aber garnicht in Rk. zu treten.

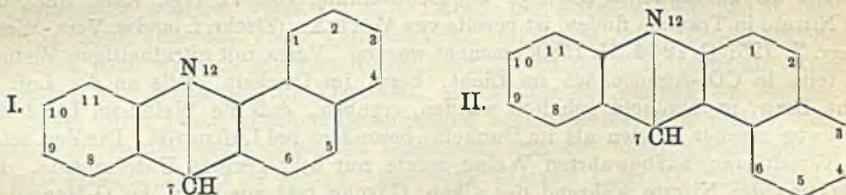


entsteht bei langsamem Zusatz von 5 g *o-Toluylaldehyd* zu dem erhitzten Gemisch von je 12 g α -Naphthylamin und α -Naphthol; nach dem Abkühlen gießt man das noch nicht erstarrte Prod. in ein Gemisch von A. und Methylalkohol, gießt den A. dann ab u. behandelt den zähen Rückstand mit Aceton, bis er zu einem gelben, krystallinischen Pulver zerfällt; man erhält gelbliche Krystalle aus Bzl., F. 212° (215,5° korr.), all. in Chlf., CS_2 , l. in Bzl., Toluol, Eg., die Lsgg. fluorescieren. — *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{38}\text{H}_{19}\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, gelber Nd., der bei 110° $1\text{H}_2\text{O}$ verliert. — *Chloraurat*, $\text{C}_{38}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$, gelbe Krystalle. — *Pikrat*, $\text{C}_{38}\text{H}_{19}\text{N} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, Krystalle aus Bzl. oder PAe., F. 145° (147° korr.). — *7-m-Tolyl- $[\alpha, \alpha$ -N-CH- β, β]-dinaphthacridin*, $\text{C}_{38}\text{H}_{19}\text{N}$, Krystalle aus Bzl., F. 251° (257° korr.), l. in Chlf., Bzl., Toluol, u. anderen organischen Mitteln. — *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{38}\text{H}_{19}\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gelbe Krystalle. — *Chloraurat*, $\text{C}_{38}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$, gelbe Krystalle. — *Pikrat*, $\text{C}_{38}\text{H}_{19}\text{N} \cdot$

$2C_6H_5O_7N_3$, gelbe Krystalle aus Bzl., F. 188° (191° korr.). — *7-p-Tolyl- $[\alpha, \alpha$ -N-CH- β, β]-dinaphthacridin*, $C_{28}H_{19}N$, grünlichgelbe Rhomboeder aus Bzl., F. 221° (224° korr.). — *Chloroplatinat*, $(C_{28}H_{19}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbe Krystalle. — *Chloraurat*, $C_{28}H_{19}N \cdot HAuCl_4$, orange Krystalle. — *Pikrat*, $C_{28}H_{19}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Krystalle aus einem Gemisch von Bzl. und PAe., F. 229° (234° korr.). — *7-p-Methoxyphenyl- $[\alpha, \alpha$ -N-CH- β, β]-dinaphthacridin*, $C_{29}H_{19}ON$, gelbe Rhomboeder aus Bzl., F. 257° (263° korr.). — *Chloroplatinat*, $(C_{29}H_{19}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 3H_2O$, orange Krystalle, verlieren bei 110° $1H_2O$. — *Chloraurat*, $C_{29}H_{19}ON \cdot HAuCl_4$, gelber Nd. — *Pikrat*, $C_{29}H_{19}ON \cdot 2C_6H_5O_7N_3$, orange Krystalle aus Bzl., F. 192° . — *7-m-Nitrophenyl- $[\alpha, \alpha$ -N-CH- β, β]-dinaphthacridin*, $C_{27}H_{16}O_2N_2$, aus je 5 g α -Naphthylamin u. α -Naphthol und 2 g m-Nitrobenzaldehyd unter vorsichtigem Erhitzen, gelbe Krystalle aus Bzl., welche bis 300° nicht schm., fast unl. in Eg., wl. in Bzl. u. Toluol; die Lsgg. zeigen keine Fluorescenz. — *Chloroplatinat*, $(C_{27}H_{16}O_2N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbe Krystalle. — *Chloraurat*, $C_{27}H_{16}O_2N_2 \cdot HAuCl_4$, orange Krystalle. — *Pikrat*, $C_{27}H_{16}O_2N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$, flockiger Nd. aus Bzl. + PAe., F. 160° ($162,5^\circ$ korr.). (Proceedings Chem. Soc. 23. 185—86. 29/6.) Journ. Chem. Soc. London 91. 1233—40. Juli. Galway. Queens College.)

FRANZ.

Alfred Senier und Percy Corlett Austin, *Die Synthese von Phenonaphthacridinen. Trimethylphenonaphthacridine*. Nach dem Verf. von SENIER und GOODWIN (Journ. Chem. Soc. London 81. 280; C. 1902. I. 811) erhält man aus *Methylenjodid* u. *Pseudocumidin* die beiden *Trimethylphenonaphthacridine* nur beim Arbeiten mit α - oder β -Naphthol, da bei Anwendung der Naphthylamine nur Dinaphthacridine gebildet werden.



I. *8,9,11-Trimethylpheno- $[\alpha$ -N-CH- β]-naphthacridin*, $C_{20}H_{17}N$, entsteht bei langsamem Zusatz von 1 Mol. CH_3J_2 zu einem sd. Gemisch von je 2 Mol. *Pseudocumidin* u. α -Naphthol als ein Salz, aus dem es durch Erwärmen mit wenig alkoh. NH_3 frei gemacht wird; es bildet grünlichgelbe Krystalle aus Bzl., F. 160° ($162,5^\circ$ korr.), fast unl. in k., ll. in h. Eg., l. Essigester, die Lösungen fluorescieren. — *Chloroplatinat*, $(C_{20}H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$, orange Krystalle aus Eg. + HCl. — *Chloraurat*, $C_{20}H_{17}N \cdot HAuCl_4$, orange Krystalle aus Eg. + HCl. Verb. mit $HgCl_2$, $C_{20}H_{17}N \cdot HgCl_2$, gelber Nd. aus Eg. — *Bis(trimethylphenonaphthacridin)hexabromid*, $C_{40}H_{34}N_2Br_6 = CHBr \langle \underset{C_{10}H_8}{C_6H(CH_3)_3} \rangle NBr_2 \cdot NBr_2 \langle \underset{C_{10}H_8}{C_6H(CH_3)_3} \rangle CHBr$, entsteht als orangegelber Nd. durch eine w. Lsg. von Br in Eg. aus der Lsg. der Base in Eg. + Bzl. (vergl. Journ. Chem. Soc. London 85. 1202; C. 1904. II. 1059). — *Pikrat*, $C_{20}H_{17}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, orange Krystalle aus Bzl., F. 170° (172° korr.). Die Base entsteht auch in geringer Menge bei der Einw. von Methylenjodid auf das Gemisch von α -Naphthylamin und Pseudocumidin, konnte aber nicht rein erhalten werden. Die Rk. zwischen α -Naphthol, Pseudocumidin u. Paraformaldehyd (vgl. ULLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 910; C. 1900. I. 979) gibt weniger gute Ausbeuten.

II. *8,9,11-Trimethylpheno- $[\beta$ -N-CH- α]-naphthacridin*, $C_{20}H_{17}N$, entsteht als HJ-Salz bei langsamem Zusatz von 5 g CH_3J_2 zu einem sd. Gemisch von 9 g Pseudocumidin und 10 g β -Naphthol; die Base wird durch NH_3 frei gemacht und aus A. umkrystallisiert; gelbe Nadeln, F. 136° (137° korr.), ll. in Aceton, Ä., Essigester. —

Jodhydrat, $C_{20}H_{17}N \cdot HJ$, orange Krystalle aus Anilin, welche bei 300° noch nicht schm. — *Chloroplatinat*, $(C_{20}H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbes Pulver aus Eg. — *Chloroaurat*, $C_{20}H_{17}N \cdot HAuCl_4$, gelber Nd. aus Eg. — *Pikrat*, $C_{20}H_{17}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelber Nd. aus Bzl., swl. in Bzl. und anderen Mitteln, bei ca. 262° Zers. Unter Anwendung von Paraformaldehyd wurde nur eine schlechte Ausbeute erhalten. (Proceedings Chem. Soc. 23. 185. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1240—46. Juli. Galway. QUEENS College.) FRANZ.

Physiologische Chemie.

Matteo Spica, *Analysen von Trauben der Ätnagegend; Vorkommen von Nitraten in einigen derselben und ihre Reduktion in den Mosten während der alkoholischen Gärung*. Keiner der 10 untersuchten Moste enthielt Nitrate, wohl aber 2 Arten von Trauben aus verschiedenen Gegenden. Auch der Saft dieser Trauben wies Nitrate auf, ebenso, aber in geringeren Mengen, die Traubenkämme u. noch weniger die Häutchen, während die Kernchen nitratfrei waren. Während der Gärung verschwinden die Nitrate zum Teil unter B. von Nitriten und dergl. Vor allem bestätigen die Unterss. des Vfs., daß man aus dem bloßen Nachweis von HNO_3 im Wein durchaus noch nicht auf Wasserzusatz schließen darf. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 177—92. [Jan.]) ROTH-Cöthen.

Matteo Spica, *Über die Reduktion der in einigen Mosten enthaltenen Nitrate während der alkoholischen Gärung*. Die Beobachtung vom Vf. (vgl. vorst. Ref.), daß sich Nitrate in Trauben finden, ist bereits von METELKA (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 7. 725; C. 1904. II. 1580) gemacht worden. Verss. mit nitrathaltigen Weinen, die teils in CO_2 -Atmosphäre im Licht, bezw. im Dunkeln, teils an der Luft im Licht, bezw. im Dunkeln gehalten wurden, ergaben, daß die Weine im Licht sich durchweg rascher klärten als im Dunkeln, besonders bei Luftzutritt. Die Zus. selbst der verschieden aufbewahrten Weine zeigte nur sehr geringe Unterschiede. Die Reduktion der Nitrate während der alkoh. Gärung trat vor allem bei O-Mangel im Wein, bezw. in der Umgebung ein, indem nach Beginn der Gärung bei Mangel an O die Saccharomyceten wie Anaeroben behufs ihrer Ernährung die Nitrate angreifen unter teilweiser Reduktion zu Nitriten. Bei Zutritt von Luft und O, der das Reifen des Weines begünstigt, tritt sogar eine Neubildung der Nitrate ein. (Gaz. chim. ital. 37. II. 17—22. 27/7. [24/3.]) ROTH-Cöthen.

A. Tschirch, *Über Pektin und Protopektin*. Vf. befaßt sich mit den Eigenschaften und Leistungen der pflanzlichen *Zellmembran*. Die Wachsbildung auf der Cuticula z. B. ist eine Leistung der Membran, die resinogene Schicht der schizogenen Sekretbehälter (der Sitz der Sekretbildung) ist eine Membranpartie. Die resinogene Schicht enthält oder besteht vornehmlich aus Schleimsubstanzen und bildet die „Auskleidungen der Interzellularen“. Der Vf. untersucht deren Verhältnis zu den Pektinsubstanzen und gemeinsam mit **Rosenberg** die Pektinbildung bei *Cydonia vulgar.*, *Ribes rubrum*, *Ribes Grossularia*, *Pirus Malus*, bei der Birne, Pflaume, Erdbeere, Himbeere u. Preiselbeere. Zur Färbung der Pektinsubstanzen empfehlen sich sehr verd. Lsgg. von Safranin, Methylenblau, Naphthylblau R, Methylgrün und ein Gemisch von Naphthylblau und Säuregrün J. EEE. Diese liefern aber nur so lange gute Färbungen, als noch die Interzellularsubstanz unverändert ist, d. h. bei ganz jungen Früchten. Sobald die Pektinmetamorphose eintritt, treten keine oder undeutliche Färbungen ein; die schönsten Färbungen liefert Neutralviolett (1 : 15000) u. Rutheniumrot (1 : 10000). Das beste Unterscheidungs-

verf. zwischen unveränderter und in Pektin übergeführter Interzellulärschicht ist das Kochen der Schnitte von reifen oder nahezu reifen Früchten mit 35—65%ig. Saccharoselsg. (je nach der Reife und dem Zuckergehalt der Früchte). Dabei löst sich nur die in Pektin übergeführte Membranpartie auf, die ganz unveränderte Interzellulärschicht und die sekundäre Membran bleiben ungelöst.

Mittels dieser Proben konnten in der Zwischenschicht zwei Körper unterschieden werden: Die normale Interzellulärschicht, charakterisiert durch ihre Färbbarkeit mittels der angegebenen Farbstoffe und durch die Unlöslichkeit in Zuckerlösung, und die sich nicht färbende, in Zucker l. eigentliche Pektinschicht, die aus der erstgenannten beim Reifen der Früchte entsteht. Ob die Interzellulärschicht, zu der auch die „Auskleidungen“ zu rechnen sind, ein Calciumpektat ist oder nicht, bleibt unentschieden. Der Vf. nennt den Körper *Protopektin* als Muttersubstanz des Pektins. — Die Interzellulärschicht besteht demnach aus Protopektin, die „Auskleidungen“ und wohl auch die Fächerungen der Vittae aus Pektin und Protopektin, die eigentlichen Pektinmembranschichten aus Pektin. Protopektin u. Pektin sind wohl zu den Hemicellulosen zu rechnen. — Die bisher isolierten Pektine waren kaum rein; man kann nun mittels der Zuckermethode zu reinen Pektinzuckerlsgg. gelangen, indem man erst den Zucker und alle wasserlöslichen Substanzen mit k. W., dann die alkohollöslichen mit A. entfernt und schließlich mit starker Zuckerlösung auskocht. Die mit Schleimepidermen versehenen Samen müssen zuvor entfernt werden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 237—42. [10/6.] Bern.)

BLOCH.

A. Fernbach u. J. Wolff, *Über die diastatische Verflüssigung des Stärkemehls*. In Fortsetzung früherer Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 363 u. 380; C. 1906. II. 1046) versetzen Vf. 5%ig. Stärkelsg. mit 4 ccm eines 10%ig. Malzbreies, vernichten nach wenigen Minuten durch konz. NaOH (2—3 Tropfen) die Wirkung des Malzes und bestimmen die Viscosität. Sie stellen den Einfluß von Salzen, SS. und Basen unter genau gleichen Bedingungen nochmals fest und finden, daß die diastatische Verflüssigung denselben Einflüssen, wie die unter Druck unterliegt. Geringe Mengen HNa_2PO_4 wirken ungünstig, während H_2NaPO_4 günstig die Verflüssigung beeinflusst. NaOH u. H_2SO_4 verhalten sich ähnlich und vergrößern die Viscosität. Neutralsalze sind meist inaktiv, nur BaCl_2 begünstigt die Verflüssigung in neutralen Stärkelsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 261—63. 22/7. [17/6.*.]

LÖB.

Guido Borghesani, *Über die Pentosane von Soia hispida*. Angaben über den Gehalt verschiedener Soiaarten an Pentosanen fehlen in der Literatur. Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. gefundenen Werte in %:

Samen von	Furfurol	Pentose	Pentosane
Soia hispida tumida var. pallida Harz	1,67	3,25	2,86
Soia hispida platycarpa var. pallida Harz	1,74	3,38	2,97
Soia hispida platycarpa var. melanosperma Harz	2,26	4,39	3,86
Soia hispida platycarpa var. castanea Harz	2,15	4,17	3,67
Soia, grün	2,11	4,09	3,60

(Staz. sperim. agrar. ital. 40. 118—20. Bologna. Chem. Lab. d. Zölle.) ROTH-Cöthen.

David Hooper, *Harzgummi des Mangobaums*. Eine Analyse dieser Substanz ergab 4,34% Feuchtigkeit, 79,16% Harz, 14,68% Gummi und 1,66% Asche. Das Harz war l. in A., Ä., Chlf., Eg. und hatte die SZ. 66,55; das Gummi gelatinierte mit FeCl_3 -Lsg., gab mit Pb-Acetat einen weißen Nd. und wurde durch Boraxlsg. nicht angegriffen. (Pharmaceutical Journ. [4] 24. 718—19. 1/6.) HENLE.

C. Gerber, *Das Lab der Rubiaceen.* (cf. S. 546.) Die Säfte des Labkrautes (*Galium verum* L.) und der heimischen Galiumarten werden auf ihr Gerinnungsvermögen roher und gekochter Milch gegenüber geprüft und zeigen gleiches Verhalten. Quantitative Messungen mit Krappsaft ergeben folgendes:

Temperatur:	Saftmenge:	Koagulationsgeschwindigkeit für 5 ccm:	
		rohe Milch	gekochte Milch
70°	0,40 ccm	29 Min. 0 Sek.	5 Min. 20 Sek.
65°	0,40 „	26 „ 30 „	3 „ 45 „
62°	0,40 „	15 „ 30 „	4 „ 32 „
45°	0,80 „	6 „ 30 „	4 „ 30 „
40°	1 „	4 „ 0 „	4 „ 0 „
32°	1,50 „	6 „ 30 „	8 „ 0 „

Es genügt, rohe Milch einige Minuten auf 77–79° zu erwärmen, um ihr die Empfindlichkeit der gekochten gegenüber Krappsaft zu geben, während halbstündiges Erwärmen auf 75° den Widerstand der rohen Milch bestehen läßt. Das Lab des Krappes beginnt bei 62° seine Aktivität zu verlieren, doch ist die Abschwächung roher Milch gegenüber viel stärker als gekochter. Nach Erwärmen auf 80° ist es gegen erstere unwirksam, während die gekochte Milch von auf 100° erwärmtem Saft noch koaguliert wird. Das Lab der Rubiaceen scheint zwischen dem Cruciferenlab und dem tierischen Lab zu stehen. Wie jenes koaguliert es bei höherer Temperatur gekochte Kuhmilch besser als rohe, wie dieses bei niedriger Temperatur (43–44°) rohe besser als gekochte. Wie das tierische Lab verändert es seine Empfindlichkeit gegenüber roher auf 77–80° erwärmter Milch beträchtlich, aber in entgegengesetztem Sinne, wodurch es sich wieder an den Typus des Cruciferenlaba anschließt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 284–86. 22/7.) LÖB.

Gabriel Bertrand, *Einfluß der Säuren auf die Wirkung der Laccase.* Nach früheren Verss. des Vfs. kann Laccase als eine Art Mn-Salz aufgefaßt werden, das durch Hydrolyse in einen organischen, schwach sauren Rest und in MnO zerlegt wird: $R''Mn + H_2O = R''H_2 + MnO$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1355; C. 97. II. 177). Da MnO als O-Überträger wirkt, so muß die oxydierende Wrkg. der Laccase durch Verminderung der Hydrolyse, also durch Säurezusatz abnehmen. In der Tat findet Vf. durch geringe Mengen S. die erwartete Verminderung, deren Wert mittels Guajacollsg. ermittelt wurde, indem die S-Konzentration, bei der keine Färbung mehr auftrat, aufgesucht wurde. Es zeigte sich, daß bei der sehr aktiven Laccase des Wachsumach (*Rhus succedanea* L.) H_2SO_4 in einer Verdünnung von $\frac{1}{2}$ Grammolekül in 500000 l die Oxydation aufhebt. Ähnlich wirken HCl, H_3PO_4 , H_3AsO_4 , HCOOH, CH_3COOH , Buttersäure, Benzoesäure, Milchsäure. Stärker als diese wirken außer H_2SO_4 noch Oxalsäure, Weinsäure u. Citronensäure. Auch $KHSO_4$ u. saures Kaliumoxalat hemmen die Oxydation stark, während Kaliumditartrat und Monokaliumcitrat weniger wirksam sind. H_3BO_3 , CO_2 , H_3PO_4 und H_2AsO_4 hingegen, bei denen ein H-Atom durch K oder Na ersetzt ist, Citronensäure, bei der zwei oder drei H-Atome durch Alkalimetall ersetzt sind, sind ganz inaktiv. Die H-Atome mehrwertiger SS. sind also nicht gleichwertig. Die die Oxydation verhindernden Stoffe sind gegen Lackmus, Phenolphthalein und Helianthin sauer; die unwirksamen nur gegen die beiden ersteren, gegen Helianthin aber neutral. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 340–43. [29/7.*]) LÖB.

Em. Perrot und A. Goris, *Die Teeblüte.* Vf. geben eine Beschreibung der morphologischen und histologischen Eigenschaften der Teeblüte von Tonkin und

folgende beiden Analysen: W. 10% und 9,20%, Asche 2,80% und 2,50%, Kaffein (aus trockenem Tee) 2,10% und 2,18%. Die Asche enthält Mn und Fe. Die Ggw. dieser beiden Metalle deutet auf das Vorhandensein einer Oxydase (Teease) hin. Vff. empfehlen, ein wenig Teeblüte den gewöhnlichen Teeblättern zuzusetzen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 392—96. Juli. Paris.) LÖB.

Gertrude S. Burlingham, *Untersuchung des Einflusses von Magnesiumsulfat auf das Wachstum von Keimlingen*. Es wird allgemein angenommen, daß Magnesiumsalze in Abwesenheit von Ca hemmend auf das Pflanzenwachstum einwirken. Verfasserin berichtet über Verss. zur Ermittlung des *Einflusses, den Magnesiumsulfat auf das Wachstum von Keimlingen* ausübt. Diese Verss., die in der Hauptsache mit Keimlingen von *Abutilon abutilon* ausgeführt wurden, führten zu den folgenden Resultaten:

Magnesiumsulfat übt in Lsgg. von größerer Konzentration als $\frac{m}{8192}$ eine toxische Wrkg. auf die meisten Keimlinge aus. Der Grad der Toxizität wechselt mit der Art des Keimlings und den sonstigen Bedingungen. Eine $\frac{m}{8192}$ -Lsg. wirkt toxisch auf Erbsenkeimlinge, schwach fördernd auf *Abutilon*, dagegen deutlich fördernd auf Maiskeimlinge. Die maximale Förderung des Wachstums wird durch Magnesiumsulfatlsgg. hervorgerufen, deren Konzentration $\frac{m}{32768}$ bis $\frac{m}{131072}$ beträgt. Der Punkt der stärksten Wrkg. hängt wiederum von der Art des Keimlings ab. Wird $MgSO_4$ in der geeigneten Verdünnung angewendet, so vermag es ein Gesamtwachstum hervorzurufen, welches das Wachstum des Keimlings beim Kontrollvers. nahezu um das Doppelte übersteigt. Bei *Abutilon*keimlingen erreichte die Hauptwurzel die 15-fache Größe wie beim Kontrollvers. Aber nicht nur das Wachstum der Hauptwurzel wird gesteigert, sondern auch die Nebenwurzeln entwickeln sich früher und zahlreicher und werden größer. Die fördernde Wrkg. ist aber nicht auf das Wurzelsystem beschränkt, auch die Stammteile werden größer. Calciumnitrat übt bei gleicher Konzentration nur eine sehr geringe fördernde Wrkg. aus. Außer daß Magnesiumsulfat in Verdünnungen von $\frac{m}{16384}$ bis $\frac{m}{524288}$ fördernd auf das Wachstum von Keimlingen ausübt, erhöht es auch deren Lebensfähigkeit. Die in Magnesiumsulfatlsg. gewachsenen Keimlinge überlebten die Keimlinge der Kontrollvers. um 2—3 Wochen und zuweilen noch länger.

Aus den Unterss. der Verfasserin ergibt sich, daß Magnesiumsulfat bei Abwesenheit anderer Salze nicht unbedingt eine schädigende Wrkg. ausübt, sondern daß die Wrkg. im Gegenteil eine sehr fördernde sein kann. Die hemmende Wrkg. wird durch die Ggw. relativ großer Mengen von Mg in der Lsg. veranlaßt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1095—1112. Juli. Labb. of the New York Botanical Garden.) ALEXANDER.

Giovanni Salomone, *Das Mangan und die Entwicklung der Pflanzen*. II. Mitteilung. Auch Verss. im offenen Felde bestätigten die früheren (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 1015; C. 1906. II. 532) guten Erfahrungen über den Einfluß des Mangans auf die Vegetation. Am günstigsten wirkten bei Getreide $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$ und MnO_2 . Humushaltigem Boden kann man ohne Schaden verhältnismäßig mehr Mangansalz zuführen als anderen Böden. Die folgende Tabelle enthält, bezogen auf 1 ha, die Menge Mangansalz in kg, die den höchsten Ertrag ergibt, u. daneben diejenige, die bereits in wenigen Tagen den Tod der Pflanzen bedingt:

Natur des Salzes	Menge an Mn, die die höchste Entw. bedingt (pro ha)	Menge an Mn, die tödlich wirkt (pro ha)	Natur des Salzes	Menge an Mn, die die höchste Entw. bedingt (pro ha)	Menge an Mn, die tödlich wirkt (pro ha)
Mn(NO ₃) ₂	40,26	64,72	MnC ₂ H ₄ O ₆	47,12	74,44
MnSO ₄	33,53	63,81	MnSO ₄	16,25	18,96
MnCl ₂	36,04	61,54	K ₂ MnO ₄	20,43	27,19
MnCO ₃	42,17	68,09	KMnO ₄	10,25	15,81
Mn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	44,67	71,23			

Auch diese Verss. bestätigten die früher aufgefundene Abhängigkeit der Toxizität der Mn-Salze von ihrer Dissoziation und der Funktion des Mn als elektro-negatives Element. Das Mangan häuft sich besonders in den Blättern u. vor allem in den Früchten an; es wandert in den Pflanzenzellen analog wie die N-Substanzen und der Phosphor, so daß man an eine Verb. dieser Elemente denken kann, vor allem an eine ziemlich beständige Bindung zwischen Mangan und den Protein-substanzen. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 97—117.) ROTH-Cöthen.

P. Carles, *Fluor in den Schalen der nichtmarinen Mollusken*. In Fortsetzung früherer Beobachtungen (S. 342) teilt Vf. mit, daß Muscheln des Tarnflusses in 100 g an Fluoriden 3—4 mg, Teichschnecken und Tellerschnecken 2—3 mg, Landschnecken (der Gironde und aus Burgund) 2—3 mg enthalten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 101—2. 1/8.) LÖB.

H. Fühner, *Über die hämolytische Kraft der Alkohole* (cf. S. 165). Vf. verteidigt das von ihm mitgeteilte Gesetz, daß jeder höhere normale Alkohol hämolytisch dreimal wirksamer ist als der unmittelbar vorhergehende, und bringt für A., n-Propylalkohol und n-Butylalkohol neue bestätigende Daten (die früheren cf. Zentralblatt f. Physiol. 20. 117; C. 1906. II. 137). Weiter wendet sich Vf. gegen eine Kritik seiner Arbeit von VANDEVELDE, der des Vfs. Methode für nicht einwandfrei hält und andere Werte erhalten hat (s. nachfolgendes Referat). Da die höheren Alkohole swl. in W. sind, hat Vf. Mischungen mit A. angewandt und ungefähr gleiche Werte wie ohne A. bei Berücksichtigung von dessen Einfluß erhalten. Die Differenzen hält er bei einer physiologischen Methode nicht für schwerwiegend. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 221—24. Juni. [16/4.] Würzburg. Pharmak. Inst. d. Univ.) LÖB.

A. J. J. Vandevelde, *Quantitative Ermittlungen durch Hämolyse*. (Antwort auf die Arbeit von H. Fühner: *Über die hämolytische Kraft der Alkohole*.) (Siehe vorst. Referat.) Vf. nimmt die Priorität der Beobachtungen über Hämolyse durch Alkohole auf Grund seiner Arbeiten (Bull. Soc. Chim. Belgique 19. 288; C. 1906. II. 74; woselbst die frühere Literatur nachzusehen) für sich in Anspruch, nachdem bereits HAMBURGER und KOEPPE die hämolytische Methode ausgearbeitet und benutzt haben. Vf. findet das FÜHNERSche Gesetz nach seinen Werten an Alkoholen nicht bestätigt und hält seine Einwendungen gegen FÜHNERS Methode aufrecht. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 225—29. Juni. [27/5.]) LÖB.

Fritz Dautwitz und Karl Landsteiner, *Über Beziehungen der Lipide zur Serumhämolyse*. Im Verfolg von Verss., die Kenntnis der antihämolytischen lipoidartigen Stoffe zu erweitern, konnten Vf. feststellen, daß bei Verwendung gleichartigen Blutes und Extraktes der durch Aceton fällbare Teil der Extrakte eine beträchtlich stärkere antihämolytische Wrkg. haben kann, als der in Aceton lösliche

Anteil. Die Wrkg. des Acetonpräcipitates übertrifft meist merklich die des Gesamt-extraktes. Die Hemmung wird in einigen Verss. schon durch auffallend kleine Substanzmengen hervorgerufen und zeigt, wenn Meerschweinchen- u. Schweineblut zum Vers. verwendet wird, deutliche Spezifität. Es darf hingegen nicht übersehen werden, daß bei anderen Kombinationen (Hühnerserum-, Meerschweinchen- und Schweineblut) die Hemmungswrkg. des Extraktes, sowie der daraus hergestellten Fraktionen erstens beträchtlich geringer ist u. zweitens keine deutliche Spezifität hat. Die Hemmungswrkgg. der Extrakte verhalten sich so, daß der durch Aceton fällbare Teil auf die hitzebeständige Komponente normaler Serumbämolysine wirkt, nicht aber der Immnhämolysine. Hingegen hemmt der bei der Ausfällung nicht niedergeschlagene Teil der Extrakte den Effekt des sogenannten Komplements, und zwar sowohl bei Normal- als bei Immunserum. Dieser Effekt ist im Falle der normalen Sera meist beträchtlich geringer als der durch die andere Fraktion des Extraktes bewirkte. Bei Verss. über die lysinogene Wrkg. von entfetteten Stromata zu der der extrahierten fettartigen Substanzen zeigten sich die Extrakte von viel geringerer lysinogener Wirksamkeit als die Stromata. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 431—52. Mai. Wien. Pharmokolog. u. patholog. anatom. Inst.) БРАМН.

W. Alberda van Ekenstein u. J. J. Blanksma, *Der Zucker aus Froscheiern*. Durch Hydrolyse der schleimigen Umhüllung von Froscheiern mittels verd. HCl wurde *Galactose* erhalten. (Chemisch Weekblad 4. 407—11. 29/8. Amsterdam.)

HENLE,

F. Maignon, *Verteilung des Muskelglykogens bei ernährten und hungernden Individuen. Einfluß der Jahreszeiten auf den Gehalt der Muskeln an Glykogen*. Der Glykogengehalt entsprechender Muskeln der linken und rechten Seite zeigt bei ernährten Hunden große, unregelmäßige Unterschiede, die unter dem Einfluß des Hungerns abnehmen. Die Verteilung des Glykogens auf die verschiedenen Teile eines Muskels (Schenkelmuskel des Hundes) ist stets zugunsten der mittleren Partien und im übrigen anscheinend regellos. Im Hungerzustand wird die Verteilung regelmäßiger.

Der Gehalt der Muskeln an Glykogen zeigt außer individuellen Schwankungen eine ausgesprochene Abhängigkeit von der Jahreszeit, besitzt im Februar und März ein Maximum und im Sommer, etwa im Juli, ein Minimum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 334—37. [29/7.*].)

LÖB.

A. Guillaumin, *Milchiger, Nucleoalbuminoid enthaltender Urin*. Die mikroskopische und chemische Analyse dieses selten vorkommenden Urins ergab die Ggw. von Fett (3,30 g im l) und eines Nucleoalbuminoids (0,19 g im l), aber kein Albumin. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 410—11. Juli.)

LÖB.

Leo Pollak, *Über die Abspaltung von Aceton aus acetessigsäuren Salzen durch Organauszüge und Eiweißkörper*. Bei Digestion von acetessigsäurem Na mit Blutserum oder Organauszügen erfolgt ein beschleunigter Zerfall des Salzes unter Abspaltung von CO₂ und B. von Aceton. Die wirksame Substanz im Serum erwies sich als ein organisch nicht dialysabler Körper, der hitzebeständig ist und nicht fermentartig wirkt. Die Vermutung, daß im Serum die Eiweißkörper das wirksame Agens darstellen, konnte bestätigt werden. Durch Umfällen gereinigtes Globulin, sowie krystallisiertes Serumalbumin zeigen deutlich eine spaltende Wrkg. Andere gereinigte Eiweißkörper, wie Casein (HAMMARSTEN) und krystallisiertes Edestin, haben den gleichen Einfluß. Dieselbe Wrkg. zeigen ferner das Wittepepton, sowie durch fraktionierte Salzfallung aus demselben isolierte Hetero- u. Deuteroalbumose. Aber auch abiurete Spaltungsprodd. des Eiweißes sind wirksam, ebenso reine Amino-

säuren, wie Leucin, Alanin etc. ferner gewisse Amide. Von anorganischen Substanzen kommen nur die Ammoniumsalze in Betracht. Gemeinsam ist allen diesen Substanzen das Vorhandensein von NH_2 -Gruppen. Die zu den Verss. benutzte colorimetrische Methode beruht auf der Rotfärbung durch Eisenchlorid. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 232 bis 250. Wien. K. K. serotherapeutisches Inst.) BRAHM.

O. Matter, *Über die Färbung des Harnes bei Lysolvergiftung*. Im Gegensatz zu der in der Literatur vorhandenen Angabe, daß Urin sich nach Lysolvergiftung nicht dunkel färbt, konnte Vf. eine starke Dunkelfärbung des Harnes nach Lysolvergiftung feststellen. Eine Entscheidung, ob Carbol- oder Lysolvergiftung vorliegt, läßt sich aus der Dunkelfärbung des Harnes nicht ziehen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 251—52. Straßburg. 3/6. Bürgerhospital.) BRAHM.

Ch. Porcher u. Ch. Hervieux, *Harnfärbung als Folge der Eingabe von Indolcarbonsäure*. Nach früheren Verss. der Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 486; C. 1905. II. 1276) tritt im Urin von Tieren nach innerlicher Darreichung der Homologen des Indols: Skatol, 2-Methylindol, 2,3-Dimethylindol, Äthylindol nicht die Indigork. auf, sondern es bildet sich nach Zusatz von HCl rote Färbung und später unter Entfärbung der Fl. Ausscheidung von in CHCl_3 swl. Flocken, die in Amylalkohol ll. sind. Die Seitenketten werden also nicht im Organismus abgespalten. Auch die Indolcarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{NH} \end{array}\right\rangle\text{C}-\text{COOH}$, oder ihr Äthylester verliert im Organismus nicht CO_2 , führt daher im Urin auch nicht zur Indicanbildung, sondern der Urin gibt bei Zusatz von HCl u. einem schwachen Oxydationsmittel Violettfärbung, die nur schwer in CHCl_3 übergeht. Nach dem Einengen des Urins im Vakuum löst sich aber der Farbstoff leicht in CHCl_3 , das durch NaOH entfärbt wird, während nach erneutem HCl -Zusatz die Färbung wiederkehrt. Es resultiert also auch hier kein direktes Derivat des Indoxyls. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 345—47. [29/7.*].) LÖB.

Gennaro d'Errico, *Über die physiko-chemischen Verhältnisse und die Harnsekretion bei Hühnern. Experimentelle Untersuchungen*. Vf. stellt Verss. an, um die verschiedenen Mechanismen der Regulierung des osmotischen Druckes in tierischen Fl. zu erklären, besonders die *Bedeutung der Nierenfunktion der Vögel*. Es wurde ein systematisches Studium der physiko-chemischen Eigenschaften des normalen Urines der Vögel im Vergleich mit denjenigen des Blutes angestellt, ferner die Harnsekretion bei Vögeln, bei denen der osmotische Druck des Blutes durch intravaskuläre Injektionen von hypertonen und hypotonen Kochsalzlgg. erhöht oder vermindert war. Die Vögel sind nach den Verss. des Vfs. viel weniger als die Säugetiere mit Schutzrichtungen gegen starke Erhöhungen der Molekularkonzentration ihrer zirkulierenden Fl. ausgestattet. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 453—69. Mai. Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.) BRAHM.

Ivar Bang, Malte Ljungdahl und Verner Böhm, *Untersuchungen über den Glykogenumsatz in der Kaninchenleber*. Vf. teilen Verss. mit über die Bedeutung des Nervensystems für die Sekretion des *Leberenzym*s. Bezüglich des Glykogenumsatzes beim Kaninchen nach dem Nackenschlage wurde festgestellt, daß die nach einer Erschütterung auftretende Glykosurie wenigstens in dem ersten Stadium auf einer Hypersekretion der Leberdiastase beruhen kann. Die Zuckerproduktion beim Zuckerstich stammt von einem Glykogenumsatz in der Leber her und wird durch das spezifische Leberenzym verursacht. Vf. glauben in Übereinstimmung

mit ihren Befunden nach Vagusreizung, die nach Nervenreizung auftretende Glykourie prinzipiell als einen Muskeldiabetes ansehen zu können, der sekundär einen Leberdiabetes bewirkt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 1—34. Juni. [21/2.] Lund. Physiol.-chem. Lab. d. Univ.) BRAHM.

Carlo Gioffredi, *Die Zerstörung des Adrenalins im Organismus*. Das Adrenalin wird in einigen Organen und Geweben in ein inaktives Prod. umgewandelt; am wirksamsten sind in dieser Hinsicht die Leber und das Blut, weniger die quergestreifte Muskulatur. Andere Organe, Niere, Lunge, Gehirn, zeigten keine nennenswerten Einw. auf die Giftigkeit des Adrenalins. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 127 bis 161. Februar-April. 1907. [Oktober 1906.] Neapel. Inst. di Farmacol. Sperim. della R. Scuola Sup. die Medic. Veterin.) ROMA.

W. Falta, F. Grote u. R. Staehelin, *Versuche über Stoffwechsel und Energieverbrauch an pankreaslosen Hunden*. Vff. schließen aus ihren bisherigen Verss., daß die völlige Ausschaltung des Pankreas aus dem Stoffwechsel zu einer enormen Steigerung des Eiweißzerfalles führt, der die gewöhnliche Hungerzersetzung um 300—500% übertreffen kann. Der vollständige Mangel an Kohlehydraten ist in erster Linie die Ursache für die enorme Steigerung des Eiweißzerfalles. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 199—231. August. Basel. Mediz. Klinik.) BRAHM.

Agenore Zeri, *Ist Pilocarpin ein Cholagogum?* Nach den Verss. muß diese Frage verneint werden. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 35—56. Januar-März. 1907. [April 1906.] Rom. Inst. di Clinica medica della R. Univ.) ROMA.

Alexandre Hébert, *Die relative Giftigkeit der Chrom-, Aluminium- und Magnesiumsalze; Vergleich mit der entsprechenden Eigenschaft der seltenen Erden*. Die Verss. werden, wie die früheren (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 690; C. 1907. I. 127) angestellt und ergeben für die Abnahme der Giftigkeit gegenüber Fröschen u. Meerschweinchen die Reihenfolge: Zr, Th, Cr, Al, Ce, La, Mg. Die vier ersten Metalle sind ausgesprochene Gifte für Tiere und niedere Organismen (Aspergillus, Hefe, Diastase, Emulsin), während die drei letzten mehr oder weniger unschädlich sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 337—40. [29/7.*]) LÖB.

J. Chevalier und A. Goris, *Pharmakodynamische Wirkung des Colatins* (cf. S. 417). Das Colatin kommt in der Colanuß in lockerer Verbindung mit Kaffein vor. Vff. untersuchten seine Wrkgg. bei intravenöser Applikation. Es ist wenig giftig und ruft erst bei stärkeren Dosen ausgesprochene Erscheinungen hervor, die den durch Kaffein veranlaßten bezüglich der Wrkg. sowohl auf das Muskelsystem wie auf den nervösen App. so entgegengesetzt sind, daß es als Gegenmittel bei Kaffeinvergiftungen indiziert sein dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 354 bis 355. [29/7.*]) LÖB.

A. Sartory, *Schädliche Wirkung gewisser anorganischer und organischer Substanzen auf die Fische*. Nach einer Übersicht über die früheren einschlägigen Verss. teilt Vf. mit, daß nach seinen Unterss. mit Strychninsulfat, Atropinsulfat u. Morphinchlorhydrat kleinere Fische (Goldfische, kleine Karpfen, Gewicht 15—20 g) schnell vergiftet werden. 0,003—0,004 g Strychninsulfat im l wirken tödlich unter Erzeugung heftiger Krämpfe, die beim Übertragen der Fische in frisches Flußwasser aufhören. Trotzdem sterben die Tiere nach 3 Tagen. Atropinsulfat wirkt erst in Mengen von über 0,20 g im l tödlich, während Morphinchlorhydrat bis 1,9 g im l vertragen wird. Die Fische scheinen sich an letzteres gewöhnen zu können, so daß man nach und

nach die Dosis auf 2,30 g im l steigern konnte. (Bull. d. Science Pharmacol. 14. 397—400. Juli.) LÖB.

Gärungschemie und Bakteriologie.

W. Henneberg, *Bakteriologische Untersuchungen über Weinessiggärung*. Die verschiedene Beschaffenheit der Hautbildungen auf der Oberfläche säuernder Essigmaischen in den Weinessigfabriken, die nach dem Orleansverf. arbeiten, ist auf das Vorhandensein verschiedener Pilze, Essigbakterienarten und Kammhefen, zurückzuführen. Letztere sind stets schädlich, da sie Essigsäure verzehren; aber auch manche Bakterienarten sind Schädlinge, weil sie nur sehr langsam säuern (*B. xylinum*) oder den Essig trüben (*B. ascendens*). Es empfiehlt sich daher die Anwendung von Reinkulturen in der Essigfabrikation. Nach den Verss. des Vf. eignen sich dazu besonders *B. orleanense* und *B. xylinoides* (vergl. auch Dtsch. Essigind. 9. 161; 10. 89; C. 1905. II. 157; 1906. I. 1796), welche Arten wahrscheinlich identisch sind. Um in dem auf Essig zu verarbeitenden Wein die Essigaale, die Kammhefen und unerwünschten Essigbakterien abzutöten, genügt ganz kurzes Erhitzen auf 48—50°. Essigmaischen sollen nicht über 2—2,5% Anfangssäure und auch von vornherein nicht allzuviel A. enthalten; indessen gewöhnen sich die Bakterien sehr rasch an größere Säure- und Alkoholmengen. Eventuell in größerer Menge vorhandene schädliche SS. (Weinsäure) müssen mit Soda abgestumpft werden.

Der zu verwendende Wein wird zunächst durch einige Vorproben auf seine Brauchbarkeit geprüft, bei 50° pasteurisiert und durch Hautübertragung mit einer Reinkultur oben genannter Arten, die von der Versuchsanstalt Berlin bezogen werden kann, geimpft. Die Haut entwickelt sich sehr schnell, die Gärung geht rasch von statten, der gewonnene Essig ist völlig blank und besitzt hervorragend schönes Aroma. Auch bei Anwendung absoluter Reinkulturen kann die Haut ein sehr verschiedenes Ansehen haben. Meist bildet sich eine Seidenpapierhaut, manchmal aber auch eine lederartig zähe Xylinumhaut, oft beide nebeneinander. Das Auftreten der Xylinumhaut ist im höchsten Grade unerwünscht, da sie die Oxydation erheblich beeinträchtigt; Versuche, ihre Bildung zu verhindern, sind in Angriff genommen. (Dtsch. Essigind. 11. 261—63. 9/8. 269—71. 16/8. [9/6*].)

MEISENHEIMER.

F. Rothenbach und W. Hoffmann, *Untersuchungen über die näheren Eigenschaften der Alkoholoxydase*. Die Verss. wurden angestellt zur Entscheidung der Frage, ob die Wrkg. der *Essigbakterienoxydase* durch H_2O_2 begünstigt wird. Zur Verwendung kamen Reinkulturen von *Weinessigbakterie* β -R (HENNEBERG), welche auf Weinmaische gezüchtet wurden. Die Bakterien wurden in der üblichen Weise (BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 634; C. 1903. I. 730; BUCHNER u. GAUNT, LIEBIGS Ann. 349. 140; C. 1906. II. 1513; ROTHENBACH u. EBERLEIN, Dtsch. Essigind. 9. 233; C. 1905. II. 642) in das Acetondauerpräparat verwandelt, mit Sand, Kieselgur und $CaCO_3$ verrieben und mit 4% ig. Alkohol ohne oder mit Zusatz von 0,5% H_2O_2 bei Gegenwart von Toluol angesetzt; durch beide Verss. wurde 3 Tage lang Luft hindurch geleitet. In dem Vers. ohne H_2O_2 hatten 2,3 g Dauerbakterien 0,0582 g, in dem Vers. mit H_2O_2 die gleiche Bakterienmenge nur 0,0450 g Essigsäure gebildet. Das H_2O_2 veranlaßte also keine erhöhte Säurebildung. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 30. 368. 22/8.)

MEISENHEIMER.

E. Kayser u. H. Marchand, *Einfluß der Mangansalze auf die alkoholischen Hefen*. Setzt man einer Mischung von Trauben- oder Fruchtzuckerlag. und Hefe geringe Mengen eines Mn-Salzes zu, so wird die Gärung weiter geführt, als ohne

den Zusatz. Die Wrkg. auf Traubenzucker ist stärker, als die auf Fruchtzucker. Einige Werte sind die folgenden:

		Verschwundener Zucker in %	
		Fruchtzucker	Traubenzucker
Hefe	ohne Mn-Salz	94,4	93,5
	mit Mn Salz	95,0	95,6
	ohne Mn-Salz	77,4	97,2
	mit Mn-Salz	81,3	99,2
	ohne Mn-Salz	96,9	94,3
	mit Mn-Salz	98,0	93,3

Vff. empfehlen die Anwendung von Mn-Salzen in h. Ländern, wo die Gärung häufig langsam verläuft, und erwähnen die bei der Hefe zu berücksichtigenden Faktoren: Zuckergehalt, Säuregrad, Temperatur, Rasse, Alter, Zustand, Ursprung und Gewöhnung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 343—45. [29/7.*]) LÖB.

H. G. Ringeling, *Näheres über die Absterbetemperatur der Colibazillen*. Nach JONG u. DE GRAAFF sollen Coliarten existieren, die, 30 Min. lang in Milch einer Temperatur von 65—66° ausgesetzt, noch lebensfähig bleiben. Mit Rücksicht auf diese Behauptung wurde eine solche Coliart im OSTWALDSchen Thermostat $\frac{1}{2}$ Std. lang in Bouillon und in Milch der Einw. einer Temperatur von 65—66° überlassen, und alsdann auf ihre Entwicklungsfähigkeit untersucht. Es zeigte sich, daß die Organismen eine derartige Behandlung nicht aushalten, und die gegenteiligen Resultate von JONG u. DE GRAAFF müssen darauf zurückgeführt werden, daß bei deren Methode nicht alle Organismen wirklich der angegebenen Temperatur ausgesetzt waren. (Chemisch Weekblad 4. 471—76. 20/7. Amsterdam.) HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hermann C. T. Gardner, *Über antiseptische und desinfizierende Mittel*. Es werden Geschichte, Eigenschaften und Verwendung der Antiseptica besprochen u. einige Methoden zu deren Untersuchung beschrieben. (Pharmaceutical Journ. [4] 24. 744—45. 8/6.) HENLE.

H. Schnegg, *Das neue Montanin*. (Vgl. LINDNER u. MATTHES, Dtsch. Essig-ind. 8. 20; C. 1904. I. 686. WILL u. BRAUN, Ztschr. f. ges. Brauwesen 27. 521; C. 1904. II. 1077.) Dieses Desinfektionsmittel wird neuerdings als Prod. von konstanter Zus. in den Handel gebracht. Es enthält 28—30% Kieselfluorwasserstoffsäure, wovon etwa 90% als freie S. vorhanden sind, und ist praktisch eisenfrei (nicht mehr als 0,07% Fe). Zur Prüfung auf die keimtötende Wrkg. wurden 10 ccm mit 0,1—3% Montanin versetzter Nährsg. mit $\frac{1}{2}$ ccm Organismenbrei, bezw. -aufschlammung vermischt, nach 15 Min. bis 24 Stdn. je 1 Platinöse voll herausgenommen und in frische Nährsg. übertragen. Die Beobachtungsdauer betrug 6 Tage. Zur Unters. kamen verschiedene Hefen, Schimmelpilze und Bakterien, sowie eine Mischung von Organismen, wie sie in einem Betriebe vorgefunden wurde. Die Resultate sind in ausführlichen Tabellen wiedergegeben; es werden z. B. Hefen durch 12-stdg. Einw. einer 0,4%ig. und 2-stdg. Einw. einer 2%ig. Lsg. getötet; ähnliche Zahlen gelten für Bakterien und Schimmelpilze. Die größte Widerstandsfähigkeit zeigte *Monilia*, welche erst nach 24-stdg. Einw. einer 2%ig. Montaninlsg. die Keimfähigkeit verlor. — Was die *entwicklungshemmende Kraft* des Präparates betrifft, so sind schon in 0,1%ig. Lsgg. über 50% der untersuchten Organismen

nicht mehr wachstumsfähig; eine 0,4%ig. Lag. verhindert jede Entw. — Das neue Montanin übertrifft das frühere Präparat zwar nur wenig in seiner keimtötenden und entwicklungshemmenden Kraft, empfiehlt sich aber durch die Konstanz seiner Zus. und seiner Eisenfreiheit. (Ztschr. f. ges. Brauw. 30. 407—12. 2/8. 420—24. 9/8. Weihenstephan.)

MEISENHEIMER.

E. Manceau, *Über den Coccus anomalus und die Blausucht der Champagnerweine*. Vf. wendet sich gegen die Ansicht von MAZÉ und PACOTET (S. 834), daß die Blausucht durch eine Mikrobe, *Coccus anomalus*, veranlaßt sei, und betont im Anschluß an frühere Verss. mit KAYSER (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 247; C. 1906. II. 697), daß bald chemische Ursachen, bald Mikroben der verschiedensten Art Blausucht hervorrufen können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 352—53. [29/7.*].)

LÖB.

Ch. Girard u. Truchon, *Über die Destillation des Weines im luftleeren Raume*. Wird Wein im luftleeren Raum und bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur destilliert, so wird ein Branntwein von viel feinerem Geschmacke erhalten, als solchen über freiem Feuer oder mit Dampf destillierte Weinbranntweine besitzen. Der Rückstand verliert dabei nicht an Güte gegenüber dem ursprünglichen Weine und ist in seiner Zus. nicht verändert; er ist klar und scheidet auch selbst nach Monaten keinen Nd. ab. Nur der Farbstoff schlägt leicht in Gelb um, wie dies alte Weine tun. Durch Verss., deren Ergebnisse in einer Tabelle ausführlich zusammengestellt sind, zeigen Vf., wie diese alkoholfreien Rückstände, abgesehen vom direkten Genuße, nutzbar zu machen sind durch Vermischen mit Wein, A. oder Essigsäure, durch Wiedervergären nach Zusatz von Zucker u. a. m. (Moniteur scient. [4] 21. II. 441—44. Juli.)

RÜHLE.

H. C. Gore, *Untersuchungen von Apfelsaft*. Vf. berichtet über die *Unterss. von Apfelsäften*, und zwar: a. der Säfte ausgesuchter Äpfel für die Ciderfabrikation, b. von Säften, die den Ciderfabriken zu verschiedenen Zeiten während der Saison entnommen wurden, c. von Säften bestimmter, in Nehawka gewachsener Apfelsorten, d. der Säfte von Sommeräpfeln, mit Rücksicht auf deren Verwertbarkeit für die Essigfabrikation, und e. der Säfte faulender Äpfel. Betreffs der Resultate sei auf das Original verwiesen, nur sei erwähnt, daß es nach den Unterss. des Vfe. bei der *Fabrikation von Essig* normaler Stärke sehr störend wirken kann, wenn dem Saft gesunder Äpfel sauer gewordener Apfelsaft zugemischt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1112—19. Juli. Bureau of Chem. Division of Foods.)

ALEXANDER.

Medizinische Chemie.

H. M. Vernon, *Die Löslichkeit von Luft in Fetten und ihre Beziehung zur Taucherkrankheit*. Bei niederer Temperatur lösen Fette etwa fünfmal soviel Stickstoff als ein gleiches Volumen W. oder Blutplasma. Vf. findet folgende Werte für die Löslichkeit:

100 cem Olivenöl enthalten:			100 cem Lebertran enthalten:		
	bei 15°	bei 37°		bei 15°	bei 37°
O	2,28 cem	2,33 cem	O	2,39 cem	2,22 cem
N	5,26 „	5,19 „	N	5,06 „	5,08 „
CO ₂	0,26 „	0,16 „	CO ₂	0,21 „	0,21 „
100 cem Speck enthalten bei 45°:					
	O 2,33 cem,	N 5,11 cem,		CO ₂ 0,13 cem.	

Da die Eigenschaften des menschlichen Fettes etwa in der Mitte zwischen denen des Lebertrans und des Speckes liegen, so folgert Vf. etwa gleiche Löslichkeitsverhältnisse für das erstere. Bei plötzlicher Druckverminderung entweicht das gelöste Gas, besonders N, in Gasblasen, so daß die Symptome, die bei Arbeitern auftreten, welche plötzliche starke Druckveränderungen erleiden, wie Arbeiter an Brückenfundierungen und Taucher, mit dem Lösungsvermögen des Fettes für Luft in Zusammenhang zu stehen scheinen. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 366 bis 371. 30/5. [1/4.] Oxford. Magdalen College.) LÖB.

V. Babès, *Über die Behandlung der Pellagra mit Atoxyl*. Das Atoxyl besitzt eine spezifische Wrkg. auf Pellagra, die in einer vorübergehenden Temperaturerhöhung, einem schnellen Zurückgehen der Symptome bis zur Heilung in Erscheinung tritt. Über die Dauer dieser Wrkgg. steht das Urteil noch aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 137—38. [8/7.*]) LÖB.

Julius Baer u. Léon Blum, *Über die Einwirkung chemischer Substanzen auf die Zuckerausscheidung und die Acidose*. Im Verlauf von Verss., welche den Einfluß von Amino- u. Oxyssäuren auf die Acidose aufklären sollten, stellten Vff. noch Verss. an Hunden an, die im Hungerzustande Phlorizin subcutan erhielten. Da unter diesen Bedingungen bei Hunden, die hungern oder trotz Fütterung im Stickstoffdefizit sich befinden, innerhalb einer gewissen Zeit die Ausscheidung der Acetonkörper von Tag zu Tag zunimmt, war es möglich, unter günstigen Bedingungen den Einfluß von Substanzen auf die Acidose zu prüfen. Der Zucker wurde im Harn polarimetrisch, das Aceton nach MESSINGER-HUPPERT nach zweimaliger Destillation titriert. Die Oxybuttersäure wurde nach der Methode von MAGNUS-LEVY durch Polarisation des aus dem Urin erhaltenen Ätherextraktes ausgeführt. Es wurden gesättigte Fettsäuren, die entsprechenden Oxy- und Aminosäuren untersucht. Auffallend zeigte sich das Verhalten der Glutarsäure, die gleichzeitig ein Absinken der Zucker- und Acetonkörperausscheidung bis nahe an die Normalwerte bewirkte. Je stärker die Zuckerausscheidung und je schwerer die in der Acidose sich kundgebende Stoffwechselstörung, um so ausgesprochener ist die Wrkg. der Glutarsäure. Die Wrkg. der S. erstreckt sich nicht auf die Ausscheidung von vorgebildetem Zucker, sondern auf die B. von Zucker aus anderem Material als Kohlehydraten. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 80—104. Juni. Straßburg. Mediz. Klinik.) BRAHM.

Artur Marum, *Über die Beziehungen zwischen dem Glykogengehalt der Organe und der Acidose beim Phlorizindiabetes*. Vf. konnte durch große Phlorizindosen, die eine starke Acidose mit beträchtlicher Zuckerausscheidung bei Hungertieren hervorrufen, die Tiere in kurzer Zeit glykogenfrei machen. Für die Beurteilung des Glykogenbestandes bildet der Ausfall der LEGALSchen Rk. im Harn einen guten Indicator. Fällt sie stark aus, so ist das Tier glykogenfrei, im anderen Falle können sich noch Reste von Glykogen finden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 105—10. Juni. Straßburg. Mediz. Klinik.) BRAHM.

Wilhelm Dreyfus, *Flüssige Seife*. Vf. beschreibt einen kleinen App. aus Glas, der gestattet, die in der Medizin zur Sterilisierung der Haut benutzte fl. Seife einwandfrei und geschützt vor Zers. und Infektion aufzubewahren und daraus zugleich leicht in beliebiger Meuge zu entnehmen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 597—98. 15/6. [19/4*].) RÜHLE.

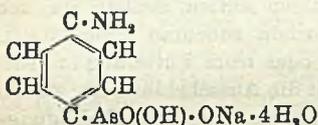
Ed. Desesquelle, *Natriumnitrit gegen die bei Tabes auftretenden Schmerzen*.

Subcutane Injektionen von steigenden Dosen Natriumnitrit führen zur dauernden Linderung der Schmerzen. Man beginnt mit 0,01 g im cem täglich während zehn Tagen, setzt 10 Tage aus und wiederholt die Kur mit 0,02 g. Nach einer abermaligen Unterbrechung von 10 Tagen wird 0,03 g injiziert etc., bis 40—50 Injektionen gegeben sind. Die tägliche Dosis kann ohne Schaden 0,1 g Natriumnitrit betragen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 413—14. Juli.) LÖB.

Pharmazeutische Chemie.

W. P. H. Van den Driessen Mareeuw, *Das Hautpulver „Polmo“*. Die Analyse dieses Pulvers, welches gegen Jucken gute Dienste tun soll, ergab 50 Tl. palmitinsäures Zink, 42 Tl. stearinsäures Zink, 7,25% Mg(OH)₂ u. 0,75% Bergamottöl. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 938—41. 3/8. Utrecht.) HENLE.

Ernest Fourneau, *Über das Atoxyl*. (Vergl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 332; C. 1907. I. 1806.) Nach EHRlich und BERTHEIM (Berl. klin. Wchschr. 1907.



982) besitzt das Atoxyl die nebenstehende Formel. Die Ggw. einer freien Aminogruppe im Atoxyl erklärt einzig die Löslichkeit der freien S. in verd. Mineralsäuren, die leichte B. eines Acetylderivats und die Umwandlung in p-Jodanilin. Da eine vergleichende Unters. der physikalischen und

chemischen Eigenschaften die völlige Identität des Atoxyls mit der Na-Verb. des Arsensäureanilids von BÉCHAMP ergab, so ist der BÉCHAMPsche Körper nicht die Na-Verb. des Arsensäureanilids, sondern das *Natriumanilarsinat*. — Das Atoxyl ist ein weißes, krystallinisches Pulver von erfrischem Geschmack, l. in ca. 6 Tln. W. bei 17°, ll. in sd. W., in wasserfreiem Zustande ll., in wasserhaltigem Zustande wl. in Holzgeist. Eine 10%ig. Atoxylsg. gibt mit Ferrosulfat einen olivgrünen, im Überschuß des Fällungsmittels unl. Nd., mit HgCl₂ eine weiße, unl. Fällung, mit NiCl₂ und MgSO₄ zunächst eine klare Fl., weiterhin einen krystallinischen Nd., mit CoCl₂ eine rosafarbene, krystallinische Fällung. Das Mg-Salz ist in h. W. ll., in k. W. wl., die Ba-, Sr-, Ca- und Li-Salze sind l. in W., das Ag-Salz ist weiß und unl. in W. Mineralsäuren fällen aus einer Atoxylsg. bei vorsichtigem Zusatz die freie Arsensäure aus, welche sich in einem Überschuß des Fällungsmittels löst.

Das Atoxyl wird empfohlen zur Behandlung sämtlicher Hautkrankheiten, der Anämie, Tuberkulose etc. Es ist ein Spezifikum gegen die Schlafkrankheit und möglicherweise auch gegen die Syphilis. Die Atoxylsgg. zers. sich beim Erhitzen u. müssen daher nach dem TYNDALLschen Verf. sterilisiert werden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 528—37. 1/6.) DÜSTERBEHN.

Atherton Seidell, *Die Löslichkeit von Acetanilid, Phenacetin, Kaffein und Salol in verschiedenen Lösungsmitteln*. In der Absicht, eine Methode zur Trennung einiger der Konstituenten von käuflichen Neuralgiemitteln auszuarbeiten, hat Vf. die Löslichkeit von Acetanilid, Phenacetin, Kaffein und Salol in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Die eingeklammerten Zahlen sind die D.D. der gesättigten Lsgg. Bei der Trennung verschiedener Mengen Salol, Kaffein und Acetanilid wurden ziemlich gute Resultate erhalten, wenn aus dem Gemisch durch Digerieren mit Toluol zuerst das Salol und dann durch Amylalkohol Acetanilid entfernt wurde. Da keine der vier Verbb. in irgend einem der Lösungsmittel vollkommen unl. ist, ist keine scharfe Trennung zu erwarten. Dies ist besonders dann der Fall, wenn es sich

Lösungsmittel	D. des Lösungsmittels	t°	Gramme in 100 g der gesättigten Lsg.			
			Acetanilid	Phenacetin	Kaffein	Salol
Wasser . . .	0,997	25	0,56	0,11	2,14	unl.
Äther. . . .	0,716	"	7,7	1,56	0,27	—
Chloroform . .	1,476	"	16,6	4,76	11,0	—
Aceton	0,827	30—31	31,15 (0,902)	10,68	2,18 (0,832)	90,99
Benzol	0,872	"	2,46 (0,875)	0,65 (0,873)	1,22 (0,875)	88,57 (1,148)
Benzaldehyd . .	1,055	"	18,83 (1,068)	8,44 (1,063)	11,62 (1,087)	?
Amylacetat . .	0,860	"	10,46 (0,882)	2,42 (0,865)	0,72 (0,862)	85,29 (1,136)
Anilin	1,02	"	19,38 (1,034)	9,46 (1,025)	22,89 (1,080)	sl.
Amylalkohol . .	0,814	25	14,00	3,51 (0,819)	0,49 (0,810)	20,44 (0,869)
Essigsäure (99,5%) . . .	1,055	21,5	33,21	13,65 (1,064)	2,44	63,24 (1,143)
Xylol	0,847	32,5	1,65 (0,847)	1,25 (0,847)	1,11 (0,847)	87,14
Toluol	0,862	25	0,50 (0,862)	0,30 (0,863)	0,57 (0,861)	83,62 (1,128)

um Gemische handelt, bei denen einzelne der Substanzen in relativ kleinen Mengen zugegen sind. Für die Verwendung der Löslichkeit für quantitative Trennungen wäre es auch erforderlich, den Einfluß zu untersuchen, den die Ggw. einer Substanz auf die Löslichkeit der anderen in einem gegebenen Lösungsmittel ausübt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1088—91. Juli. Bur. of Chem. Drug. Lab.) ALEXANDER.

Atherton Seidell, *Eine schnelle Methode zur quantitativen Bestimmung von Acetanilid in Neuralgiemitteln*. Nach den Unterss. von VAUBEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 67. 476; C. 1903. I. 1328) und von RIEDEL (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 243; C. 1906. II. 869) können Phenol oder Anilin durch Titration mit eingestellter Kaliumbromatlg. genau bestimmt werden. Da *Acetanilid* sowohl in saurer, als auch in alkal. Lsg. leicht verseift wird, hat Vf. die Anwendbarkeit dieser Methode für die Best. des Anilins geprüft, das aus Acetanilid durch Verseifung in stark saurer Lsg. in Freiheit gesetzt wird. Die Verss. haben ergeben, daß Acetanilid auf diese Weise sowohl allein, als auch in Gemischen mit Kaffein, Salol, Natriumdicarbonat und Zucker, d. h. also in Gemischen wie sie als Neuralgiemittel im Handel sind, genau bestimmt werden kann. Zur Herst. der Kaliumbromatlg. versetzt man eine kalte, fast gesättigte, wss. Lsg. von ca. 100 g KOH mit Brom, bis nichts mehr aufgenommen wird, verd. etwas mit W., vertreibt überschüssiges Br durch Erhitzen und verdünnt auf ca. 2 l. Die Lsg. wird entweder gegen reines Anilin oder gegen Acetanilid eingestellt. Im letzteren Falle kocht man das Acetanilid zuerst einige Minuten lang in einer mäßig konz. Lösung von HCl und titriert die h. Lsg. Die Bromatlg. wird so verd., daß 1 ccm 0,01 g Acetanilid entspricht. Ev. kann auch eine verdünntere Lsg. verwendet werden. Zur vollständigen Verseifung des Acetanilids darf die S. nicht schwächer sein, als 1 konz. HCl : 4 W., und es muß mindestens 1 Stde lang auf dem Dampfbade erhitzt oder 5 Minuten lang stark gekocht werden. Bei den Verss. des Vfs. wurden 0,5 g Acetanilid mit ca. 60 ccm HCl-Lsg. in einem 200 ccm-Erlenmeyerkolben erhitzt. Die erhaltenen Resultate stimmten in nahezu allen Fällen innerhalb 1% mit der angewandten Menge überein. Ist Zucker zugegen, so färbt sich die Lsg. bei der Verseifung dunkel. Die Lsg. kann dann meist durch etwas Tierkohle genügend entfärbt werden, doch ist es besser, der Probe das Acetanilid durch Chlf. oder ein anderes Lösungsmittel zu entziehen und im Verdampfungsrückstand zu bestimmen. Bei Ggw. der geringsten Menge von Antipyrin oder Phenacetin, die nach Ansicht des Vfs. ihres höheren Preises wegen sich in käuflichen Neuralgiemitteln meist nicht

neben Acetanilid vorfinden, ist die Titration nicht ausführbar. Verss. des Vfs., Acetanilid auf verschiedene Weise neben Phenacetin zu bestimmen, verliefen negativ. Das einzige Verf., daß Aussicht auf Erfolg bietet, beruht darauf, daß p-Aminophenole durch CaOCl_2 in Chinonchloramide übergeführt werden, die durch reduzierende Agenzien leicht wieder in p-Phenole zurückgeführt werden können (vgl. MEYER, JACOBON, Lehrbuch der organ. Chemie, S. 455). Weitere Verss. nach dieser Richtung hin sind im Gange. (Journ. Amer. Chem. Soc. 29. 1091—95. Juli. Bur. of Chem. Drug. Lab.)

ALEXANDER.

H. P. Madsen, *Haltbare Apomorphinlösungen*. Da zahlreiche Verss. des Vfs., die Apomorphinlsgg. haltbar zu machen, erfolglos waren, so wurde eine Anzahl 1—2½ Jahre alter Lsgg. auf ihre Wirksamkeit geprüft. Die Lsgg. (0,01 g Apomorphin. hydrochlor. in 1 ccm dest. W.) waren grün geworden u. enthielten einen geringen Bodensatz. Verss. mit Hunden, die auf Veranlassung des Vf. von RHOAR CHRISTENSEN vorgenommen wurden, bewiesen, daß die im Äußeren veränderten Lsgg. ebenso kräftig und schnell wirkten wie neue. (Pharmaz. Ztg. 52. 668. 10/8. Kopenhagen.)

BLOCH.

Agrikulturchemie.

F. K. Cameron, J. M. Bell u. W. O. Robinson, *Die Löslichkeit gewisser in alkalischen Böden vorhandener Salze*. In früheren Arbeiten waren Feststellungen über eine Anzahl in trockenen Böden möglicher Systeme von Salzen gemacht worden. Die Vf. gingen bei vorliegender Unters. von einem einfachen System aus und bestimmten durch Hinzufügen anderer Komponenten deren Grenzkurven. Zunächst handelt es sich um Alkalisalze bei der Temperatur von 25°. Es zeigte sich, daß festes CaCl_2 nicht in Berührung mit einer Lsg. von NaCl außer bei sehr niedrigen Konzentrationen des letzteren und bei sehr hohen an CaCl_2 bestehen kann. Es ist daher höchst unwahrscheinlich, daß festes CaCl_2 unter normalen alkal. Bedingungen existiert. Das zweite System enthielt NaCl , Na_2SO_4 und W. Dieses System zeigt drei Kurven, eine stellt Lsgg. dar in Berührung mit festem $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, eine zweite mit festem Na_2SO_4 , und eine dritte mit NaCl . Dieses System diente als Ausgangspunkt weiterer Systeme, indem beim dritten CaSO_4 hinzukam. Dabei wurden Felder für Gips, für ein Doppelsulfat von Na und Ca beobachtet. Weiter wurde die Löslichkeit von CaCO_3 in verschiedenen NaCl - und Na_2SO_4 -Lsgg., bei denen CO_2 ausgeschlossen war, untersucht, ferner auch die Löslichkeit von CaCO_3 in mit CO_2 gesättigten NaCl -Lsgg. — Das siebente System wurde durch Hinzufügung von CaCO_3 zum zweiten System erhalten. Die Grenzkurven waren nur schwach durch den Zusatz der neuen Komponente verschoben, u. es wurde nur ein neues Feld für festes CaCO_3 eingeschoben. Das achte System war gebildet durch Vermehrung des zweiten um CaSO_4 und CaCO_3 unter Ausschluß von CO_2 . Die Kurven nach System 3 erfuhren dabei nur geringe Verschiebung. Endlich wurde das neunte System erhalten, indem alle Lsgg. des achten mit CO_2 bei Atmosphärendruck gesättigt wurden. Dabei verschwand keine feste Phase, und trat keine neue auf. Einige Kurven erlitten Verschiebungen. Die einzelnen Daten und ihre Verwertung zu graphischen Darst. lassen sich bei ihrer Reichhaltigkeit hier nicht wiedergeben und sei daher auf das Original verwiesen.

Es wurde aber gezeigt, daß festes CaCl_2 normal als Bestandteil alkal. Böden nicht zu erwarten ist, ebenso nicht Anhydrid, wenn Soda und Kalk vorherrschen. Unter bestimmten Bedingungen kann ein Doppelsulfat von Ca und Na bestehen, bei höheren Temperaturen als wohlbekannter Glaubertit, bei niederen gemäß der

Formel $2\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$. (Journ. of Physical Chem. 11. 396—420. Mai. Washington. U.S. Department of Agriculture Bureau of Soils.) MEUSSER.

S. de Grazia, *Ausnützung der Rohphosphate bei der Gründüngung*. Die so bewährte Gründüngung der Leguminosen oder Cruciferen bietet noch den Vorteil, daß dadurch auch die im Boden enthaltenen, bezw. ihm zugeführten unl. Phosphate weit besser ausgenutzt werden. Denn durch die stark sauren Wurzelsäfte der umgeackerten Pflanzen werden die Phosphate stärker angegriffen, bezw. in zugänglichere Formen übergeführt. Man wird daher diese Frage näher studieren u. die geeignetsten Pflanzen aussuchen müssen, um so vielleicht an die Stelle der teuren Superphosphate Rohphosphate wenigstens zum Teil setzen zu können. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 54—66. [Dez. 1906.] 1907. Rom. Agrikulturchem. Vers.-Station.)

ROTH-Cöthen.

W. Schneidewind, *Sechster Bericht über die Versuchswirtschaft Lauchstädt. Feldversuche*. (Unter Mitwirkung von D. Meyer, F. Münter, F. Huflage und W. Gröbler.) Aus den Versuchsergebnissen ist folgendes hervorzuheben: 1. Die *Qualität der Feldfrüchte* wird von der Witterung in der Weise beeinflusst, daß in trockenen Jahren mit niedrigeren Erträgen die Körner proteinreicher, die Wurzelfrüchte kohlehydrat- und proteinreicher sind als in feuchten Jahren mit hohen Erträgen. Dagegen zeigt das Lagergetreide nasser Jahre oft bei höheren Erträgen einen hohen Proteingehalt. — 2. Für die Wrkg. und Verwertung des *Stalldüngers* gilt das im 5. Bericht (Landw. Jahrb. 33. 168; C. 1904. II. 362) Gesagte. — 3. Die N-Verluste des Stalldüngers beim Lagern lassen sich dadurch wesentlich einschränken, daß man den frischen Dünger stets auf eine Schicht älteren gärenden Düngers bringt, da so die starke CO_2 -B. das Entweichen von NH_3 , bezw. die Dissoziation des Ammoniumcarbonats hindert. Größere Mengen Gips (5% des Düngers) schränken die N-Verluste etwas ein, wirken aber selbst schädigend. Die beste Konservierung ist die getrennte Gewinnung und Aufbewahrung des Harns. — 4. Die *Gründüngung* wurde von den Rüben und auch vom Hafer gut, von den Kartoffeln sehr unregelmäßig ausgenutzt. — 5. Von den N-Düngemitteln leistete der *Chilesalpeter* bei den meisten Kulturpflanzen das höchste, mit Ausnahme der Kartoffeln, die für *Ammoniak* ebenso dankbar waren. Norwegischer *Kalksalpeter* zeigte die gleiche Wrkg., die *Kalkstickstoffe* im Mittel 80% der Wrkg. des Chilesalpeters. Bei Wintergetreide erwies es sich vorteilhafter, die ganze Menge des N als Salpeter im Frühjahr zu geben. — 6. Zwei verschiedene *Brache-Fruchtfolgen* haben gegenüber der Fruchtfolge mit Erbsen statt Brache zu einem Defizit geführt. — 7. Eine Impfung mit amerikanischen *Nitrokulturen* war in allen Fällen unwirksam, eine solche mit HILTNER'schem *Nitragin* wirkte bei vorher nicht angebauter Seradella sehr gut und steigerte den N-Gewinn außerordentlich. — 8. Die *Saatgut-impregnierung* nach ISZLEIB (cf. KAMBERSKÝ, C. 1906. I. 570) zeigte keinen Erfolg. — 9. Die mit den Weizensortenbauverss. wiederum verbundenen *Backverss.* haben gezeigt, daß die Backfähigkeit weniger von der Sorte als von anderen Umständen, wie Jahreswitterung, Zeit der Ernte, Lagerung etc., und weniger von der Menge als von der Beschaffenheit des Klebers abhängig ist. Der Einfluß der Düngung macht sich nur in extremen Fällen bemerkbar und ist in verschiedenen Jahren ein ganz verschiedener. Bei richtiger u. genügend langer Lagerung kann auch aus einem schlechten *Weizen* ein sehr gut backfähiges Mehl gewonnen werden. Manche frische Weizen können durch Trocknen bei 40—45° verbessert werden. Zusatz von *Zucker* vermag nur bis zu einem gewissen Grade die Backfähigkeit günstig zu beeinflussen, wohl aber die *Diastase* und Diastase enthaltende Prodd.

Fütterungsversuche. (In Gemeinschaft mit D. Meyer u. W. Gröbler.) 1. Für ganz oder nahezu ausgewachsenes *Mastrindvieh* erwiesen sich Rationen mit 12 kg

Stärkewert, 2 kg verdaulichem Eiweiß, 0,6 kg Fett und 12—13 kg verdaulichen N-freien Stoffen (einschließlich Fett \times 2,2 und verdaulicher Rohfaser) auf 1000 kg Lebendgewicht als vollständig ausreichend. Die freie Bewegung übte bei ruhigen Tieren keinen nachteiligen Einfluß auf die Mästung aus. — 2. Bei *Milchkühen* war ebenfalls eine Fettgabe von 0,6 kg auf 1000 kg Lebendgewicht vollkommen ausreichend; höhere Fettgaben (1,2 kg) leisteten im Gegenteil noch etwas weniger. — 3. Bei der *Schweinemast* waren Eiweißgaben von 4,0—3,5 kg in Periode I (50—75 kg Lebendgewicht), 3,5—3,0 kg in Periode II (75—100 kg) u. 2,5—2,0 kg in Periode III (100 kg und darüber) zweckmäßig. Für den Ersatz von Magermilch bewährte sich gutes, gesundes *Fleischmehl* und *Fischmehl*, andere Kraftfuttermittel, wie *Erdnußmehl* und *Mohnkuchen*, brachten nicht den gewünschten Erfolg. — 4. Eine Zulage von Zucker und besonders von *Stärke* in der letzten Mastperiode (je 3 kg auf 1000 kg Lebendgewicht) hat sich als rentabel erwiesen. — 5. Mit direkten Feuer-*gerastete getrocknete Kartoffeln* leisteten bei der Schweinemast weniger als *Mais-* und *Gerstenschrot*. — 6. Nach Verss. mit Mastochsen u. Mastschafen kommt den nach STEFFEN gewonnenen Zuckerschnitzeln nur ein um 1,00—1,20 M. höherer Wert pro 100 kg zu, als gewöhnlichen Trockenschnitzeln. Das *getrocknete Rübenkraut* besitzt keinen höheren Wert als mittleres Wiesenheu. (Landw. Jahrb. 36. 569 bis 745. 29/7. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. F. Hillebrand, *Das Vanadiumsulfid Patronit und dessen mineralische Begleitstoffe aus Minasragra in Peru*. HEWETT (Engineering and Mining Journ. 1906. 385) und BRAVO (Informationes y Memorias of the Society of Engineers of Lima, Peru 8. 171) haben über das V. eines neuen vanadinhaltigen Minerals in Minasragra in Peru berichtet. Dies Mineral ist vom Vf. eingehend untersucht worden. Das vanadinhaltige Material bildet eine Ader, die aus dreierlei Substanzen besteht. Die eine derselben, ein amorphes Material von komplexer mineralischer Zus., wird als „Erz“ bezeichnet. An diese schließt sich ein eigentümliches, koksartiges Kohlenmaterial an, das in eine glänzende, schwarze Substanz übergeht, die von den genannten Autoren als Asphaltit bezeichnet worden ist, obgleich sie aus einer Verb. von Kohlenstoff und Schwefel mit sehr geringem H-Gehalte besteht. Letzterem Material wird der Name *Quisquit* beigelegt. Nach den Unters. des Vfs. enthält es: S (in CS₂ l.) 15,44, S (gebunden) 31,17, C 42,81, H 0,91, N 0,47, O 5,39, W. (bei 105°) 3,01, Asche 0,80%. Das koksartige Material enthält: S (in CS₂ l.) 0,64, S (gebunden) 5,36, C 86,63, H 0,25, N 0,51, O 4,64, W. 0, Asche 1,97%. Die Asche ist stark vanadinhaltig.

Dem vanadinhaltigen Material ist von HEWETT der Name *Patronit* beigelegt worden. Es enthält: S 58,79 (4,5 frei), V 19,53, Mo 0,18, Fe 2,92, Ni 1,87, C 3,47, SiO₂ 6,88, TiO₂ 1,53, Al₂O₃ (P₂O₅) 2,00, Fe₂O₃ 0,20, MnO und Cr Spuren, Alkalien 0,10 (?), H₂O 1,90, O (aus Vanadinsulfat) 0,38%.

Dem Erz wird durch CS₂ freier Schwefel, durch W. etwas Vanadinsulfat entzogen. Bei darauf folgender Extraktion mit w. Alkalilauge geht Vanadin, S und etwas SiO₂-haltiges Material in Lsg. Das Verhältnis V : S im Alkaliextrakt ist = 1 : 4, doch ist der S-Gehalt wahrscheinlich noch größer, als einer Formel VS₄ entsprechen würde. Genauere Angaben über die Zus. des eigentümlichen Sulfids können noch nicht gemacht werden. Beachtenswert ist auch der Umstand, daß das Erz einen nickelreichen Pyrit in einer Menge enthält, die auch eine Verarbeitung des Erzes auf Ni lohnend erscheinen läßt. Die Zus. dieses Pyrits entspricht der

Formel $(\text{FeNi})\text{S}_2$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1019—29. Juni; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 141—51. Aug. [22/5.] Lab. U. S. Geolog. Survey.)

ALEXANDER.

Adolph Frank, *Über das Vorkommen des Jods in den Kaliumsalzlagern*. Der Vf. hat in der Mutterlauge aus der Verarbeitung eines bedeutenden Quantums Eisenbromürbromid zu Bromkalium Jod schon mit gewöhnlichen Reagenzien nachgewiesen und quantitativ abgetrennt. Auch von anderer Seite wurde das V. geringer Jodmengen im Brom der Kaliumsalze festgestellt. Die Annahme, daß Jod in den Kaliumsalzlagern fehlen sollte (vgl. RINNE, Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1031), beruht demnach auf einem Irrtum. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1279. 26/7. Charlottenburg.)

BLOCH.

A. Stutzer u. A. Reich, *Die Analyse des Wassers aus dem Toten Meere*. Vf. analysierten eine in diesem Jahre von GOLDSCHMIDT aus dem Toten Meere in Palästina entnommene Wasserprobe (I.) und erwähnen zum Vergleich außerdem die Resultate einer älteren Analyse von GENTH (II.) (LIEBIGS Ann. **110**. 240). In 100 g waren vorhanden:

	KCl	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	MgBr ₂	CaSO ₄	CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	Org. Subst.	Zusamm.	D ^(17.5)
I.	1,357	8,788	2,384	8,991	0,368	0,141	—	Spur	—	22,02	1,1546
II.	1,008	7,583	2,898	10,163	0,534	0,090	0,004	0,008	0,020	22,30	1,1823

(Chem.-Ztg. **31**. 845. 28/8.)

BUSCH.

Napoleone Passerini, *Beitrag zum Studium der Zusammensetzung der Aschen und Steinchen von dem Vesuvausbruch des Aprils 1906*. Vf. hat sich mit der Frage beschäftigt, welchen Schaden der letzte Vesuvausbruch den davon betroffenen Feldern zugefügt hat, und wie man ihm begegnen kann. Die Acidität der Aschen ist, entgegen anderen Angaben, nur sehr gering; die ihr zugrunde liegenden SS. verflüchtigen sich zudem rasch. Von den Bestandteilen der Aschen etc. ist unter den in W. l. Substanzen das CaSO₄ kaum schädlich, eher die Chloride, doch ist auch ihre Menge nicht sehr erheblich, und ihre schädliche Wrkg. wird, eine nicht zu hohe Schicht vorausgesetzt, bald aufhören. Bei nicht zu hohen Schichten empfiehlt es sich wohl von Obstbäumen u. dgl. die Steinchen, Lava etc. zu entfernen, bei dickeren Schichten ist es zweckmäßiger, diese nicht erst zu untergraben, da von selbst an der Oberfläche des Bodens eine Verflüchtigung der schädlichen SS., bezw. eine Umwandlung der Bestandteile eintreten wird. Vf. gibt noch genaue Analysen von je einer Probe Asche u. Gestein an. (Staz. sperim. agrar. ital. **40**. 40—53. [25/7. 1906.] 1907. Scandicci. Chem. Lab. Landw. Inst.) ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

F. A. Kühnlenz, *Apparat zur Sulfidschwefelbestimmung*. Durch den Verschlußstopfen des Zersetzungsapp. (ERLENMEYERScher Kolben) führen zwei Röhren, von denen die eine oben in einen mit einem Hahn versehenen Trichter ausläuft, die andere eine kugelförmige Erweiterung erhält, die als Tropfenfänger und Kühler dient, und aus der ein in der Mitte kugelförmig erweitertes Rohr in die Vorlage führt. — Zur Ausführung zersetzt man in dem ERLENMEYERSchen Kolben 1 g Erz durch Kochen mit SnCl₂-haltiger, konz. HCl, leitet den H₂S durch das beschriebene Rohr in 20 ccm Cadmiumacetatlg. (25 g Cadmiumacetat + 200 g Essigsäure : 1000), setzt nach Beendigung der Rk. 20 ccm Jodlösung (8 g J + 15 g KJ : 1000) zu, schüttelt um, verdünnt stark mit Wasser und titriert das nicht umgesetzte J mit

Natriumthiosulfatlg. zurück. Der App. wird angefertigt von der Firma F. A. KÜHN-LENZ in Frauenwald i. Th. (Chem.-Ztg. **31**. 834. 24/8.) BUSCH.

Oreste Carrasco, *Neuer automatischer Apparat zum Nachweis des Zuckers in Abwässern*. Die Konstruktion des App. gründet sich darauf, daß eine Lsg. von reinstem α -Naphthol in reiner destillierter H_2SO_4 mehr als 100 Stunden gegen eine zuckerhaltige Lsg. bis auf $\frac{1}{100\,000}$ empfindlich bleibt. Das Reagens bereitet man durch Auflösung von 4 g α -Naphthol unter Rühren und Erwärmen auf 50–60° in 200 g konz. H_2SO_4 und Mischung mit 1000 g konz. H_2SO_4 ; zuerst hellgrün gefärbt, wird es bald violett. Der selbsttätig arbeitende App., der hier nicht eingehend beschrieben werden kann, wird von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N., hergestellt. Die Farbenrk. ist sehr charakteristisch u. nach der Menge der im Abwasser enthaltenen Substanz verschieden intensiv. Außer in Zuckerfabriken kann der App. bei entsprechender Änderung des Reagens auch in anderen industriellen Werken Anwendung finden. (Chem.-Ztg. **31**. 846. 28/8. Mailand. Lab. di analisi dello Stabilimento C. ERBA-DERGANO.) BUSCH.

A. A. Koch, *Über die Bestimmung von Fluor*. Bei der Best. von Fluor nach der BERZELIUSschen Methode (POGG. Ann. 1. 169) erhielt Vf. schwankende und beträchtlich zu niedrige Resultate. 7 Bestst. gaben 76–94% F als CaF_2 . Bei Wiederholung der Unters. von SEEMANN (Ztschr. f. anal. Ch. **44**. 369; C. 1905. II. 513) vermochte Vf. die Ursachen des Verlustes nicht zu ermitteln. Schmelzen des Fluorids mit Na_2O_2 im Nickeltiegel gab keine besseren Resultate. 14 Bestst. gaben 81,4–94% des angewandten CaF_2 . Vf. nimmt an, daß ein Teil des F in den Schmelzrückständen als ein komplexes Fluorid, wahrscheinlich in Verb. mit SiO_2 , zurückbleibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1126. Juli. Houghton. Michigan Coll. of Mines.) ALEXANDER.

F. E. Hale, *Die Bestimmung des Albuminoidstickstoffs in mit Permanganat verunreinigten Destillaten*. Bei der Best. des Albuminoidstickstoffs in Wässern kommt es häufiger vor, daß das Destillat durch Stoßen während der Dest. mit Permanganat verunreinigt wird. Es ist dann am besten, die Best. mit einer neuen Probe zu wiederholen. Steht aber keine weitere Probe zur Verfügung, so kann man den Albuminoid-N auch in dem verunreinigten Destillat bestimmen, wenn man in der folgenden Weise verfährt. Bei der Reinigung kommt es darauf an, daß jede Spur Mn entfernt und keine Spur NH_3 hinzugebracht wird. Zu diesem Zwecke versetzt man das Destillat mit 1 cem alkal. Sulfitlg., rührt um und läßt über Nacht an der Luft stehen. $KMnO_4$ wird durch die Sulfitlg. reduziert und das Manganosalz durch die Luft zu Peroxyhydrat oxydiert. Zur Entfernung des letzteren wird die Lsg. durch ein kleines SCHLEICHER und SCHÜLLsches frisch ausgewaschenes Faltenfilter in ein anderes Neßlerrohr filtriert. Dann werden Rohr und Filter mit sehr wenig frisch dest. W. (nicht über 10 cem) ausgewaschen und im Filtrate die Best. in der üblichen Weise ausgeführt. Die alkal. Sulfitlg. enthält 350 g KOH im l, und wird durch Kochen NH_3 -frei gemacht. Außerdem enthält sie 30 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ (durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmt). Das verwendete Waschwasser muß vollkommen NH_3 -frei sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1085–87. Juli. [17/5.] Mt. Prospect Lab. Dept. Water Supply, Gas and Electricity.) ALEXANDER.

Charles Robert Sanger und **James Andrew Gibson**, *Die Bestimmung kleiner Mengen Antimons nach dem Verfahren von Berzelius-Marsh*. Es ist nicht ohne weiteres möglich, Sb in gleicher Weise wie As durch Wägung des erhaltenen Spiegels oder durch Vergleich mit solchen, aus bekannten Mengen Sb erhaltenen, zu be-

stimmen, da sich unter gewöhnlichen Umständen ein großer Teil des Sb auf dem Zn des Entwicklungsgefäßes niederschlägt, u. da die Zers. des SbH_3 bei so niedriger Temperatur eintritt, daß die Ablagerung des Sb vielfach bereits vor der Capillare im weiten Teile des Zersetzungsrohres stattfindet. Um also die von SANGER (Proc. Am. Acad. 26. 24 und Amer. Chem. Journ. 1891. 431) zur Best. kleiner Mengen As beschriebene Ausgestaltung des Verf. von BERZELIUS-MARSH auch zur Best. von Sb verwenden zu können, haben die Vff. den Einfluß der Konzentration der Sb-Ionen auf die Abscheidung des Sb auf den Zn und den Einfluß der Temperatur u. des Querschnitts des Erhitzungsrohres auf die Bildung des Spiegels untersucht. Die Verss. der Vff. ergaben, daß Mengen Sb unter 1 mg praktisch vollständig in SbH_3 übergeführt werden, und daß eine 0,1 mg Sb_2O_3 entsprechende Menge SbH_3 und weniger, in stark mit H verd. Zustände bei einer Temperatur von 300° und einer Länge des erhitzten Teiles der Capillare von 2 cm völlig zersetzt wird. Der App. ist wie folgt zusammengestellt: Zur Entw. des SbH_3 werden weithalsige Pulvergläschen von 60—75 cm Inhalt verwendet, welche mittels eines gabelförmigen, mit Glashähnen versehenen Rohres zu je zweien an die zum Reinigen des H, mittels CuSO_4 -Lsg., dienende Waschflasche angeschlossen werden. Die Entwicklungsfläschchen sind wie üblich mit einem Zu- und einem Ableitungsrohr und einem Trichterrohre versehen und werden für jeden Vers. mit 3—5 g Zn u. 20 ccm HCl (1 : 10) beschickt; an sie schließt sich je 1 CaCl_2 -Röhrchen und an dieses das Zersetzungsrohr. Über die Capillare desselben wird ein Messingröhrchen von 5 cm Länge und 6 mm äußerem und 4 mm innerem Durchmesser geschoben, das gegen sein vorderes Ende hin durch die Spitze einer Flamme erhitzt wird; die Vff. nehmen an, daß auf diese Weise die Capillare auf eine Länge von 3 cm auf etwa 500° erhitzt wird. Der Durchmesser des Zersetzungsrohres beträgt innen 5—6 und außen 7—8 mm.

Die von den Vff. hergestellten zum Vergleiche dienenden Spiegel entsprechen folgenden Mengen Sb, bezogen auf Sb_2O_3 in mg: 0,005, 0,01, 0,015, 0,02, 0,025, 0,03 usw. bis 0,07. Über 0,07 mg hinauszugehen, bietet keinen Vorteil, da dann die Erkennung der Unterschiede schwierig wird. Die Betrachtung der Spiegel geschieht am besten im durchfallenden Lichte gegen eine weiße Fläche. Nach dem vorliegenden Verfahren gelingt es, noch 0,005 mg Sb zu entdecken und zu identifizieren. Die Unterscheidung von Beträgen unter 0,01 mg mit Hilfe der Vergleichspiegel bietet einige Schwierigkeiten, da es nicht möglich ist, kleinere Unterschiede als 0,002—0,003 mg zu schätzen. In Anbetracht der geringen Mengen Sb, mit denen nach dem vorliegenden Verf. zu arbeiten ist, höchstens 0,1 mg Sb, sind die erhaltenen Ergebnisse so gut wie erwartet werden kann. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 585—89. 15/6. [1/3*]; Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 205—22. 27/8.) RÜHLE.

Raffaello Pajetta, Antwort an Dr. Nazzareno Tarugi. Über eine neue praktische Methode zur Bestimmung des Kaliums. Gegenüber TARUGI (S. 559) betont Vf., daß er seine Verss. hauptsächlich bei $13\text{--}16^\circ$ mit einer Versuchsdauer von 5—10 Stdn. ausgeführt habe, und daß die Verss. über 40° nur ganz kurze Zeit gedauert haben. Das von TARUGI angewandte Kaliumpersulfat war offenbar unrein, da es sich schon im festen Zustande und in der Kälte zers., während reines Persulfat nach Vf. in festem Zustande keinen Ozongeruch entwickelt und sich unverändert halten läßt. Vf. hat daher auch entgegen TARUGI nicht auf eine ursprüngliche Acidität des Persulfats Rücksicht zu nehmen brauchen. Vf. bleibt dabei, daß das Verf. von TARUGI nicht anwendbar ist, weil die Löslichkeit des Persulfats verschieden ist, je nach der Anwendung von reinem W. oder Salzlsgg. als Lösungsmittel. Auch die Annahme von TARUGI, daß die vom Vf. erhaltenen Resultate sich leicht in Übereinstimmung mit den berechneten bringen lassen, ist hinfällig,

da unter anderen Temperatur- und Konzentrationsbedingungen die vermutete Proportionalität verschwindet. (Gaz. chim. ital. 37. II. 82—87. 27/7. [16/5.] Mailand. Lab. der Fabriken CARLO ERBA.) ROTH-Cöthen.

F. E. Hale, *Eine schnelle Methode für die Bestimmung von Calcium in Wasser und deren Bedeutung für die Analysen von Kesselspeisewässern.* Für die Ermittlung des Charakters eines Kesselspeisewassers muß der Gesamtgehalt an Ca- und Mg-Salzen nach der Seifenmethode (die Gesamthärte), der relative Gehalt an Ca- u. Mg-Salzen durch Best. des Ca-Gehaltes und der Carbonatgehalt durch Titration mit $\frac{1}{60}$ -n. H_2SO_4 (Methylorange als Indicator) ermittelt werden.

Für die Best. des Ca-Gehaltes empfiehlt Vf. die folgende Methode: 100 ccm der Wasserprobe versetzt man mit 10 ccm gesättigter NH_4Cl -Lsg. und 1 ccm NH_3 (1 : 1) und fällt das Ca durch eine gesättigte Lsg. von umkrystallisierter Oxalsäure (ca. 5 ccm). Man verfährt am besten in der Weise, daß man zuerst die Hälfte der Oxalsäurelsg. zusetzt, dann stark umrührt und weiter Oxalsäurelsg. hinzufügt, bis die Fl. gegen Azolitminlsg. schwach sauer reagiert oder nicht mehr nach NH_3 riecht. Man fügt dann Amoniumoxalat im Überschuß (5 ccm gesättigter Lsg.) hinzu, erhitzt 15 Minuten lang zu starkem Sieden und filtriert durch einen vorher geglühten, aber nicht gewogenen GOOCHSchen Tiegel aus Platin. Das Becherglas wäscht man 4—5mal mit h. W. aus, entfernt aber den an den Wänden haftenden Nd. nicht mit dem Wischer. Den Tiegel reinigt man danu an der Außenseite, stellt ihn in das Becherglas, fügt genügend h. Wasser hinzu, um den Tiegel zu bedecken, setzt 10 ccm H_2SO_4 (1 : 1) hinzu u. titriert den Oxalsäuregehalt des Nd. mit $\frac{1}{60}$ -n. $KMnO_4$. Von der Gesamtmenge der verbrauchten ccm $KMnO_4$ zieht man 0,3 ccm ab. Je 0,1 ccm des verbleibenden Restes sind = 1 Ca per Million, als Carbonat berechnet. Die angegebene Stärke der $KMnO_4$ -Lsg. ist die richtige für 100 ccm eines Wassers, das bis zu 500 Teilen Ca per Million, als Carbonat berechnet, enthält. Von calcium-reicheren Wässern werden 50 ccm oder ein anderes geeignetes Volumen verwendet u. mit destilliertem W. auf 100 ccm verdünnt. Beträgt der Ca-Gehalt weniger als 20 Teile per Million, so empfiehlt es sich, 200 ccm der Probe zu verwenden.

Vf. hat die angegebene Methode an selbst dargestellten Lsgg. von der verschiedenartigsten Zus. geprüft. Sie gibt den Ca-Gehalt bei großem, wie bei kleinem Ca-Gehalte auf 2 Teile per Million genau an und ist für alle Mengen von Ca und auch für Seewasser, anwendbar. Zusammen mit der Seifenmethode bietet sie ein Mittel zur schnellen Best. des Gesamtgehaltes an Mg-Salzen, der aus der Differenz berechnet wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1078—85. Juli 1907. [27/12. 1906.] New-York. City Mt. Prospect Lab. Dept. Water Supply, Gas and Electricity.)

ALEXANDER.

Pr., *Bestimmung von Kalk und Magnesia im Trinkwasser. Vorbereitung von Wasser zu gewerblichen Zwecken.* Vf. bespricht die Begriffe temporäre, bleibende und Gesamthärte des W., französische und deutsche Härtegrade und erläutert deren Best. durch Gewichtsanalyse, durch Titration mit Seifenlsg. nach CLARK und durch das WARTHASche Verf. (Pharm. Zentralhalle 46. 598). Letzterer Methode gibt Vf. den Vorzug vor der von CLARK; sie beruht auf der Neutralisation des W. mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl , um die Carbonate und Dicarbonate in Chloride überzuführen, Ausfällen von Kalk und Magnesia mit einem Gemisch von $\frac{1}{10}$ -n. Na_2CO_3 - und $\frac{1}{10}$ -n. $NaOH$ -Lsg. und Zurücktitrieren des überschüssigen Alkalis mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl . Eine Zusammenstellung der Analysenresultate verschiedener Wasserproben zeigt, daß auch die nach WARTHA erhaltenen Zahlen noch von den gewichtsanalytisch bestimmten abweichen. Trotzdem dürfte dieses Verf. zuverlässiger sein als die Titration mit Seifenlsg.

Zum Schluß wird die Reinigung des gewerblichen Zwecken dienenden W.

erörtert. Vf. bespricht einen für die Kontrolle des Kesselwassers zweckdienlichen App., den Kesselwasserkontrollleur von ERFMANN, und teilt die Zus. der dem App. beigegebenen Reagensflüssigkeiten mit. (Pharm. Zentralhalle 48. 697 bis 701. 22/8. Dresden.) JOST.

Robert Spurr Weston, *Die Bestimmung von Mangan in Wasser*. Vf. hat die von BLAIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 763; C. 1904. II. 850) für die Best. von Mangan in Erzen u. Stabl angegebene Natriumbismutatmethode für die *Best. von Mn in Wasser* in folgender Weise modifiziert:

So viel des W., daß der Mn-Gehalt 0,01—1 mg beträgt, wird mit 25 ccm HNO_3 (D. 1,135) zur Trockene verdampft u. der Rückstand gelinde geglüht oder $\frac{1}{2}$ Stde. lang auf 130° erhitzt. Dann werden 50 ccm HNO_3 (D. 1,135) und nach dem Abkühlen 0,5 g Natriumbismutat zugesetzt und bis zum Verschwinden der Rosafärbung erhitzt. Nach BLAIR fügt man dann SO_3 , Ferrosulfat oder Natriumthiosulfat hinzu, um die durch gefälltes MnO_2 getrübe Lsg. zu klären, und erhitzt, bis alle Stickoxyde entfernt sind. Beim W. ist dies meist nicht nötig. Nötigenfalls wird Thiosulfat verwendet. Die abgekühlte Lösung versetzt man dann mit überschüssigem Natriumbismutat, rührt einige Minuten lang und filtriert durch ein mit Asbest beschicktes GOOCH'sches Filter, wäscht mit verd. HNO_3 aus, überträgt das Filtrat in ein großes Neßlerrohr u. füllt mit verd. HNO_3 auf 100 ccm auf. In einem andern Rohr stellt man 100 ccm verd. H_2SO_4 mit KMnO_4 -Lsg. ein, bis die Färbung die gleiche ist, wie bei der Probe. Die verbrauchten ccm KMnO_4 -Lsg. $\times 0,0001$ geben das Gewicht des Mn in g. Die Resultate werden in Teilen per Million — mg per l — angegeben.

Reagenzien: KMnO_4 -Lsg.: 0,288 g KMnO_4 werden zum l gelöst. 1 ccm = 0,1 mg Mn. — Verd. HNO_3 : 30 ccm konz. HNO_3 im l. — H_2SO_4 : 25 ccm reiner konz. H_2SO_4 im l. Die Lsg. wird mit so viel KMnO_4 versetzt, daß sie schwach, aber merkbar rosa gefärbt ist. — Der Asbest wird in der üblichen Weise mit S. gewaschen und geglüht und muß frei von organischer Substanz sein. HNO_3 muß frei von Stickoxyden sein. Sie wird am besten dadurch gereinigt, daß man $\frac{1}{2}$ Stde. lang Luft durch die konz. Säure leitet. Die Ggw. von Chloriden wirkt störend. Größere Mengen Cl enthaltende Wässer müssen deshalb vor dem Eindampfen mit wenig überschüssigem AgNO_3 versetzt und filtriert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1074—78. Juli. [15/4.] Boston.) ALEXANDER.

William H. Chapin, *Die Nitroso- β -naphtholmethode zur qualitativen Trennung von Nickel und Kobalt*. Vf. empfiehlt die folgende Ausführungsform: Das nach der Abscheidung von Zn u. Mn hinterbleibende Sulfidgemisch kocht man in einer Kasserolle mit 10 ccm verd. HCl (1 : 4) u. 1 ccm verd. HNO_3 (1 : 3), bis nur Papier und abgeschiedener S ungelöst bleiben. Dann filtriert man, wäscht das Papier etwas aus und verdampft das Filtrat in derselben Kasserolle zur Trockene, ohne den Rückstand zu überhitzen. Den Rückstand nimmt man in 10 ccm Wasser und 2—3 Tropfen verd. HCl auf und versetzt mit wenig überschüssiger Nitroso- β -naphthollsg. Den sehr voluminösen ziegelroten Nd. des Kobaltinitroso- β -naphthols filtriert man nach einigen Minuten ab u. versichert sich der Anwesenheit von Co mit Hilfe der Boraxperle. Das Filtrat vom Co versetzt man noch mit einigen Tropfen Nitroso- β -naphthol und filtriert, falls sich noch etwas Nd. bildet. Dann fügt man 5 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 5) u. 1 ccm HNO_3 (1 : 3) hinzu und kocht in einer Kasserolle, bis dicke SO_3 -Dämpfe entweichen. Ist der Rückstand dann noch dunkel gefärbt, so setzt man noch 2—3 Tropfen HNO_3 hinzu u. erhitzt von neuem. Nach dem völligen Abkühlen fügt man vorsichtig 5 ccm W. und etwas Lackmuspapier hinzu, neutralisiert unter beständigem Rühren durch Eintropfen von NH_3 . Die Lsg.

wird dann im Reagensglase mit H_2S gesättigt u. ein event. entstandener schwarzer Nd. durch die Boraxperle auf Ni geprüft. Zur Darst. der Nitroso- β -naphthollsg. löst man 8 g Nitroso- β -naphthol in 300 ccm k. Eg., verd. mit dem gleichen Volumen W. und filtriert. Die Lsg. ist nicht länger als einen Monat haltbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1029–32.)

ALEXANDER.

G. Coffetti u. G. Maderna, *Über die Bestimmung der Bestandteile von Nitrierungsgemischen*. Vff. verfahren bei der Best. von Nitrierungsgemischen bei Ggw. organischer Substanzen in der Weise, daß sie ermitteln a) Gesamtacidität: 2 bis 3 g der Substanz werden auf etwa 100 ccm verd. und mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH u. Methylorange titriert, b) Schwefelsäure: dieselbe wird wie üblich gewichtsanalytisch ermittelt und c) salpetrige S.: dieselbe wurde nach dem Neutralisieren der verd. Lsg. des Gemisches mit Natriumcarbonat mit Ferrocyankalium und Citronensäure bestimmt. Aus den erhaltenen Resultaten berechnet man dann durch Differenz den Gehalt an HNO_3 . Die infolge der Ggw. von organischen SS. hervorgerufene Acidität kommt gegenüber der Gesamtacidität nicht in Betracht; ebensowenig die Erhöhung der Acidität infolge Hydrolyse etwaiger Nitroverb., wie durch Vers. von SILBERRAD und FARMER über Nitrocellulose erwiesen ist. Bei der Best. der salpetrigen S. ist die Neutralisation wie angegeben auszuführen, da durch NaOH eine teilweise Umwandlung der HNO_2 in HNO_3 und sich entwickelndes Stickoxyd eintreten kann. (Gaz. chim. ital. 37. II. 13–17. 27/7. [April.] Mailand. Chem.-technol. höheres Lab. d. techn. Inst.)

ROTH-Cöthen.

B. Wagner u. F. Schultze, *Bestimmung von Äthylalkohol mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer*. Vff. haben die von WAGNER (Dissert. Jena 1903) aufgestellte Tabelle nachgeprüft, die von ACKERMANN (Ztschr. f. ges. Brauwesen 28.

259; C. 1905. I. 1672) konstatierten geringen Differenzen beseitigt und die nur bis 10,38 g in 100 ccm reichende Alkoholtabelle bis zu 79,36 in 100 ccm = 100% erweitert. Verwandt wurde absol. A., der nach WINKLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3612; C. 1905. II. 1718) dargestellt wurde, und Mischungen von diesem mit reinem W. vorgenommen, die Verdünnungen bei 15° pyknometriert und nach der Tabelle von WINDISCH abgelesen. Die Verdünnungen, bei denen wegen des Verlaufes der Kurve (s. Fig. 30) der Alkoholgehalt schwer abzulesen ist, wurden auf das doppelte Volumen gebracht, ebenso wurde bei den doppelten Werten entsprechenden Skalenteilen von 93,4 103,5 verfahren und durch Verdopplung des gefundenen der wahre Prozentgehalt ermittelt.

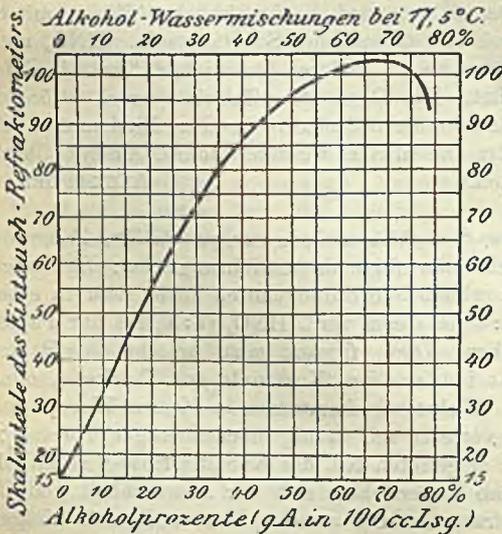


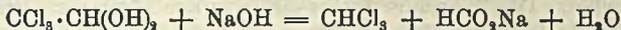
Fig. 30.

Auf Grund der Tabelle lassen sich leicht bei gleichzeitiger Feststellung der D. und des Refraktometerwertes Abweichungen konstatieren, die auf Zusätze von Methylalkohol zurückzuführen sind, wie auch von LEACH u. UTZ (Pharmaz. Nachr.

1906. No. 7. 74) festgestellt ist. Einige erhebliche Abweichungen wurden bei der Unters. von Spirituosen konstatiert; die durch Refraktion ermittelte Zahl war durchweg höher.

Um die von LEACH bei 20° aufgestellte Alkoholtabelle, die UTZ nicht für einwandfrei hält (Pharmaz. Nachr. 1906. Nr. 7. 77) nachzuprüfen, refraktometrierten Vf. die Mischungen auch bei 20°; die dabei gefundenen Fehler führten sie auf unvollkommene Hilfsmittel zur Konstanterhaltung der Temperatur, sowie darauf zurück, daß LEACH keinen wirklich absol. reinen A. zur Verfügung hatte. — In einer Tabelle werden die aus der D. nach WINDISCH gefundenen Prozente mit denen der Tabelle der Vf. und der von LEACH verglichen. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 508 bis 514. Aug. Sondershausen. Öffentl. Nahrungsmittelunters.-Anst.) BUSCH.

P. A. W. Self, *Die Untersuchung von Chloralhydrat*. Man unterwirft 3 g Chloralhydrat ca. 15 Min. lang bei gewöhnlicher Temperatur der Einw. von 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH, titriert mit $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 zurück und bestimmt das gebildete NaCl durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$. Hat man a ccm $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 und b ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. verbraucht, so sind $(50 - a - \frac{b}{5})$ ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH zur Zersetzung des Chloralhydrats im Sinne der Gleichung:



erforderlich gewesen, wobei angenommen ist, daß die Weiterzers. des entstehenden Chlf. gemäß der Gleichung $CHCl_3 + 3NaOH = 3NaCl + CO + 2H_2O$ erfolgt.

Ein anderes Verfahren zur Analyse von Chloralhydrat, das besonders dann zu empfehlen ist, wenn dasselbe mit wss. NaOH reagierende Fremdkörper enthält, ist das folgende. Man kocht 0,3 g mit 1 g Al-Pulver (oder 2,5 g Zn-Feilicht), 15 ccm Eg. und 40 ccm W. $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler, filtriert u. bestimmt das im Filtrat enthaltene Cl entweder gewichtsanalytisch als AgCl oder maßanalytisch, indem man überschüssiges $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ zufügt, vom AgCl abfiltriert und das überschüssige $AgNO_3$ mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammmonium, starker HNO_3 und Fe-Alaun zurücktitriert. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 4—7. 6/7.) HENLE.

Carl G. Schwalbe, *Über die quantitative Bestimmung von Amino- und Hydroxylverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe*. Vf. hält die Anwendung der p-Nitrodiazoniumchloridlsgg. zur Wertbest. (BUCHERER, S. 637) für sehr zweckmäßig und ergänzt die Angaben in einigen Punkten; die nitritfreie Nitrosaminpaste hat Vf. zuerst (1897) dargestellt und in Verwendung genommen. Man preßt die technische Nitrosaminropaste sorgfältig ab, reibt sie mit gesättigter Kochsalzlsg. an, preßt wieder ab, rührt nach abermaligem Anreiben mit Kochsalzlsg. bei 20—30° 24 Stunden lang und stellt erst nach Beendigung des Hydratationsvorganges ein. Zur Herst. von Isodiazotat gießt man unter tiefer Kühlung p-Nitrodiazoniumchlorid in NaOH-Lsg., die man mit NaCl-Lsg. verd. hat, und rührt die ausfallende braunrote Modifikation einige Zeit mit lauwarmer Kochsalzlsg., wodurch sie bald in die gelbe Modifikation übergeht, die lange als gleichmäßige Paste aufbewahrt werden kann. Die von BUCHERER angegebenen Volumenverhältnisse bei der Umsetzung der Paste mit HCl sind genau einzuhalten. Temperatur 10—20°; nach Zusatz der HCl wartet man mit dem Abfiltrieren mindestens 1 Stunde, da innerhalb der ersten Stunde nach erfolgter Umsetzung der Titer der Lsg. zunächst etwas abnimmt. (Vermutlich kuppelt anfangs gelöste Diazoaminoverb. mit β -Naphthol.)

Zur Diazotierung von p-Nitroanilin gibt Vf. folgende Vorschrift: man löst 14 g p-Nitroanilin in 60 ccm kochendem W. und 22 ccm HCl von 35% unter gutem Rühren, kühlt durch Schütteln unter einem Wasserstrahl ab, trägt 100—150 g Eis

in frei zerklopftem Zustand ein und trägt 26 ccm einer Nitritlg. von 290 g im l auf einmal unter heftigem Umschütteln hinzu oder trägt besser das Nitrit auf einmal in fester Form ein. Wesentlich ist die B. eines feinen, gleichmäßig verteilten Breies von p-Nitroanilinchlorhydrat durch heftiges Schütteln und rasches Kühlen, ferner die unverzügliche Zugabe von Eis und Nitrit, sonst kann die Diazotierung mißlingen. Derartige Diazolsgg. sind jedoch nicht völlig frei von salpetriger S. Die im Vakuum bereiteten Präparate Azophorrot PN u. Nitrazol, aus denen man durch bloßes Lösen eine allerdings salzreiche Diazolsg. erhält, sind daher vorzuziehen, in der Haltbarkeit ist ihnen aber die Nitrosaminrotpaste überlegen. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1098—99. 28/6. Darmstadt.) BLOCH.

K. Scheringa, Trennung von Benzoesäure und Zimtsäure. Zur quantitativen Trennung von Benzoesäure und Zimtsäure löst man das Gemisch in NH_3 , verd. mit W. und versetzt mit CaCl_2 -Lsg., wodurch die Zimtsäure größtenteils als Ca-Salz niedergeschlagen wird. Man filtriert, versetzt unter Schütteln mit KMnO_4 -Lsg. (1 : 50), bis bleibende Rotfärbung eintritt, entfernt das überschüssige KMnO_4 rasch durch Zusatz einiger Tropfen Na-Thiosulfatlsg., erwärmt, filtriert vom Braunstein ab, kocht zwecks Entfernung des Benzaldehyds, säuert mit verd. HCl an, schüttelt die nun allein zurückgebliebene Benzoesäure mit Ä. aus, destilliert den Ä. ab, trocknet und wägt. Die Zimtsäure ergibt sich aus der Differenz. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 984—86. 17/8. Utrecht. Pharm. Lab. d. Reichsuniv.) HENLE.

A. L. Dean u. G. E. Tower, Die Bestimmung von Cellulose in Hölzern nach der Chlorierungsmethode. CROSS u. BEVAN („Cellulose: an Outline of the Chemistry of the Structural Elements of Plants“, London 1895. 95) haben eine Methode zur Best. von Cellulose in der Lignocellulose aus Jutfasern angegeben. Sie beruht darauf, daß Lignocellulose bei der Behandlung mit Chlorgas in ein in h. Alkalisulfidlg. l. Lignonchlorid u. reine Cellulose gespalten wird. Nach Unterss. der Vff. ist es bei Anwendung dieser Methode auf Hölzer schwierig, den Chlorierungsprozeß so zu leiten, daß die Lignocellulose vollkommen gespalten wird, ohne daß ein Verlust an Cellulose eintritt. Zu befriedigenden Resultaten gelangten Vff. bei Anwendung der folgenden Ausführungsform. Die Probe des Holzes wird in feuchtem Zustande geraspelt. (Wenn es sich um trockenes Holz handelt, wird es durch Kochen mit W. erreicht.) Aus dem geraspelten Material werden die größeren Stücke herausgesucht und durch Sieben des lufttrockenen Materials die sehr feinen Anteile entfernt. Das so erhaltene gleichmäßige Material wird bei 98 — 100° getrocknet. Ca. 5 g der so vorbereiteten Probe kocht man $\frac{1}{2}$ Stde. lang mit 200 ccm 1% ig. NaOH u. filtriert unter Saugen durch eine kleine perforierte Porzellanplatte, die in einem Trichter mit Hilfe eines Silberdrahtes befestigt wird. Die Holzfasern setzen sich wie Asbest auf der Platte fest, und die zuerst durchgegangenen Anteile können durch erneutes Aufgießen vollkommen zurückgehalten werden. Die Probe wird dann auf dem Filter mit viel W. ausgewaschen. Das verfilzte Fasermaterial wird durch einen spitzen Glasstab aufgelockert und durch einen unten an den Trichterhals angebrachten Schlauch 1 Stde. lang ein langsamer Strom von gewaschenem Chlor durchgeleitet. Nach der Chlorierung wird die Faser auf dem Filter mit W. ausgewaschen, dann in eine Kasserolle übertragen und mit 150 ccm 2% ig. Natriumsulfatlsg. zum Sieden erhitzt. Nun werden 3 ccm 10% ig. NaOH zugesetzt und 5 Minuten lang gekocht. Die Natriumsulfatlsg. wird vorher abgemessen und zum Ausspülen des Trichters und der Filterplatte benutzt. Nach dem Kochen wird die Faser wieder auf der Filterplatte gesammelt und mit h. W. ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos ist. Die Chlorierung wird dann ein zweites Mal wiederholt. Die Dauer der zweiten Chlorierung hängt von der Tiefe der Färbung ab, die die Faser bei

der Einw. des Chlors annimmt. Ist sie noch tief orange (die charakteristische Färbung der Lignocellulose), so muß die zweite Chlorierung $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde dauern, ist die Färbung heller, so genügt eine kürzere Einwirkung (Laubhölzer geben mit Chlor eine bedeutend blässere Orangefärbung als Nadelhölzer u. geben leichter reine Cellulose.) Die Faser wird dann auf dem Filter mit W., das etwas Natriumdisulfit enthält, ausgewaschen, in einen großen GOOCHSchen Tiegel übertragen, im Tiegel mit A. u. Ä. ausgewaschen und zuerst bei niedrigerer Temperatur, dann bei 98—100° getrocknet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1119—26. Juli. Cheffield. Scientific Schol of Yale Univ. Lab. of Plant Physiology.) ALEXANDER.

Fernand Repiton, *Bemerkungen über die Bestimmung der Glucose nach dem Verfahren von Causse-Bonnans. Neues entscheidendes Anzeichen der Endtitration.* Vf. hat durch Verss. festgestellt, daß, um richtige Ergebnisse zu erlangen, nicht bis zum Eintritt der braunroten Färbung titriert werden darf, sondern daß als Endpunkt hierfür das Eintreten der goldgelben Färbung anzusehen ist. Im übrigen ist nach Vorschrift zu verfahren wie folgt: 5 ccm PASTEURScher Cu-Lsg. (NaOH: 136 g, KOH: 80 g, Weinsäure: 105 g in 500 ccm und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 45 bis 48 g in 500 ccm) werden mit 0,20 g Ferrocyankalium versetzt und nun unter beständigem Kochen mit 1%ig. Zuckerlsg. bei tropfenweisem Zufügen derselben bis zum Eintreten eines goldgelben Farbtones titriert. Werden 15 ccm der Cu-Lsg. mit 0,6 g Ferrocyankalium verwendet, so wird zum Titrieren ziemlich genau die 3-fache Anzahl ccm Zuckerlsg. gebraucht, also innerhalb der Versuchsfehler einander entsprechende Werte erhalten; diese Differenzen werden viel größer, wenn als Endpunkt der braunrote Farbenton angesehen wird. Es sei noch erwähnt, daß eine mit Ferrocyankalium versetzte Cu-Lsg. energischer reduziert wird als eine gewöhnliche Cu-Lsg. von gleichem Cu-Gehalte, und zwar im Verhältnisse 82 : 100, so daß, wenn 5 ccm der letzteren 0,034 g Glucose = 3,4 ccm Lsg. entsprechen (Tüpfelverf.), die gleiche Menge der ersteren Lsg. bereits durch $0,034 \times \frac{82}{100} = 0,0278$ g Glykose = 2,78 ccm Lsg. reduziert wird bei Beobachtung des goldgelben Farbtones als Endpunkt. (Moniteur scient. [4] 21. II. 451—53. Juli.) RÜHLE.

B. Sjollema u. H. W. de Kruijff, *Stärkemehlbestimmung in Kartoffeln.* Zur Best. des Stärkemehls in Kartoffeln werden zwei Methoden verwandt, eine gewichtsanalytische, von BAUMERT u. BODE ausgearbeitete, u. eine zweite, welche lediglich auf der Best. der D. der Kartoffeln beruht, die sogen. Untertauchmethode. Vergleichende Verss. haben ergeben, daß erstere Methode genaue Resultate liefert, wogegen die bei Benutzung der Untertauchmethode resultierenden Ergebnisse stets etwas zu hoch sind; die Differenz, welche die beiden Methoden liefern, ist bei verschiedenen Mustern ungleich groß. — Naßmachen u. Wiedertrocknen von Kartoffeln bis zu ihrem ursprünglichen Gewicht ist auf die D. derselben ohne Einfluß. (Chemisch Weekblad 4. 523—35. 10/8. Groningen. Reichslandbauversuchsstat.) HENLE.

W. H. Bloemendal, *Fettbestimmung in Copra.* Copra ist der getrocknete, ölige Kern von Cocos nucifera. Zur Best. des Fettgehaltes kocht man 2,97 g feingeriebene Substanz mit 125 ccm Bzl. 3 Stdn. am Rückflußkühler, füllt auf 150 ccm auf, läßt $\frac{1}{2}$ Stde. absitzen, filtriert 100 ccm ab, bringt sie in einen tarierten Kolben, destilliert das Lösungsmittel ab u. trocknet 2 Stdn. bei 95°. Die Gewichtszunahme des Kolbens gibt an, wieviel Fett in 2 g Copra enthalten war. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 873—80. 20/7. Haarlem. Kolonialmuseum.) HENLE.

G. E. Patrick, *Die schnelle Bestimmung von Wasser in Butter. Aluminium-*

becher-Methode. Vf. empfiehlt, bei der von ihm angegebenen schnellen *Best. von W. in Butter* (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1611; C. 1907. I. 136) an Stelle weithalsiger Reagensgläser Aluminiumbecher von ca. 300 ccm Fassungsvermögen zu verwenden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1126—27. Juli. Washington. D.C. Bur. of Chem., Dairy Lab.)
ALEXANDER.

Nathaniel J. Lane, *Bestimmung von Castoröl in Gemischen und Seifen.* Das Verf. beruht auf der Unlöslichkeit der Pb-Seifen (Pb-Ricinoleat) dieses Öles in PAe. von höchstens 40° Kp. Nach dem Verseifen von 3—3,5 g des Öles oder Fettes und sorgfältigem Neutralisieren wird die Fl. in 200 ccm kochenden W. gegossen und im Kochen mit 30 ccm einer 10%ig. Lsg. von Pb-Acetat gefällt. Die trockenen Seifen werden dann mit PAe. behandelt; die erhaltene Lsg. wird auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem gewissen Teile davon in üblicher Weise die vorhandene Fettsäure durch Titration bestimmt und als Ölsäure berechnet. Um hieraus den Gehalt an Castoröl ableiten zu können, ist zu berücksichtigen, daß die meisten hier in Frage kommenden Prodd. pflanzliche Öle und von diesen hauptsächlich Olivenöl u. a. enthalten, die ungefähr 80% fl. SS. besitzen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 597. 15/6. [19/4.*])
RÜHLE.

Carl Bergsten, *Methode zur Bestimmung der Rohmaltose im Bier.* (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1413. — C. 1907. II. 488.)
BUSCH.

A. Frank-Kamenetzky, *Über die Anwendung des Eintauchrefraktometers im Brennerbetrieb.* Die Arbeit enthält die genaue Beschreibung des vom Vf. konstruierten Rechenschiebers (vgl. Chem.-Ztg. 31. 257; C. 1907. I. 1148) und die erhaltenen Resultate. Danach läßt sich aus der Saccharometeranzeige u. Refraktion einer reifen Kartoffelmaische rasch und sicher der Alkoholgehalt der Maische bestimmen und Schlüsse auf die Zus. der Maische ziehen. Vf. weist noch auf die Vorzüge der Best. der Refraktion gegenüber der der bloßen Saccharometeranzeige hin und stellt weitere Mitteilungen über die Unters. von Mais- u. Cerealmaischen in Aussicht. Vertrieb des Rechenschiebers: CARL ZEISS-Jena. (Chem.-Ztg. 31. 791 bis 793. 10/8. Weihestephan. Brennereitechn. Inst.)
ROTH-Cöthen.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen.* (Skopolamin, bezw. Hyoscin.) Vf. verwendet für die Rkk. des jedenfalls mit Hyoscin identischen Skopolamins das Skopolaminbromhydrat. — Stäubchen des Salzes färben sich mit konz. H_2SO_4 auf glasierter Porzellanplatte schwärzlich; beim gelinden Erwärmen nimmt die Mischung auch bei minimalen Mengen eine intensiv blaue Färbung an, die beim Nachlassen der Wärmezufuhr verschwindet; beim stärkeren Erhitzen treten gelbliche, beim Stehen an der Luft verschwindende Färbungen auf (vielleicht durch Zers.) In Ggw. von Oxydationsmitteln, z. B. Chromsäure, erfolgt die Blaufärbung sofort, auch bei gewöhnlicher Temperatur. — Mit HNO_3 gibt Skopolamin keine Farbrk.; der Verdunstungsrückstand verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen. — Bei der Säurebehandlung entweichen beim Erhitzen gelbliche Dämpfe ($Br + HBr$). — Erwärmen von Skopolamin mit $HgCl_2 + HCl$ ergab Schwärzung (Reduktion), mit $HgNO_3 + HCl$ einen schwach grauschwärzlichen, scharf konturierten Metallspiegel. — Auch das Verhalten gegen $CuSO_4$ u. $CuCl$ zeigt Reduktionserscheinungen. Bei Behandlung von Skopolaminsalz mit $CuCl$ und W. tritt am Rande rötliches Cu_2O auf, mit k. HCl erhält man zuerst eine grüne Lsg., die gelbgrün, beim Erhitzen rötlichgrün wird; nach 24-std. Stehen an der Luft erscheint der Rückstand völlig gelb, beim Erwärmen dunkel gelbrot. Ähnlich ist es mit dem $CuSO_4$ -haltigen Rückstande. Eine Mischung von $CuSO_4$, Skopolamin und H_2SO_4 zeigt einen röt-

lichen Rand, die Innenfläche erscheint noch blau, mit HCl anstatt H_2SO_4 wird die Mischung dunkelgrün, ebenso der Rand, der erst nach langem Stehen dunkelrot wird. — Behandelt man eine Mischung von Skopolamin und $Bi(OH)_2NO_3$ mit W., so tritt besonders beim gelinden Erwärmen eine schwach gelbliche Färbung auf, die nach Zusatz von HCl verschwindet, beim Erwärmen sich wieder zeigt u. beim stärkeren Erhitzen in Grünlich umschlägt; die Reduktionsmasse hinterläßt beim Erhitzen einen Rückstand, der Metallglanz zeigt. — Mit $SbCl_3$ und Natriumarsenat zeigt Skopolamin wenig auffällige Farbrk., doch tritt beim Erwärmen des letzteren in Ggw. von HCl auch bei kleinen Mengen ein starker Blütengeruch auf, ebenso mit $SnCl_2$. Der Trockenrückstand der alkal. $SnCl_2$ -Reaktionsmasse färbt sich mit konz. H_2SO_4 himmelblau, die Färbung verblaßt rasch. — Kaliumdichromat in HCl gibt mit Skopolamin eine grüne Lsg., in konz. H_2SO_4 färbt sich das Gemenge zuerst tiefblau und wird bald dunkelgrün. — Beim Erwärmen des Alkaloidsalzes mit Ammoniumheptamolybdat und HCl tritt zuerst Gelbfärbung auf, dann bildet sich ein beständiges, tiefes Dunkelblau, auch mit sehr geringen Mengen; mit H_2SO_4 anstatt HCl färbt sich auch die nicht erwärmte Mischung allmählich tiefblau. — Eine Mischung von Skopolaminbromhydrat, Natriumjodat mit W., bezw. HCl gibt eine schwache Gelbfärbung; mit Ammoniummetavanadat und wenig W. erfolgt keine Rk., HCl erzeugt eine braune Ausscheidung. — Skopolamin mit Ammoniumpersulfat und einem Tropfen k. W. zeigt keine Veränderung, beim Erwärmen färbt sich der Rand der Trockenmasse intensiv und dauernd gelb, beim stärkeren Erhitzen erfolgt meist plötzliche B. einer schwärzlichen dunkelgrünen M., die sich in wenig W. zu einer schmutzig gelbgrünen Fl. löst. — Feuchtet man Skopolaminsalz und BaO_3 mit etwas W. an und verdunstet zur Trockene, entwickelt die weiße M. einen Blütengeruch, der auch bleibt, nachdem man HCl zugesetzt und die entstehenden Br-Dämpfe verjagt hat. — Eine Mischung von α - und β -Naphthol und Skopolamin gibt mit W. auch nicht nach Zusatz von HCl eine Rk.; fügt man aber zu dem Trockenrückstand der HCl-Behandlung einen Tropfen starker KOH, so tritt Gelbfärbung ein, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig, durch Erhitzen in ein bleibendes Grün übergeht. Diese und die folgenden Rkk. empfiehlt Vf. für den gerichtlichen Nachweis. — Ein durchsichtiges Kryställchen Kaliumferrocyanid gibt mit Skopolamin und einem Tropfen W. keine Rk., der weißliche Trockenrückstand färbt sich mit HCl blau, mit KOH intensiv sehr beständig gelb. — Fügt man zu Kaliumferricyanid auf glasierter Porzellanplatte wenig Alkaloidsalz und einen Tropfen W., hinterbleibt nach dem Verdunsten ein gelber Trockenrückstand; durch Zufügen von HCl entwickelt sich Br-Geruch und eine grüne Färbung, die beim Stehen an der Luft in dunkles Chromgrün übergeht; ein Tropfen starker KOH erzeugt starke Gelbfärbung. (Pharm. Zentralhalle 48. 659—64. 8/8.) BUSCH.

Alex. Gunn und E. F. Harrison, *Eine neue charakteristische Reaktion des Adrenalins*. Versetzt man eine geringe Menge trocknen Adrenalins oder einige Tropfen einer Lsg. 1 : 1000 mit 5—6 Tropfen 10%ig. NaOH, so tritt nach wenigen Augenblicken eine rotbraune Färbung auf, und gleichzeitig entwickelt sich ein charakteristischer, an Phosphorwasserstoff erinnernder Geruch. (Pharmaceutical Journ. [4] 24. 718. 1/6.) HENLE.

M. Greshoff, *Ecgoninbestimmung in der javanischen Coca*. Man kocht das aus 15 g Coca zu gewinnende Gesamtalkaloid (Pharmaceutisch Weekblad 42. 286; C. 1905. I. 1342) 1 Stde. lang mit verd. HCl am Steigrohr, filtriert, entfernt die noch in Lsg. befindliche Zimtsäure und Benzoesäure durch Ausäthern, dampft die wss. Lsg. auf dem Wasserbade in einem gewogenen Glasschälchen ein, trocknet 1 Stde.

bei 90—95° und wägt das resultierende salzsaure Ecgonin. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 961—63. 10/8. Haarlem. Kolonialmuseum.) HENLE.

A. Florence, *Erkennung sichtbarer oder unsichtbarer Blutflecken auf Waffen.* Nach Darlegung der bisherigen Methoden beschreibt Vf. in einem Vortrag eine mikroskopische Methode, die auf Holz und Metallen die in den geringsten Blutspuren vorhandenen Blutkörperchen zu sehen und zu photographieren gestattet. Die Beschreibung des Apparates, dessen wesentlicher Bestandteil eine zwischen dem Objektiv und dem Tubus des Mikroskopes seitlich eingeführte Linsen- u. Prismenkombination zur Leitung eines intensiven Lichtes auf das Untersuchungsobjekt ist, entzieht sich der auszugsweisen Mitteilung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 377 bis 387. Juli. Lyon.) LÖB.

Technische Chemie.

S. Kohn, *Zur Beaufsichtigung von Absorptionstürmen.* Vf. gibt eine neue Methode dafür an, welche möglicherweise auch bei GAY-LUSSAC-Türmen die Kontrolle vereinfacht. Es sei auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. 31. 758—59. 31/7. Kaschau.) BLOCH.

Rudolf Hajek, *Ausscheidung der Manganverbindungen aus Tiefbrunnenwasser.* Das Verbindungsrohr, welches das W. von den Reinwasserbehältern nach dem Sammelschacht der Hochdruckpumpen leitet, sowie die Hauptrohre, welche das W. von den Pumpen nach dem im Zirkulationssystem gebauten Stadtröhrennetz liefern, und in welchen die Geschwindigkeit des durchfließenden W. nur 0,26 m pro Sekunde beträgt, waren innen, am oberen Teile, flockenartig stark behängt mit einer M., die zu 71,02% aus MnO_2 u. zu 5,95% aus MnO bestand. Das stagnierende belüftete W. gab nahezu keinen Bodensatz. Plötzlich auftretende Verunreinigung des Trinkwassers (Trübung) batten ihren Grund nun darin, daß diese Ausscheidungen, teilweise infolge äußerer Erschütterungen, teilweise bei vorkommender Druckverminderung, teilweise durch die eigene Schwere, in viele qm großen Stücken in das Rohr hinunterfielen. Die Ursache des Mn-Gehaltes waren in der Nähe vorkommende, häufig frei zutage liegende Manganerze. Zur Vermeidung dieser Störung wurde Sorge getragen, daß das stark belüftete W. Zeit und Gelegenheit habe, seine Oxydationsprodd. auszuscheiden, wozu teilweise die großen Reinwasserbehälter, teilweise die Gravitationsrohrleitungen dienten. Noch energischer schied das belüftete W. (vom deutschen Härtegrad 8) die Manganverbb. nach Zuführung von Kalkmilch aus. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 767—69. 17/8. Arad.) BLOCH.

R. Fanto, *Verkochen und Destillieren schäumender Flüssigkeiten.* Ein auf die Oberfläche der sd. Fl. geleiteter Strom von Luft oder inertem Gas verhütet jedes Schäumen ohne Verringerung der Destillationsgeschwindigkeit, und zwar ist die Schaumzerstörung nur durch plötzliche Kondensation des die Schaumblasen erfüllenden Flüssigkeitsdampfes zu erklären. Die Destillationsgeschwindigkeit läßt sich durch Erhöhung der Wärmezufuhr und Gasstromintensität bedeutend steigern. Der Übelstand, daß durch einen stärkeren Gasstrom auch größere Mengen der zerstäubten Fl. in die Vorlage gerissen werden, läßt sich durch Anbringung eines passenden Destillationsaufsatzes oder abermalige Destillation leicht beseitigen. Die Methode eignet sich wegen ihrer Einfachheit ohne weiteres für Laboratorien und technische Betriebe. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1233—34. 19/7. Wien. Chem. Lab. d. K. K. Hochsch. f. Bodenkultur.) BLOCH.

Hugo Petersen, *Die rationelle Ausgestaltung des Kammerverfahrens in der Schwefelsäurefabrikation*. Diese beruht im wesentlichen auf richtiger Anwendung des Intensivsystems. Durch das Intensivverfahren leiden die Bleikammern keineswegs mehr als durch das andere System. Durch Einführung des Doppelringes von GLOVER u. GAY-LUSSAC u. des Kammerregulators glaubt Vf., alle Bedenken gegen das Intensivsystem entkräften zu können. Dabei wird durch den Doppelring eine bis aufs höchste gesteigerte Ausnutzung des Kammerraumes geschaffen.

Der Doppelring besteht darin, daß mit dem üblichen System von GLOVER- u. GAY-LUSSAC-Räumen, die mit einer starken 60%igen Nitrose berieselt werden, noch ein zweites System von GLOVER- u. GAY-LUSSAC-Räumen mit der Apparatur verbunden ist, welches mit einer schwächeren S. (54—58° Bé.) berieselt wird, die nur auf diesem zweiten System zirkuliert. Die aus den Kammern entweichenden Stickoxyde werden von den mit schwächerer S. berieselten GAY-LUSSAC-Räumen zum großen Teil aufgenommen, u. die hier ablaufende S. wird für sich der Denitrirung unterworfen, welche wegen der Verdünnung dieser S. sehr rasch u. leicht vor sich geht. Die von der dünnen S. des Gay-Lussac des zweiten unmittelbar auf die Reaktionsräume folgenden Systems nicht absorbierten Stickoxyde werden leicht von den nun folgenden Gay-Lussacs des ersten Systems aufgenommen.

Der zur Vorbeugung von Störungen dienende Bleikammerregulator ist ein Turm zwischen Kammer und Gay-Lussac, der mit einer 55%igen kalten nitrosen S. berieselt wird, die ständig in demselben Turm zirkuliert. Seine Wirkung beruht auf der Möglichkeit der Absorption von Nitrosebildung verhindernden Agenzien (SO_2 , Wasserdampf und Hitze), auf der Entlastung des Gay-Lussacs bezüglich der Absorption von salpetriger S., wenn die Kammerendgase mit einem Überschuß an solcher das System verlassen, ferner in der Verhinderung der B. der schwer absorbierbaren Untersalpetersäure u. Salpetersäure, also einer stark wirkenden Entsäuerung der Endgase. — Ferner beschreibt der Vf. einen Verteiler, der durch Abschleudern von gleichbreiten, aber verschieden langen Armen eine gute Verteilung über den Gloverthurm gewährleistet. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1101—5. 28/6. [28/5*.] Wilmersdorf-Danzig.) BLOCH.

H. Schreib, *Ammoniaksooaindustrie*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 31. 841—42. 28/8. Harburg.) BUSCH.

P. Rohland, *Über die Bildung von Estrichgips im Kolonnenapparat einer Ammoniaksooafabrik*. Vf. führt gegenüber D'ANS (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 361; C. 1907. I. 1160) Tatsachen zur Erklärung an, warum im Kolonnenapp. trotz der vorhandenen Wassermenge nicht, wie zu erwarten, Stuckgips, sondern eine anhydri-sche Modifikation entsteht (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1895; C. 1907. I. 139). An der Estrichgipsbildung sind voraussichtlich diese anhydri-sche Modifikation und eine weitere, welche bei ca. 100° das Konstitutionswasser vollständig abgibt, trotzdem sie das W. rasch bindet, beteiligt. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1228—29. 19/7. [2/4.] Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie u. Techn. Chemie der techn. Hochschule.) BLOCH.

F. Henrich und P. Roters, *Über die Analysen einiger römischer Gläser und Bronzen*. Die auf der Saalburg ausgegrabenen Gläser waren Natrongläser. Ihr Eisengehalt nahm ab mit der Intensität ihrer Färbung von tief dunkelgrün bis farblos, so z. B. $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,74\%$ (dunkelgrün), $0,82\%$ (grün), $0,49\%$ (farblos). Die grüne Farbe der römischen Gläser wird demnach hauptsächlich durch kiesel-saures Eisenoxydul bewirkt. Der Mangengehalt sämtlicher Scherben beweist, daß Mangan-oxycide als Entfärbungsmittel für Glas dienten, und zwar ist die Farbe des Mangan-silicats komplementär zu der des Eisenoxydulsilicats, so daß sich bei richtiger

Mischung beide Farben aufheben, und farbloses Glas entsteht. Eine der Scherben war von einer perlmutterglänzenden Kruste umgeben, die alle Bestandteile des Glases enthielt u. somit wohl als Zersetzungsprod. des Glases anzusprechen war. — Die untersuchten *Bronzen* ergaben:

Cu	Pb	Sn
73,96%	24,17%	2,37%
84,87 „	13,82 „	1,28 „
97,09 „	0,29 „	2,40 „

(Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1321—22. 2/8.)

BLOCH.

Ernst H. Schultze, *Eine wichtige Frage der Kunstdüngerindustrie*. Da Superphosphate in Deutschland nach „wasserlöslicher“ Phosphorsäure gehandelt werden, so enthalten die deutschen Prodd. gegenüber den englischen und französischen bedeutende Mengen von „freier“ Phosphorsäure, deren genaue und schnelle Best. wegen der Schädlichkeit von Superphosphaten mit zu starkem Säuregehalt eine schon oft empfundene Notwendigkeit ist. Der Vf. hat bewiesen, daß alle Methoden, die bei der Best. von „freier“ Phosphorsäure in Superphosphaten von wss. Lsgg. letzterer ausgehen, von vornherein falsch sind, weil zwischen der gel. „freien“ Phosphorsäure und den phosphorsauren Salzen des Superphosphats bei Lsg. desselben in W. Wechselwirkungen stattfinden, wobei das Dicalciumphosphat des Superphosphats eine besondere Rolle spielt. So z. B. wurde durch Zusatz von Dicalciumsalz der Gehalt einer Monocalciumphosphatlsg. an „wasserlöslichem“ P_2O_5 gesteigert, an „freiem“ herabgedrückt, ein Teil des Dicalciumsalzes blieb dabei ungel., löste sich aber auf Zusatz einer Lsg. von „freier“ Phosphorsäure. Die Lsg. enthielt hierauf an „wasserlöslichem“ P_2O_5 den berechneten Gehalt, an „freiem“ dagegen viel zu wenig. Bei allen von wss. Lsgg. der Superphosphate ausgehenden Methoden hat die untersuchte Lsg. nicht dieselbe Zus. wie das zugehörige Superphosphat. Ebenso liefern die Extraktionen mit A. nach der bisherigen Arbeitsweise, die mit Ä. und die mit Aceton unrichtige Zahlen. (Chem.-Ztg. 31. 801. 14/8. Hamburg-Horn. Vers.-Stat. deutscher Düngerfabrikanten.)

BLOCH.

Laurenze T. Sherwood u. Gellert Alleman, *Die Anwendung von Zinn als Kathode für die schnelle, quantitative elektrolytische Fällung von Zink, Kupfer, Silber, Cadmium und Nickel*. In dem unterzeichneten Lab. sind Unterss. im Gange, um festzustellen, ob Kathoden aus anderen Metallen als Platin für die quantitative elektrolytische Fällung von Metallen benutzt werden können. In der vorliegenden Abhandlung wird über erfolgreiche Verss. zur Verwendung von *Zinnkathoden* für die Fällung von Zn, Cu, Ag, Cd und Ni berichtet. Beim Zn, Cd u. Ni führten im allgemeinen die von EXNER (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 899; C. 1903. II. 1210) für Platin Kathoden angegebenen Versuchsbedingungen zum Ziele. Beim Cu gab die WAGNERSche Oxalatmethode (Ztschr. f. Elektrochem. 2. 613) befriedigende Resultate. Beim Ag wurde mit Erfolg ein Gemisch von KCN und Oxalsäure als Elektrolyt benutzt. Betreffs der Einzelheiten in der Ausführung der Bestst. sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1065—74. Juli. [18/5.] Dep. of Chem. Swarthmore Coll.)

ALEXANDER.

G. Kassner, *Neue Versuche zur Zuckerabscheidung mit Hilfe von Gips*. Der Vf. suchte die besten Bildungsbedingungen des *Doppelsaccharates* $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO \cdot CaSO_4$ (vgl. C. 1905. I. [1624]; II. 1400*; 1906. I. 338) zu ermitteln, und seine Verwendbarkeit zur praktischen Zuckerabscheidung und Zuckerreinigung zu prüfen, wobei er durch Auspressen von fein zerriebenen Futterrüben (Runkelrüben) er-

haltenen Rübensaft benutzte. Auch sehr fein gepulverter Naturgips läßt sich verwenden; mit sehr fein verteiltem gebranntem Gips wurde das beste Resultat (Fällung von 60,3% des Zuckers) erhalten. Ein Überschuß von feinstem Gipspulver ist für das Zustandekommen des Doppelsaccharats, bezw. für die möglichst weitgehende Fällung des Zuckers von Wert; ein Überschuß von Kalk (3 Mol.) ergab ein pulverig-körniges, leichter filtrierbares Doppelcarbonat. Dieses dürfte danach in zwei Zuständen, nämlich als halbweiche, fast kolloidale, schlecht filtrierbare M. u. dann als ein aus härteren Nadelchen bestehender, sich gut von der Mutterlauge trennender Körper, wie er namentlich bei sehr niedriger Temperatur und bei Überschuß von Kalk erhalten wird, existieren. — Die zweite Prüfung ergab, daß bisher bis 75% des Zuckers in den Nd. gebracht werden konnten. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 243—50. 11/6. Münster i. W.) BLOCH.

J. A. de Cew, *Die Aufgabe des Ätznatronverfahrens in der Erzeugung des Holzstoffes*. Vf. bespricht zunächst kurz die Entw. der Zellstoffabrikation in Canada; er glaubt, daß dort in Anbetracht der gegenüber anderen Ländern beträchtlich verschiedenen Vorbedingungen für eine industrielle Entw. dem Ätznatronverf. eine große Zukunft bevorsteht. Dieses Verf. hat gegenüber dem Sulfitverf. gewisse Vorzüge; während die Abfallaugen des ersten Verf. wieder auf Ätznatron verarbeitet werden können, gehen die Sulfitlaugen fast vollständig verloren; ferner greifen die sauren Sulfitlaugen die App. viel heftiger an als die alkal. Laugen, so daß beim Sulfitverf. die Abnutzung eine stärkere ist, und die Kosten für Reparaturen höhere sind als beim Ätznatronverf. Weitere Vorteile dieses letzteren Verf. sind, daß das Holz nicht so sorgfältig von Abfällen, wie Ästen, Rinde, Wurzeln etc. befreit zu werden braucht wie beim Sulfitverf., und daß Harze und insbesondere Silicate in Lsg. gehen, die die sauren Laugen nicht angreifen; gerade durch das Entfernen der Silicate aus der Holzfaser wird diese aber weich und schmiegsam. Die Hauptaufgabe des Ätznatronverf. besteht in der Erzeugung von gebleichtem Zellstoff aus Laubböhlzern, für die es wegen der Leichtigkeit der Fabrikation bei geringen Kosten und der Güte des erhaltenen Zellstoffs ganz besonders geeignet ist.

Die mit dem Ätznatronverf. zu erzielenden Ergebnisse hängen einerseits ab von der Menge des verwendeten Alkalis, dem Druck, der Durchmischung der Materialien und der Dauer des Kochens, andererseits von der Holzart; Coniferenholz ist schwerer aufzuschließen als Laubholz. Zellstoff von besonderen Eigenschaften wird erhalten, wenn gewisse Coniferenholzer mit einer zur völligen Lsg. der Ligninbestandteile ungenügenden Menge Alkali behandelt werden; diese nicht gel. Bestandteile befinden sich in einem hochhydratisierten Zustande und verleihen dem aus auf diese Weise erzeugtem Zellstoff hergestellten Papiere große Festigkeit. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 561—63. 15/6. [15/3.*]) RÜHLE.

David Wesson, *Die Seifenlauge von der Raffination des Baumwollsamensöles*. Rohes Öl enthält eine färbende, harzähnliche Substanz, Albumin, einen pektinähnlichen Körper, Feuchtigkeit und freie Fettsäuren. Um es zu reinigen, wird es mit NaOH-Lauge erhitzt; hierdurch bildet der Farbstoff ein in W. l. Na-Salz, das sich mit der aus den freien Säuren gebildeten Seifenlauge und anderen Verunreinigungen des Öles allmählich als schleimige M. am Boden des Gefäßes ausscheidet. Der Verlust beim Reinigen des Öles beträgt etwa 9% und wird etwa zur Hälfte durch die freien SS. bedingt. Die je nach den Umständen schmutziggelb, grün oder rot aussehende Seifenlauge wird an der Luft schwarz; sie enthält etwa 40% W., riecht nach Methylamin und geht leicht in Zers. über. Um die Seife aus ihr zu gewinnen, muß sie zunächst mit einem geringen Überschuße von NaOH gekocht und dann ausgesalzen werden; die hiervon abfallende Lauge enthält die

Hauptmenge der organischen und färbenden Bestandteile. Die erhaltene Seife wird gewöhnlich auf einen Gehalt an 66% Fettsäuren eingekocht und, da sie an sich zu weich ist, mit Seifen von härteren Fetten gemischt und bildet dann die Grundlage für viele wohlfeile Seifen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 595. 15/6. [19/4*.] RÜHLE.

J. F. Hinckley, *Gewinnung von Glycerin aus Seifenlaugen*. Die nach dem Aussalzen der Seife verbleibende Lauge enthält 3–6% Glycerin und 8–14% Salz, neben geringen Beträgen Verunreinigungen. Um noch vorhandene Fettsäuren, namentlich die l. niedrigen SS. zu entfernen, werden die Laugen nach dem Neutralisieren mit einem Metallsalz (Fe, Al oder Ca) versetzt; die entstandene Seife wird abgeschöpft oder abfiltriert und die Fl. eingedampft bis auf einen Gehalt von 34° Bé., entsprechend 6–8% Salz u. 80–85% Glycerin. Dieses Rohglycerin wird weiter durch Dest. mit Dampf gereinigt und konzentriert. (Journ. Chem. Soc. Ind. 26. 596. 15/6. [19/4*.] RÜHLE.

L. Pelet u. L. Grand, *Über die Fixierung einiger Farbstoffe durch mineralische Substanzen*. (Ein Beitrag zum Studium des Färbvorganges.) Vf. untersuchten, welche Stoffe unter den unlöslichen Substanzen überhaupt färbbar sind, und versuchten, auch die Menge des fixierten Farbstoffes zu messen. Die Verss. genügen der Gleichung: $\frac{x}{m} = \beta c \frac{1}{p}$ u. beweisen, daß eine rein physikalische Erscheinung vorliegt. Diese physikalische Adsorption ist nicht proportional der Konzentration der Lösungen. Die Identifizierung der Adsorptionserscheinungen von Farbstoffen durch Kohle mit den Vorgängen der Textilfaserfärbung (FREUNDLICH und LOSEV) konnte bestätigt werden. Mineralische Substanzen, wie Kieselsäure etc., fixieren den basischen Farbstoff Methylenblau wie Textilfasern. Die Gehaltsbestimmung der Methylenblaulösungen durch solche von Krystallponceau und umgekehrt ist genau. Die Konstante 0,15, die aus der Arbeit von FREUNDLICH und LOSEV, welche dieselbe durch spektrophotometrische Unterss. bestimmt hatten, entnommen wurde, hat bei der Berechnung Zahlen ergeben, welche den experimentell gewonnenen Werten sehr nahe kommen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 41–49. Aug. Lausanne. Lab. f. indust. Chemie d. Univ.) BRAHM.

B. Tollens, *Pentosen und Pentosane und ihre Beziehungen zur Papierindustrie*. Eine Abhandlung über Natur, V., Eigenschaften und Best. der Pentosen und Pentosane mit besonderer Berücksichtigung ihrer Best. bei Papiermaterialien u. Papier. (Papier-Ztg. 1907. Nr. 56. 60. 61. 18 S. Göttingen. Agrik.-chem. Lab. der Univ.; Sep. v. Vf.) MACH.

W. P. H. Van den Driessen-Mareeuw, *Über eine Art von Bildhauerton*. Die Analyse eines unter dem Namen *Plasticin* in den Handel kommenden Präparates ergab 30% Schwefel, 32% Lanolin, 37% Kartoffelstärke u. 1% Ultramarin. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 941–43. 3/8. Utrecht.) HENLE.

Andrew Short, *Die Verkokung von Durham-Kokskohle und die Verteilung von Stickstoff und Schwefel*. Die Verss. sind an einem Koksofen, Patent OTTO-HILGENSTOCK, ausgeführt worden und bezweckten, die Art der Änderung in der Zus. der Gase beim Fortschreiten der Verkokung und gleichzeitiger Steigerung der Temperatur festzustellen. Die Gasproben wurden in Zwischenräumen von je 5 Stunden aus dem Steigrohre entnommen. Ihre Unters. ergab, daß im Beginn der Dest. das

Gas reicher an leuchtenden Bestandteilen ist und verhältnismäßig arm an H, daß später jedoch der Gehalt an H stetig steigt, und der Gehalt an KW-stoffen entsprechend abnimmt; ebenso fällt der Gehalt an NH_3 ständig, bis er gegen das Ende der Verkokung praktisch 0 wird. In dem Maße ferner wie der Druck des Gases und seine Temperatur steigt, nimmt der Gehalt an Cyan auf Kosten des NH_3 zu. Die Einzelheiten sind aus den beigegebenen Tabellen und graphischen Darst. ersichtlich. Stehende Retorten haben gegenüber liegenden den Vorteil, daß das Gas bei ersteren weniger mit den heißen Retortenwandungen in Berührung kommt und somit seine hierdurch bedingte Zers. nicht in dem Maße stattfinden kann wie bei letzteren. Der Gehalt der Gase an N steigt auch beim Fortschreiten er Verkokung stetig an. Hinsichtlich des Gehaltes des Gases, des Teeres, Koks und des Gaswassers an N und S, bezw. an den Verb. dieser beiden Elemente muß auf die beigegebenen Tabellen verwiesen werden. (Journ. Chem. Soc. Ind. 26. 581—85. 15/6. [21/3*].)

RÜHLE.

Humphrey Owen Jones und Hubert Arthur Wootton, *Die chemische Zusammensetzung des Petroleums von Borneo*. Das Petroleum von Borneo besteht zu etwa gleichen Teilen aus *Paraffinen*, *hydroaromatischen* u. *aromatischen KW-stoffen*; ca. 6—7% des Öles sind *Naphthaline*. Die braunen Rohöle, D¹⁵. 0,83—0,87, zerfallen in zwei Klassen, je nachdem der Rückstand der Dest. Paraffin oder Asphalt ist. Die Dest. beginnt bei 100° und liefert bis 260° ein farbloses Destillat; die Fraktionen über 180° färben sich aber durch Oxydation an der Luft. D. der einzelnen Fraktionen ist größer als bei den entsprechenden Fraktionen amerikanischer und russischer Öle. Die aromatischen KW-stoffe wurden durch Nitrieren der einzelnen Fraktionen abgetrennt, wobei u. a. *Benzol*, *Toluol*, *m-Xylol* u. *Mesitylen* nachgewiesen wurden. Benzol bildete mit *Hexan* und *Cyclohexan* eine konstant sd. Mischung. Das Öl ist frei von Schwefel und enthält kaum basische oder saure Anteile. — Aus den Fraktionen Kp. 180—210° erhielt man nach dem Auflösen von Pikrinsäure in diesen eine größere Menge eines Gemisches von Pikraten. Destilliert man diese mit Wasserdampf, so gehen *Naphthalin*, α - u. β -*Methylnaphthalin* neben *höheren Homologen* über. Im Kolben bleiben dunkelrote Nadeln zurück, welche mechanisch von der Pikrinsäure getrennt werden und nach dem Umkrystallisieren aus verd. A. bei 122—123° schm.; sie sind das *Pikrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, des β -*Dimethylnaphthalins*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}$, das nach Zusatz von Alkali mit Wasserdampf übergetrieben werden kann. Die minderflüchtigen Fraktionen sind linksdrehend, während amerikanische und russische Öle gewöhnlich rechtsdrehen (RAKUSIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 554; C. 1904. II. 270). (Proceedings Chem. Soc. 23. 184. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1146—49. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

W. Bertelsmann, *Heizung und Beleuchtung*. Bericht über die Fortschritte im 1. Halbjahr 1907. (Chem. Ztschr. 6. 237—47. 15/8. Tegel b. Berlin.) BLOCH.

Fritz Limmer, *Über Linoleum*. Vf. schildert dessen Geschichte, Bereitung und Verwendung. Es besteht hauptsächlich aus einem Gemenge von oxydiertem Leinöl (*Linoxyn*) und Korkmehl, das, mit geeigneten Zusätzen versehen, auf ein Gewebe von Jute gewalzt oder gepreßt wird. Als Zusätze kommen in Betracht Kopal (überhaupt Harz), Farbstoff u. Holzmehl. Man unterscheidet nach dem Verf. der Oxydation des Leinöls das WALTONSche Verf. (nach dem ersten Hersteller F. WALTON, 1863), bei welchem russisches, gekochtes Leinöl beim Herabfließen über Nesselgewebe langsam durch entgegenströmende Luft von 30° unter Belichtung durch Sonnenlicht oxydiert wird, und das TAYLORSche Verf., nach welchem ge-

kochtes Leinöl durch Einblasen von Sauerstoff und Zusatz von Oxydationsmitteln oxydiert wird. Die Oxydation nach WALTON dauert 4—5 Monate, liefert aber ein ausgezeichnetes Linoleum, die Oxydation nach TAYLOR dauert 8—12 Stdn., liefert auch Leinöl von größerer Aufnahmefähigkeit für Korkmehl, aber ein Linoleum von geringerer Qualität. — Bei der Oxydation des Leinöls geht Leinöl- oder Linolsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, über in harzige Linoxynsäure, $C_{18}H_{30}O_6$, diese schließlich in das neutrale Linoxyn, $C_{18}H_{54}O_{11}$. Das mit Harz gekochte Linoxyn heißt Linoleumzement. Auf starkes Papier oder Leinengewebe gepreßtes Linoleum findet als *Lincrusta* Verwendung als Ersatz für Ledertapete zur Wandbekleidung. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1349—54. 9/8. 1907. [25/10.* 1906.] Freiberg i. S.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 186659 vom 23/3. 1906. [4/7. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäuredihalogeniden*. Das Verf. zur Darst. von Methylencitronensäuredihalogeniden besteht darin, daß man Fünffachhalogenphosphor auf *Methylencitronensäure* oder ihre Salze einwirken läßt. Es ist nicht möglich, das Chlorid durch Einw. von Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid auf Methylencitronensäure zu gewinnen. — Das *Methylencitronensäurechlorid*, $CH_2 \begin{matrix} \diagup O \cdot CO \\ \diagdown O \end{matrix} C \begin{matrix} \diagdown CO \cdot Cl \\ \diagup CO \cdot Cl \end{matrix}$ bildet in reinem Zustande dicke, säulenförmige, farb- und geruchlose Krystalle, F. 74—75°. — Das *Methylencitronensäurebromid* ist ein Öl, mit W. leicht zers. in die S. und Bromwasserstoff. Die Dihalogenide sind Zwischenprodd. für die Darst. von Arzneimitteln.

Kl. 12o. Nr. 186739 vom 22/6. 1905. [9/7. 1907].

Paul Hoering u. Fritz Baum, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Dialkylbromacetamiden aus Dialkylcyanessigsäuren*. Das Verf. zur Darst. von Dialkylbromacetamiden aus Dialkylcyanessigsäuren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Dialkylcyanessigsäuren durch Erhitzen, z. B. durch wiederholtes langsames Destillieren, in die entsprechenden Dialkylacetonitrile überführt, diese der Einw. von Brom unterwirft u. die so gewonnenen Dialkylbromacetonitrile mit konz. Schwefelsäure zu den Dialkylbromacetamiden verseift. — *Diäthylacetonitril* gewinnt man durch wiederholtes langsames Erhitzen der *Diäthylcyanessigsäure*, ebenso aus *Dipropylcyanessigsäure* das *Dipropylacetonitril*, eine farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 183—184°. Durch Einw. von Brom entstehen aus den Nitrilen *Diäthylbromacetonitril*, Kp.₇₆₀. 183—185°, Kp.₁₄. 68° u. *Dipropylbromacetonitril*, Kp.₇₆₀. 209°, Kp.₁₈. 103—104°; diese liefern bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade *Diäthylbromacetamid*, F. 64—65°, und *Dipropylbromacetamid*.

Kl. 12o. Nr. 186740 vom 1/12. 1905. [9/7. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monobromfettsäuren*. Es wurde gefunden, daß man die *Monobromfettsäuren* auf einfache Weise und in vorzüglicher Reinheit erhält, wenn man auf *ungesättigte Fettsäuren* Bromwasserstoff in statu nascendi einwirken läßt. Man mischt zu diesem Zweck z. B. die ungesättigte Fettsäure mit einem Brommetall und einer S., die imstande ist, aus Brommetallen Bromwasserstoff frei zu machen, rührt diese Mischung vorteilhaft mit einem organischen Lösungsmittel an und

schüttelt bei erhöhter Temperatur längere Zeit durch. Die Monobromfettsäuren entstehen so in besserer Ausbeute und größerer Reinheit als durch Anlagerung von fertigem Bromwasserstoff an die ungesättigten Fettsäuren. — Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Monobrombehensäure* aus *Erucasäure* und von *Monobromstearinsäure* aus *Ölsäure*.

Kl. 12o. Nr. 186881 vom 16/2. 1906. [9/7. 1907].

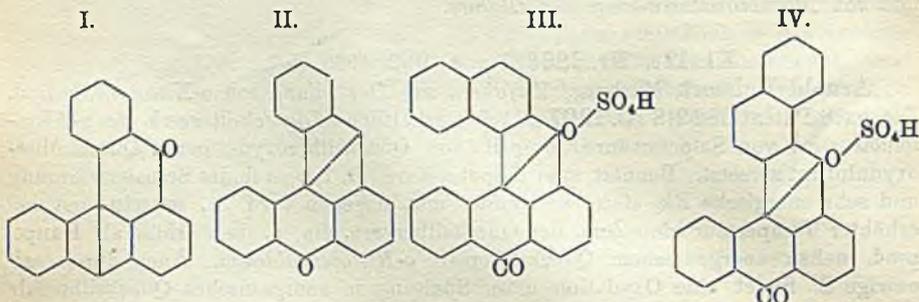
Arnold Reissert, Marburg, *Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd*. Die nach Patent 182 218 (C. 1907. I. 1295) erhältliche *Diquecksilberverb. des o-Nitrotoluols* wird von Salpetersäure unter B. von Quecksilberoxyd-, bezw. Quecksilberoxydulnitrat zersetzt. Benutzt man Salpetersäure, D. 1,4, so findet Selbsterwärmung und sehr energische Rk. statt, verwendet man dagegen verd. S., so tritt erst bei erhöhter Temperatur eine Zers. der Quecksilberverb. ein, u. man erhält als Hauptprod. neben anorganischem Quecksilbersalz *o-Nitrobenzaldehyd*. Auch durch salpetrige S. findet eine Oxydation unter Spaltung in anorganisches Quecksilbersalz und *o-Nitrobenzaldehyd* statt. Bei diesem Verf. kann die Entstehung von *o-Nitrobenzoesäure* im wesentlichen vermieden werden, auch wenn das gesamte Ausgangsmaterial zur Oxydation gelangt. Ferner kann man den Aldehyd während der Oxydation aus der Reaktionsflüssigkeit entfernen und somit der weiteren Oxydation entziehen, indem man während der Rk. Wasserdampf durch die Mischung leitet. Bei den direkten Oxydationsverfahren ist diese Maßnahme nicht anwendbar, da auch das *o-Nitrotoluol* mit Wasserdampf flüchtig ist.

Kl. 12o. Nr. 186882 vom 23/2. 1906. [4/7. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Cöroxonium- und Cörthioniumverbindungen*. Behandelt man die in der Patentschrift 158 531 (C. 1905. I. 1517) beschriebenen α -Oxyanthrachinonaryläther mit Kondensationsmitteln, so findet eine innere Ringschließung statt, indem Körper entstehen, in welchen ein Anthracenkern u. ein Xanthonring vereinigt sind. Der Komplex I. oder II., welcher auch die Muttersubstanz der *Cöruleine* darstellt, wird *Cöroxen* genannt. Die Körper nun, welche aus den α -Oxyanthrachinonaryläthern entstehen, sind sauerstoffhaltige Derivate des Cöroxens. Sie besitzen ausgeprägt basische Eigenschaften und gehören zur Klasse der, vierwertigen Sauerstoff enthaltenden, Oxoniumbasen. Sie werden daher als *Cöroxoniumderivate* bezeichnet. Ihre Verb. mit SS. sind Oxonium-, bezw. Cöroxoniumsalz.

In ganz analoger Weise entstehen aus dem α -Thiophenyläther der Anthrachinonreihe (Patentschrift 116 951; C. 1901. I. 210) analoge schwefelhaltige Basen, bezw. deren Salze, welche als *Cörthioniumverb.* bezeichnet werden können. Die Kondensation wird mit den verschiedensten sauren oder neutralen Kondensationsmitteln, wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink, ausgeführt. Die Konzentration der Schwefelsäure muß so gewählt werden, daß eine Sulfurierung nicht eintritt. Aus *Erythrooxyanthrachinonphenyläther* entsteht beim Erhitzen mit 65–70%iger Schwefelsäure auf 160–180° das *Cöroxoniumsulfat*, aus dessen Lsg. durch Ammoniak die freie Cöroxoniumbase (*Cöroxonol*) ausgefällt wird, lange, weiße Prismen (aus h. Toluol oder Xylol), unl. in W. und Alkalien, zwl. in h. Toluol, l. in h., verd. Mineralsäuren mit braunroter Farbe; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelblich braunrot. Die Sulfatlsg. gibt mit starker Salzsäure und Eisenchlorid ein dunkelrotes, wl., krystallinisches Eisenchloriddoppelsalz, $C_{20}H_{11}O_3Cl \cdot FeCl_3$, F. 233°. Beim längeren Kochen mit A. entsteht ein Äthyläther, $C_{33}H_{18}O_3$, F. 145°. Ferner enthält die Patentschrift ein ausführliches Beispiel für die Darst. von wl., violett-schwarzen *Benzocöroxoniumsulfat* (III.) aus *Erythrooxyanthrachinon- β -naphthyläther* durch Erhitzen mit 65%iger Schwefelsäure auf 165°; die entsprechende Carbinol-

base kristallisiert aus A. in kaum gefärbten Krystallen, F. 186—187°; das dunkelviolette Chlorid in 15%iger Salzsäure ll.; die Lsg. gibt mit Eisenchlorid ein schw. schwarzviolett. Eisenchloriddoppelsalz, $C_{24}H_{18}O_2Cl \cdot FeCl_2$. Aus *Erythrooxyanthrachinon- α -naphthyläther* entsteht das *Isobenzocöroxonolsulfat* (IV.). *Anthra-*



chinon- α -thiophenoläther gibt beim Erhitzen mit 65%iger Schwefelsäure auf 150 bis 170° das violettrote Sulfat des *Cörthioniums*; die mit Alkali erhaltliche freie Base läßt sich aus A. umkristallisieren. Die *Cörthioniums*salze sind im allgemeinen intensiver gefärbt als die entsprechenden *Cöroxoniums*alze.

Kl. 12p. Nr. 186883 vom 25/11. 1905. [29/6. 1907].

Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer 3-Aminophenyl-5-oxy-1,2-naphthimidazoldisulfosäure*. Es wurde gefunden, daß die *3-Aminophenyl-5-oxy-1,2-naphthimidazol-7-sulfosäure*, welche man beispielsweise erhalten kann, wenn man die Benzylidenverb., die aus *m*-Nitrobenzaldehyd u. einem von der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure abgeleiteten *o*-Aminoazofarbstoff gewonnen wird, der Einw. saurer Reduktionsmittel unterwirft, durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme in eine Disulfosäure übergeht, die sich mit Diazoverbb. zu klaren, ll. substantiven Farbstoffen von hervorragender Säureechtheit vereinigen läßt. Die Disulfosäure ist ein schwach gefärbtes Pulver, wl. in W., ll. in Alkalien, zum Unterschied von der Monosulfosäure unl. in Mineralsäuren. Die Disulfosäure liefert mit den Alkalien u. den alkal. Erden ll. Salze; mit Kupfer liefert sie ein gelb gefärbtes, in W. wl. Kupfersalz.

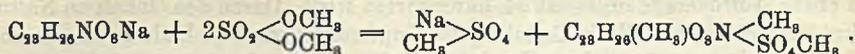
Kl. 12p. Nr. 186884 vom 20/4. 1906. [2/7. 1907].

(Zus.-Pat. Nr. 174380 vom 8/2. 1905; früheres Zus.-Pat. 183589;

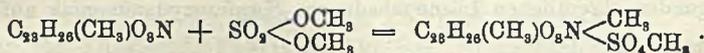
vgl. C. 1907. II. 276.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkylnarcein- oder -homonarcein-Additionsprodukten und deren Alkylestern*. Bei weiterer Bearbeitung der dem Hauptpat. 174380 und dessen Zusatzpat. 183589 zugrunde liegenden Verf. wurde gefunden, daß die durch Ersatz des einen H-Atoms der Methylengruppe des Narceins durch Alkyle darstellbaren *Alkylnarceine* u. *Methylhomonarceine* und deren Ester beim Behandeln mit Alkylhalogenen, -sulfaten, -phosphaten oder -nitraten additionelle Verb. eingehen. Es gelingt auch, die gleichen Verb. in einer Operation durch Behandeln von *Narcein-* oder *Homonarceinalkalien* mit Alkylestern, z. B. mit Dimethylsulfat, zu erhalten. Da deren Carboxylgruppe noch frei ist, so lassen sie sich nach den üblichen Esterifizierungsmethoden, z. B. durch Behandeln alkoh. Salzsäure, in die entsprechenden Alkylnarceiniumester, z. B. Äthylnarceiniumjodäthylatäthylester, überführen. Es ist gleichgültig, ob die Alkylnarceine zuerst addiert und dann esterifiziert werden oder umgekehrt, auch kann man Narcein zuerst addieren, dann Alkylderivate darstellen und diese esterifizieren

und umgekehrt. Bei Behandlung von Narceinalkali mit Dimethylsulfat entsteht das Methylnarceinmethylsulfatadditionsprod. nach folgender Gleichung:



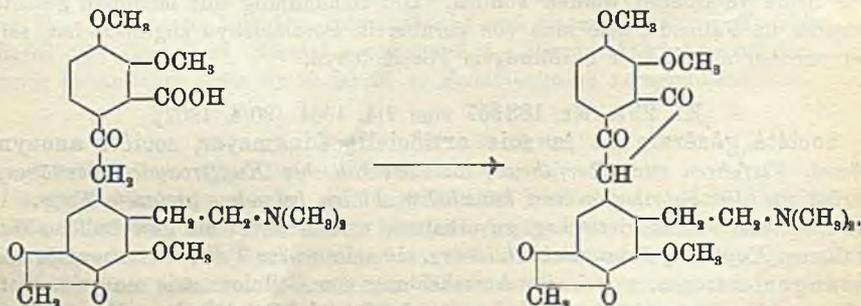
Derselbe Körper entsteht, wenn Methylnarcein mit Dimethylsulfat behandelt wird:



Das demäß Pat. 174380 darstellbare *Äthylnarceinderivat*, $C_{25}H_{28}(C_2H_5)_2O_8N$, gibt mit Jodmethyl das Additionsprod. $C_{25}H_{28}(C_2H_5)_2O_8N(C_2H_5)J$, F. 140—144°. Der *Äthylnarceinäthylester* liefert mit Jodmethyl in alkoh. Lsg. *Äthylnarceinäthylesterjodmethylat*, $C_{25}H_{28}(C_2H_5)_2O_8(C_2H_5)N(C_2H_5)J$, F. 184—185°. Die Lsg. von *Narcein* in A. u. Kalilauge gibt mit Dimethylsulfat ein Additionsprod. vom F. 184—186°. Aus *Methylnarcein* und Trimethylphosphat entsteht das Additionsprodukt $C_{23}H_{26}(CH_3)_3O_8N \begin{matrix} CH_3 \\ PO_4(CH_3)_3 \end{matrix}$, dessen salzsaures Salz unter Zers. bei 196° schm. Mit Benzolsulfosäuremethylester liefert *Methylnarcein* das Additionsprod. $C_{23}H_{26}(CH_3)_2O_8N \begin{matrix} CH_3 \\ SO_3C_6H_5 \end{matrix}$, dessen salzsaures Salz bei 136° schmilzt.

Kl. 12p. Nr. 187138 vom 21/4. 1906. [11/7. 1907].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Aponarcein*. Es wurde gefunden, daß das bewegliche H-Atom der Methylengruppe im *Narcein* zusammen mit dem Hydroxyl der Carboxylgruppe durch wasserentziehende Mittel, wie anorganische Säuren — z. B. Salzsäure —, anorganische Säurechloride — z. B. Phosphoroxchlorid oder Phosgen —, organische Säurechloride oder Säureanhydride — z. B. Benzoylchlorid oder Acetylchlorid — dem Narceinmolekül entzogen werden kann gemäß folgender Gleichung:



Das so entstehende *Aponarcein* krystallisiert aus Ä. in gelben Nadeln, F. 112 bis 115°, in k. und h. W. fast unl., ll. in verd. A., in krystallinischem Zustande in Ä. wl., in Xylol, Toluol, Bzl., Chlf., Aceton schon in der Kälte ll., in Essigester wl., swl. in Lg. Beim Kochen mit Alkalien entsteht Narcein. Das salzsaure Salz, $C_{23}H_{25}NO \cdot HCl + H_2O$, bildet gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 144°. Das Apomorphin gibt Additionsprodd. mit Halogenalkylen, Alkylsulfaten und -phosphaten. Das Aponarcein, sowie dessen Derivate sollen zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Kl. 29b. Nr. 183153 vom 3/6. 1904. [5/4. 1907].

Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme, Brüssel, *Verfahren zur Auflösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak*. Die Auf-

lösung der Cellulose im Kupferoxydammoniak wird nun dadurch erleichtert, daß die *Cellulose* einer Vorbehandlung mit einem weniger konz. *Kupferoxydammoniak*, dem etwas *Natronlauge* zugesetzt ist, unterworfen wird. Durch den Gehalt an *Natronhydrat* wird bewirkt, daß die Cellulose das Kupferoxyd aus dem Bade gewissermaßen auslaugt, und fast sämtliches Kupfer auf der Faser abgelagert wird. So vorbehandelte und dadurch aufgequollene Cellulose löst sich spielend leicht in dem darauf folgenden eigentlichen Lösungsbade von Kupferoxydammoniak auf.

Kl. 29b. Nr. 184150 vom 8/4. 1905. [1/5. 1907].

Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme, Brüssel, *Verfahren zur Wiedergewinnung von Kupferoxyd bei der Herstellung von künstlichen Gespinnstfasern*. Zur Gewinnung des Kupferoxyds aus den blauen Fällflüssigkeiten der *Kupferoxydammoniakcellulose* werden dieselben einfach mit Cellulose behandelt, wobei das Kupfer auf der Cellulose niedergeschlagen wird, welche sich nun in diesem Zustande gemäß dem Pat. 183153 (vgl. vorstehend) spielend leicht in Ammoniak, bezw. Kupferoxydammoniak auflöst, so daß bei dem neuen Verf. das Kupfer immer wieder in den Prozeß direkt zurückkehrt.

Kl. 29b. Nr. 183317 vom 6/4. 1906. [5/4. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität des franz. Pat. vom 25/7. 1905 gewährt worden.)

Friedrich Todtenhaupt, Dessau, Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und künstlichen Haaren aus Casein. Das Verf. besteht darin, daß man an Stelle des bisher zur Auflösung des Caseins benutzten Eg. nunmehr eine *Chlorzinklsg.* verwendet. Als *Fällbad* kann man reines W., verd. Methylalkohol, A. oder ähnliche leichte Fl. benutzen. Die in das Fällbad gepreßte, gut fadenziehende Lsg. liefert zusammenhaltende, nicht aneinander klebende, gut aufwickelbare Fäden, die nach der bekannten Behandlung mit *Formaldehyd* in gleicher Weise wie natürliche Seide verarbeitet werden können. Die Behandlung mit letzterem geschieht entweder im Fällbade, dem man von vornherein Formaldehyd zugesetzt hat, selbst oder nachher mit fl. oder gasförmigem Formaldehyd.

Kl. 29b. Nr. 183557 vom 7/4. 1904. [20/4. 1907].

Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme, Brüssel, *Verfahren zur Überführung ammoniakalischer Kupferoxydcelluloselösungen in eine für die Fabrikation von künstlichen Fäden besonders geeignete Form*. Um eine möglichst konzentrierte Lsg. zu erhalten, wird nun der auf gewöhnliche Weise erhaltenen *Kupferoxydammoniakcelluloselsg.* ein sehr großer Teil des *Ammoniaks* durch Absaugen entzogen, wobei eine Ausscheidung von Cellulose, wie sie beim bloßen Stehen solcher Lsgg. an der Luft bereits eintritt, nicht stattfindet. Man kann zur Herst. der Lsgg. nun außergewöhnlich starke *Ammoniaklsgg.* verwenden, wodurch eine gute Auflösung der Cellulose bewirkt wird, ohne daß, da das abgesaugte Ammoniak gleich wieder in W. gel. wird, ein Verlust an Ammoniak eintritt.

Kl. 29b. Nr. 183623 vom 21/6. 1902. [4/4. 1907].

Vereinigte Kunstseide-Fabriken, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung reifer Viscoselösungen. Bei der Verarbeitung von wss. Lsgg. der *Rohviscose* — *Cellulosethiocarbonat* — auf Fäden, Films etc. durch Behandlung mit der als Erstarrungsbad dienenden *Chlorammoniumlsg.* scheiden sich gleichzeitig schwefelhaltige Nebenprodd. mit aus, welche den erzeugten Fabrikaten eine weißgelbliche, glanzlose Mißfarbe erteilen. Dies wird nun dadurch vermieden, daß die *Rohviscose* nicht mehr in W., sondern in *Kali-* oder *Natronlauge* aufgelöst und die erhaltene

Lsg. auf über 40° liegende Temperaturen — am besten auf 60—80° — erwärmt wird. Dabei scheint das Alkali auf die das Aussehen des Fabrikats schädigenden Schwefelverb. einzuwirken; die Lsg. färbt sich dunkler, bleibt jedoch klar, ein charakteristischer Leimgeruch tritt auf, die Lsg. koaguliert jedoch weder jetzt, noch beim Erkalten.

Kl. 29b. Nr. 184510 vom 3/1. 1906. [6/5. 1907].

Vereinigte Kunstseide-Fabriken, Akt.-Ges., Kelsterbach a. M., Verfahren zur Herstellung von künstlichem Hanfbast. Um dem aus glanzreichen Fäden, wie Seide, Kunstseide, Glanzstoff, Viscoseseide, mercerisierter Baumwolle, durch Zusammenkleben zu einem Band hergestellten künstlichen *Hanfbast* ein möglichst natürliches Aussehen und ebensolche Eigenschaften namentlich bezüglich der Wasserbeständigkeit zu geben, werden dem Binde- oder Klebmittel vor, während oder nach der Herst. des künstlichen Hanfbastes ein *Deckmittel* (Kreide, Zinkweiß, Schwerspat, amorpher Schwefel u. dgl.) und ein entsprechender Farbstoff zugegeben. Hierdurch wird im besonderen auch eine Verminderung des Glanzes, d. h. eine *Abglänzung* des Kunstproduktes erzielt. Das Deckmittel kann aber auch durch chemische Behandlung des Bindemittels mit geeigneten Stoffen erzeugt werden. Wird als solches z. B. wss. *Viscoselsg.* benutzt, welche noch nicht in den Zustand der sogenannten Reife übergegangen ist, so wird beim Durchziehen des Bändchens (künstlichen Hanfbastes) durch Mineralsäuren Schwefel ausgeschieden, welcher zum Abglänzen genügt, so daß ein weiterer Zusatz von Deckmitteln zum Bindemittel nicht nötig ist, und gleichzeitig eine Fixierung des Bindemittels bewirkt wird.

Kl. 29b. Nr. 184736 vom 29/7. 1905. [6/5. 1907].

Theodor Eugen Schiefner, Berlin, Verfahren zum Aufschließen der Jutfaser. Um möglichst große Weichheit, Elastizität und Verspinnbarkeit der Jutfaser zu erzielen, wird dieselbe zunächst in bekannter Weise mit *fixen Alkalien* unter Druck mehrere Stunden lang gekocht und hierauf mit einer *Emulsion von Palmfett oder Cocosöl in Alkohol* nachbehandelt. Hierdurch wird es möglich, 1 kg derartig behandelte Jute bis zu 50000 m Fadenlänge zu verspinnen.

Kl. 29b. Nr. 185139 vom 4/9. 1904. [21/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175296 vom 7/4. 1904.)

Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme, Brüssel, Verfahren zur Herstellung künstlicher, glänzender Fäden. Das Verf. des Hauptpat., wonach die Fadenbildung dadurch erwirkt wird, daß der gespritzte Faden von einer sauren oder erwärmten Gasatmosphäre umgeben wird, wird nun dahin weiter ausgebildet, daß die Fadenbildung in einer Gasatmosphäre erfolgt, welche von einem *Erstarrungsmittel* in sehr feiner Verteilung (nebelartig) durchsetzt ist.

Kl. 29b. Nr. 185294 vom 9/2. 1906. [10/5. 1907].

Albert Lecoq, Rouen, Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniak, das zur Gewinnung künstlicher Seide bestimmt ist. Um aus dem in üblicher Weise aus metallischem Kupfer, Luft oder Sauerstoff und Ammoniak hergestellten *Kupferoxydammoniak* (*Schweizers Reagens*) die die Auflösung der Cellulose hindernde, bezw. hierfür nicht in Betracht kommenden Salze (Nitrite u. *krystallisierbares Kupferoxydammoniak*) zu entfernen, wird dasselbe nunmehr der *Dialyse* unterworfen. Man erhält dann eine Kupferoxydammoniaklsg., welche nur noch *kolloidales Kupferoxydammoniak*, das eine beträchtliche Auflösungsfähigkeit für Cellulose besitzt, enthält

und ohne Zers. (Ausscheidung von Kupferoxydhydrat) bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden kann.

Kl. 30g. Nr. 184283 vom 17/10. 1905. [26/4. 1907].

Friedrich Feldtmann, Altona, *Hohlstöpsel mit konischem Hohlraum für Flaschen*. Der in bekannter Weise zum Abmessen von Medikamenten (Brunnen-salzen etc.) zu benutzende Hohlstöpsel mit konischem Hohlraum wird nun dadurch seinem Gebrauchszweck noch mehr angepaßt, daß die Innenwand des Hohlräumes mit als Marken dienenden Abstufungen versehen ist, wodurch es möglich wird, verschieden große Mengen abmessen zu können.

Kl. 30g. Nr. 186086 vom 24/3. 1906. [11/6. 1907].

Willy Ernst Kersten, Bonn, *Tropfenheber*. Um beliebig viele Tropfen beim Eintauchen dieser Vorrichtung in eine Fl. entnehmen zu können, sind an einem oder beiden Enden eines Stieles aus Draht oder dgl. kleine löffelartige Teile übereinander angebracht. Je nach der Anzahl der Tropfen, die man entnehmen will, taucht man den *neuen Tropfenheber* mehr oder weniger tief in die Fl. ein.

Kl. 30n. Nr. 183190 vom 3/7. 1904. [2/4. 1907].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Darstellung klarer, flüssiger oder starrer, homogener Substanzen aus Campheröl*. Zur Herst. dieser mit Alkohol oder Glycerin in jedem Verhältnis klar mischbaren, mit W. erst bei stärkerer Verdünnung milchige, aber haltbare Emulsionen ergebenden Stoffe aus Campheröl, werden in letzterem *fettsaure Alkalien* auf h. Wege gelöst; um leichter bewegliche Prodd. zu erhalten, ersetzt man die fettsauren durch *harzsaure Alkalien*.

Kl. 30i. Nr. 183335 vom 10/8. 1906. [2/4. 1907].

W. Gruschwitz, Darmstadt, *Verfahren zum Imprägnieren von Stoffen und Geweben mit Kondensationsprodukten aus Gerbsäure und Formaldehyd*. Um bei der Herst. dieser Art Gewebe durch Imprägnieren mit dem *Gerbsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte*, welches auf der Faser selbst erzeugt wird, letzteres ohne Anwendung eines Kondensationsmittels oder von Druck auszuführen, wird die Kondensation nunmehr durch Erhitzen der mit Gerbsäure (Tannin, Sumach, Dividivi etc.) imprägnierten u. in Formaldehydls. eingelegten Stoffe und Gewebe in offenen Gefäßen bewirkt.

Kl. 30i. Nr. 185331 vom 19/12. 1905. [24/5. 1907].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Entwicklung von Sauerstoff zu Desinfektions-, Bleich- und Heilzwecken*. Dieses Verf. der *Sauerstoffentwicklung* besteht darin, daß man auf *Perborate*, insbesondere *Natriumperborat* mit oder ohne *Borsäurezusatz Manganoborat* in Ggw. von Wasser einwirken läßt.

Kl. 39b. Nr. 184915 vom 18/12. 1905. [10/5. 1907].

Julius Hofmeier, Kroisbach b. Graz, *Verfahren zur Herstellung hornartiger plastischer Massen aus Keratinsubstanzen, wie Horn, Haaren u. dgl.* Um die Quellbarkeit, bezw. Löslichkeit der genannten *Keratinsubstanzen* in Alkalien zu erhöhen, werden dieselben nach dem neuen Verf. einer Vorbehandlung mit verd. Säuren, vorzugsweise Salzsäure längere Zeit bei nicht zu hoher Temperatur, bis etwa 70°, unterworfen und dann erst mit *Alkalien, Erdalkalien* oder *Ammoniak* unter Druck behandelt, wobei man diese Behandlung entweder so weit treiben kann, daß nur ein Aufquellen der M. eintritt, worauf man durch Pressen ein homogenes, *hornartiges Endprodukt* erhält oder man läßt die Einw. der Alkalien etc. so

lange dauern, bis eine vollständige Lsg. eintritt, die, mit Kohlensäure neutralisiert, beim Eindampfen ein Endprod. von mehr *caseinähnlichen* Eigenschaften ergibt. Durch Behandlung mit Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd oder Permanganat läßt sich dasselbe bleichen; auch kann dasselbe wie auch das erstere Prod. einer Härtung mit *Formaldehyd* unterworfen werden.

Kl. 39b. Nr. 185240 vom 14/2. 1906. [4/6. 1907].

(Der diesem Patente zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität des französischen Patentos vom 5/6. 1905 gewährt worden.)

H. Cathelineau u. A. Fleury, Paris, *Verfahren zur Herstellung eines plastischen Produktes*. Zur Herst. dieses zur Weiterverarbeitung auf *Fäden (künstliche Seide), Häutchen (Films)*, in Platten zerschneidbare *Blöcke* (für photographische Zwecke) geeigneten, *plastischen u. durchsichtigen Prod.* wird *Casein* mit einem *Phenol* (z. B. *Carbolsäure, Kreosot* oder *Guajakol*) mit oder ohne Druck erhitzt, worauf eventuell *Cellulosenitrate, Terpentin, Acetanilid* oder Farbstoffe, Füllstoffe oder Glycerin hinzugefügt werden.

Kl. 39b. Nr. 185808 vom 7/6. 1905. [7/6. 1907].

J. Basler & Cie., Basel, *Verfahren zur Herstellung von celluloidartigen Massen*. Als *Campherersatz* dienen bei diesem Verf. die *Borneole*; dazu werden die in einem Lösungsmittel für Nitrocellulose, wie *Äthylacetat, Amylacetat, Aceton*, einer Mischung von *Ä. und A. gel. Borneole* vorteilhaft mit *A. durchfeuchteter Nitrocellulose* innig vermischt, worauf nach Erzielung eines homogenen Prod. das Lösungsmittel wieder entfernt wird.

Kl. 39b. Nr. 185190 vom 16/5. 1905. [16/5. 1907].

Giovanni Gérard, Ernesto Garbin u. Carlo Gérard, Genua, *Verfahren zur Verarbeitung von Celluloidabfällen und anderen Nitrocellulose enthaltenden Stoffen*. Das Verf. bezweckt, die genannten Stoffe möglichst in ihre Bestandteile, wie *Campher, Salpetersäure, Cellulose, Naphthalin, Fettsäuren, Farbstoffe* zu zerlegen, und besteht im wesentlichen darin, daß man in die durch Behandeln solcher Stoffe mit Lsgg. von Alkalihydraten gewonnenen alkal. Fl. nach event. Neutralisierung *Wasserdampf* einleitet, der nach dem Austritt aus der alkal. Fl. zwecks Zurückhaltung der mitgeführten Aldehyde und Ketone zuerst eine *Natriumbisulfidlösung* und zur Abscheidung des *Camphers, des Naphthalins* oder der mit *Wasserdampf* flüchtigen anderen *Campherersatzmittel* eine *Wassersäule* passiert. Dabei kann zur Neutralisation der alkal. Lsg. das saure Kondensat verwendet werden, welches man durch vorsichtiges Erhitzen (trockene Dest.) eines Teiles der verfügbaren *Celluloidabfälle u. dgl.* auf höhere Temperaturen gewinnt. Das Erhitzen kann durch Einführen *hocherhitzter Metallstücke* in die in einem luftdicht geschlossenen Behälter untergebrachten *Abfälle* bewirkt werden. Die Neutralisierung der alkal. Fl. kann auch erst nach Abtreibung der mit *Wasserdampf* flüchtigen Bestandteile erfolgen.

Kl. 39b. Nr. 186280 vom 28/9. 1906. [15/6. 1907].

Paul Horn, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer Masse aus gepulvertem Magnesiumsilicat*. Eine ähnlich wie fossile Harze und Hartgummi zu Gebrauchszwecken verarbeitbare, überaus harte, homogene, durchscheinende M., die in der Wärme fl. und gußfertig ist, beim Erkalten nicht schwindet, plastische Formen präzise wiedergibt etc., wird nun erhalten, wenn man fein geschlemmte *mineralische kieselsaure Magnesia* (z. B. *Meerschaum*) mit *Harz- oder Gummiharzbestandteilen* zusammenschmilzt u. bis zur Härtungstemperatur erhitzt. Die Harzbestandteile erhält man z. B. durch Auflösen von *Kolophonium* in *Natronlauge* u. Ausfällen der Harz-

bestandteile mit Salzsäure. Aus dem neuen gepulverten Produkt erhält man auch beim Vermischen mit etwas A. oder Terpentinöl einen ungemein stark erhärtenden Holz- und Metallkitt.

Kl. 40a. Nr. 183530 vom 4/10. 1905. [18/4. 1907].

Jean Gathy, Mons, Belg., *Verfahren zur Gewinnung von reinem Kupfer und Blei aus armen und zusammengesetzten Erzen durch Chlorieren und Reduzieren der erhaltenen Chlormetalle mit Wassergas*. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß man auf eine innige Mischung der bei der Chlorierung der Erze erhaltenen Chlormetalle und eines feinpulverigen Brennstoffes Wasserdampf bei Rotglut einwirken läßt. Handelt es sich um die Verarbeitung von Kupfererzen, so wird das bei der Chlorierung erhaltene Kupferchlorid zunächst zu Kupferchlorür reduziert. Das gemäß der Gleichung $2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + 2\text{Cu} + 2\text{HCl}$ aus der Mischung desselben mit fein pulverisierter Holzkohle nach dem neuen Verf. erhaltene Kupfer stellt ein krystallinisches Pulver dar. Die Gewinnung von Blei erfolgt nach demselben Verf. gemäß der Gleichung:



Kl. 40b. Nr. 184476 vom 22/11. 1905. [4/5. 1907].

Hannoversche Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Hannover, *Lagermetall mit etwa 83% Zinn und etwa 6,25% chemisch reinem Wolframmetall*. Diese neue Zinn-Wolframlegierung ist gekennzeichnet durch einen Gehalt von etwa 10,4% Nickel, wodurch der Legierung ein hoher Grad von Festigkeit und Zähigkeit erteilt wird, infolgedessen sie als Lagermetall für schnell laufende Wellen verwendbar ist. Infolge des hohen Schmelzpunktes findet ein Auslaufen des Lagers bei Heißwerden der Welle nur unter ganz abnormalen Umständen statt, ohne daß sich die Welle festpreßt und sich dadurch abnutzt.

Kl. 40b. Nr. 184717 vom 7/3. 1905. [18/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 166893 vom 1/3. 1904; vgl. C. 1906. I. 624.)

Albert Jacobsen, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer Kupferlegierung nach Maßgabe der Atomgewichte der zu legierenden Metalle*. Die Legierung des Hauptpat. wird nun durch einen erhöhten Nickelgehalt verbessert, insbesondere dahin, daß daraus durch unmittelbares Gießen auch feinere Körper, wie Ventile, hergestellt werden können. Danach ist ihre Zus. jetzt so, daß auf zwei Atomgewichte Kupfer und Eisen u. ein Atomgewicht Aluminium bis zu drei Atomgewichte Nickel angewandt werden.

Kl. 40c. Nr. 182735 vom 30/10. 1904. [2/4. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität des franz. Pat. vom 30/10. 1903 gewährt worden.)

Société électrometallurgique française, Froges, Isère, *Verfahren zur Herstellung einer zur unmittelbaren weiteren Verarbeitung geeigneten schwefelfreien, silicium- und kohlenstoffarmen Nickelschmelze*. Diese durch einen geringen Gehalt an Silicium und Kohle ausgezeichnete und daher direkt verarbeitbare Nickelschmelze wird nun erhalten, indem man in einem elektrischen, nicht carburierenden Ofen, d. h. in einem Weichmetallofen, mit zwei Elektroden in Reihe oder in einem Ofen mit einer einzigen Kohlenelektrode ein Gemisch von Nickelerz, einem oder mehreren geeigneten Zuschlägen, bezw. Flußmitteln, wie Kalk, Ton oder Flußpat, und einer gewissen Menge schwefelfreier Kohle, die klein genug ist, damit die Schlacke noch eisenhaltig bleibt, behandelt, d. h. dergestalt, daß das Nickeloxyd u. nur ein Teil des Eisenoxys reduziert wird, unter welchem Umständen sich die Nickel-

schmelze nicht mit Kohle sättigen kann. Um Verluste an Nickel zu vermeiden, wird das Erz im Schmelzraum sehr hoch um die Elektroden aufgehäuft.

Kl. 40 c. Nr. 182736 vom 28/12. 1905. [2/4. 1907].

Constantin Jean Tossizza, Paris, *Verfahren zur Elektrolyse von Zinklaugen mit unlöslichen, durch eine poröse Scheidewand von der Kathode getrennten Kohlenanoden und unter Sättigung der Anodenflüssigkeit mit schwefliger Säure*. Um dieses bekannte Verf. auf die Elektrolyse von Zinksalzen, insbesondere Zinksulfatlösungen anwendbar zu machen, die B. von freiem Wasserstoff an der Kathode und damit die Reduktion der dort vorhandenen schwefligen S. zu Schwefelwasserstoff, bezw. die B. von den Zinkniederschlag verunreinigendem Zinksulfid zu verhindern, darf die die Kathode umgebende Lauge niemals freie S. enthalten. Dies wird nun dadurch erreicht, daß derselben in S. sich auflösende Substanzen, z. B. Kalk (Kalkmilch), Kreide, Zinkoxydhydrat u. a. zugesetzt und darin in schwebendem Zustande erhalten werden. Nebenbei wird auch die B. von *Zinkschwamm* verhindert.

Kl. 40 c. Nr. 183293 vom 10/5. 1904. [9/4. 1907].

Henry Spencer Blackmore, Mount Vernon, u. Eugene Alexander Byrnes, Washington, V. St. A., *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetalllegierungen oder -amalgamen, bezw. Leichtmetallhydraten oder -oxyden*. Das wesentlich des neuen Verf. besteht darin, daß die aus der fl. Metallkathode bestehende, im Bildungsraume befindliche Säule durch das Gewicht des aufgelösten oder geschmolzenen, zu elektrolysierenden Anodensalzes u. erforderlichenfalls eines zwischen der Kathode und dem zu elektrolysierenden Salz gelagerten Diaphragmas oder durch die Erhöhung des Gasdruckes an der Oberfläche des Anodensalzes so weit unter den Spiegel des in einem kommunizierenden Behälter befindlichen Teiles der fl. Metallkathode heruntergedrückt wird, daß die Leichtmetalllegierung selbsttätig an die Oberfläche des fl. Metalles in dem kommunizierenden Behälter steigt. Hierdurch unterscheidet sich das neue Verf. vorteilhaft von dem bekannten, bei welchem die spez. leichtere, durch die Elektrolyse entstandene Legierung oder das Amalgam aus dem Bildungsraume in einen unmittelbar angrenzenden kommunizierenden Behälter mittels eines Flügelrades, also mechanisch und nicht automatisch, befördert wird.

Kl. 40 c. Nr. 183470 vom 3/6. 1905. [18/4. 1907].

Alfred Stansfield, Montreal u. Leo Bowlby Reynolds, Waterford, Canada, *Verfahren und Ofen zum Verhütten von bleischen Zinkerzen, bezw. zinkischen Bleierzen durch Reduktion mit Kohle*. Um die beiden Metalle Zink und Blei aus den genannten, (durch Rösten) in die oxydische Form übergeführten Erzen durch einen und denselben Prozeß in metallischer Form und getrennt voneinander zu gewinnen, wird das Gemisch aus oxydischem (bezw. geröstetem) Erz und Kohle einem mittels des elektrischen Stromes beheizten (als Widerstand dienenden) Bade aus Schlacke oder anderen geeigneten schmelzbaren Stoffen zugeführt. Dabei sinkt das erschmolzene Blei auf die Sohle der Schmelzkammer und wird durch die darüber befindliche Schlackenschicht an seiner Verflüchtigung gehindert, während das gleichzeitig reduzierte und aus dem Schlackenbade als Rauch entweichende Zink, vom Blei getrennt, in Kondensationskammern gesammelt wird.

Kl. 40 c. Nr. 184023 vom 24/11. 1904. [19/4. 1907].

Carl Luckow, Cöln, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Silber und Zinn aus Erzen, Erzeugnissen der Metallurgie und Metallotechnik, Nebenprodukten und Abfällen der Industrie etc.* Das wesentliche dieses neuen Verf. ist, daß das

Entsilberungs- und Entzinnungsgut als Anode der Elektrolyse von *Fluorverb.* in wss. Lsg., welche mit Silber und Zinn II. Salze bilden, bezw. unter Verwendung der wss. Lsg. der genannten Fluorverb. als Elektrolyt der Elektrolyse unterworfen werden. Die Patentschrift zählt eine große Reihe der geeigneten Fluorverb. auf.

Kl. 40c. Nr. 184516 vom 1/3. 1905. [2/5. 1907].

Decker manufacturing company, Wilmington, V. St. A., *Verfahren und Einrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Zink, Magnesium und anderen Metallen mit Hilfe von Quecksilberkathoden*. Das wesentliche dieser Erfindung ist ein mit Quecksilberkathoden betriebenes Elektrolysergefäß, dessen Kathodenraum nach außen hin durch eine oder mehrere übereinander angeordnete, mit Quecksilber gefüllte Mulden abgeschlossen ist, in die von oben her eine Wand, bezw. ein von der darüber liegenden Mulde ausgehender Flansch hinabreicht; dabei sind die Mulden so gestaltet, daß die tiefste Stelle jeder dieser Quecksilbermulden seitlich von dem herabhängenden Flansch nach außen zu liegen kommt.

Kl. 40c. Nr. 185912 vom 16/11. 1905. [6/6. 1907].

Marcel Perreux-Lloyd, Le Treport, Frankreich, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen, besonders von Kupfer, aus ihren Erzen, unter Anwendung von Eisensalzen bei der Auslaugung und Leitung der Lauge von der Kathode durch ein Diaphragma zur Anode*. Um bei diesem Verf. die beim Auslaugen verbrauchte Schwefelsäure stetig zu ergänzen, wird das im Elektrolyten enthaltene Ferrisulfat außerhalb der elektrolytischen Behälter und vor der Verwendung des Elektrolyten zur Auslaugung neuer Erze durch *schweflige S.* reduziert, während zur vollständigen Oxydation des Ferrosulfats während der Elektrolyse Luft in den Anodenraum einblasen wird.

Kl. 40c. Nr. 186182 vom 31/3. 1906. [12/6. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität des amerik. Pat. vom 1/4. 1905 gewährt.)

Anson Gardner Betts, Troy, V. St. A., *Verfahren zur Darstellung von reinem Aluminium aus unreinem, metallischem Aluminium oder dessen metallisch leitenden Verbindungen durch schmelzflüssige elektrolytische Raffination*. Um die Anwendung großer, dicht aneinander gerückter u. daher schnell u. mit niedriger Spannung arbeitender Elektrodenoberflächen ohne Gefahr eines Kurzschlusses zu ermöglichen, wird nach diesem Verf. ein geschmolzener, Aluminium abscheidender Elektrolyt von größerer Dichte als reines Aluminium u. geringerer Dichte als das Anodenmaterial verwendet; vorteilhaft benutzt man als Anode eine Legierung des Aluminiummaterials mit schweren Metallen, insbesondere das Reduktionsprod. einer Mischung von Aluminiumerzen (*Bauxit*) mit schweren Metallen oder Metalloxyden.

Kl. 42i. Nr. 184455 vom 31/12. 1905. [11/5. 1907].

G. A. Schultze u. A. Koepsel, Charlottenburg, *Verfahren zur Bestimmung von Temperaturen durch Thermoelemente*. Das Verf. besteht darin, daß nicht nur die EMK. eines Thermoelementes, sondern noch die eines zweiten zu Hilfe genommen wird und aus dem Verhältnis beider, derselben Temperatur ausgesetzten Thermoelemente die Temperatur bestimmt wird.

Kl. 42i. Nr. 184517 vom 13/9. 1906. [2/5. 1907].

Friedrich Senglaub, Elgersburg i. Thür., *Thermometer mit Beleuchtungsvorrichtung*. In die äußere Glashülle dieses Thermometers ist eine mit einem Reflektor

versehene oder zu einem solchen ausgebildete Glühlampe eingebaut, welche von einer beliebigen Stromquelle gespeist werden kann; dabei kann das eine Ende des Thermometers zu einem zur Stromzuführung dienenden Fassungsstöpsel ausgebildet sein.

Kl. 421. Nr. 186021 vom 1/7. 1906. [13/6. 1907].

W. C. Heraeus, Hanau, *Elektrisches Widerstandsthermometer aus Platindraht*. Bei diesem Thermometer, welches auf der bekannten Verwendung der Widerstandsänderung eines Drahtes mit der Temperatur zur Messung der Wärme beruht, ist der als Widerstand benutzte Platindraht auf eine Quarzglasspindel aufgewickelt u. über den Draht ist ein dünner Quarzglaszylinder gezogen, welcher mit der Spindel fest verschmolzen ist. Dieser Thermometer spricht bis 1000° außerordentlich rasch an und gestattet auch bei hohen Temperaturen eine relativ große Genauigkeit zu erreichen.

Kl. 421. Nr. 183222 vom 24/7. 1906. [9/4. 1907].

Werner von Bolton, Charlottenburg, *Kochkolben*. Der neue Kochkolben ist dadurch gekennzeichnet, daß seine Achse exzentrisch über dem Boden angeordnet ist. Da das Spritzen u. Ausschleudern des Kolbeninhaltes beim Kochen hauptsächlich in der Mitte der Kolbenbodenfläche und von da aus senkrecht nach oben eintritt, so wird bei dem neuen Kochkolben das in dieser Richtung nach oben geschleuderte Material von der schrägen darüber hinweg reichenden Wandfläche aufgefangen, so daß Verluste nicht eintreten.

Kl. 421. Nr. 183828 vom 23/6. 1905. [16/4. 1907].

Karl Deimler, Flints, Engl., *Destillationsaufsatz*. In diesem Aufsatzgefäß, welches in bekannter Weise die Sperrflüssigkeit aufnimmt und wie üblich zum Zurückhalten von bei der Dest. mit den Dämpfen mitgerissenen Teilchen dienen soll, werden letztere mittels des innerhalb des Aufsatzgefäßes abwärts gebogenen Dampfleitungsröhres in die sperrende Kondensflüssigkeit hineingeschleudert; der Spiegel derselben wird durch ein in sie hineinreichendes, in das Zuleitungsröhr mündendes Röhr konstant gehalten, während die Beschickung des Aufsatzgefäßes durch ein gleichzeitig den Druck regelndes, nach außen führendes Röhr von oben erfolgt.

Kl. 421. Nr. 184518 vom 6/9. 1906. [2/5. 1907].

Karl Buschmann, Dresden-Neust., *Wägegläschen für Flüssigkeiten mit eingeschliffenem hohlen Stopfen*. Das wesentliche Merkmal dieses Wägegläschens für Fl. mit eingeschliffenem hohlen Stopfen besteht darin, daß außen am Boden des Gläschens oder Fläschchens ein auf- und abwärts gebogenes Glasrohr angeschmolzen ist, während der Hals eine nach innen offene Rinne, der eingeschliffene, allseitig geschlossene, hohle Glasstopfen in Höhe der Rinne und an der Spitze je eine Durchbohrung besitzt und auf die offene Spitze ein Gummiball gesetzt wird. Das Gläschen eignet sich zum schnellen Abwägen kleiner Mengen zu untersuchender Fl., insbesondere auch stark hygroskopischer.

Kl. 421. Nr. 184805 vom 15/9. 1905. [10/5. 1907].

Ströhlein & Co., Düsseldorf, *Vorrichtung zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes in Gasgemischen*. Bei dieser an sich bekannten Vorrichtung zur Best. des Kohlensäuregehaltes eines Gasgemisches, bei dessen Benutzung bekanntlich die Fl. des Absorptionsgefäßes durch das nicht absorbierte Gasquantum in eine Meßpipette verdrängt wird, sind Ventile in die Gasleitung vor dem Meß- und dem Absorptionsgefäß eingeschaltet, so daß ein Eindringen der Sperr-, bezw. Absorptionsflüssigkeit

in die Gasleitung verhindert wird. Hierdurch wird eine Berührung des Gases mit Absorptionsflüssigkeit, bevor dasselbe in den Absorptionsraum gelangt, sowie eine Vermischung an Sperr- und Absorptionsflüssigkeit, auch ohne daß der Untersuchende den Gang der Fl. genau beobachtet, vermieden.

Kl. 421. Nr. 185772 vom 15/11. 1905. [8/6. 1907].

Max Arndt, Aachen, *Vorrichtung zur angenäherten Bestimmung einer Gasart in einem Gasgemisch*. Die Gasunters. mittels dieser Vorrichtung beruht auf dem bekannten Verf., wonach man einen Tropfen einer reagierenden Fl. (z. B. Kalk- oder Barytwasser) auf eine dem zu untersuchenden Gasgemisch ausgesetzte, z. B. mit Phenolphthalein präparierte Indicationsfläche fallen läßt, wobei sie auf letzterer einen Fleck bestimmter (z. B. rotvioletter) Färbung bildet, die je nach der Beschaffenheit des Gases mehr oder minder schnell verschwindet, so daß die darauf entfallende Zeitdauer als Maßstab für die Gasanalyse dient. Die neue Vorrichtung bezweckt nun, das Auftragen des Reagenses auf die Indicationsfläche stets an anderer Stelle der Anzeigefläche, und zwar ganz gleichmäßig, bezw. in gleichen Abständen mittels eines Uhrwerkes oder dergl. automatisch zu bewirken. Die dazu erforderliche Bewegung des Reagensgefäßes, bezw. der Anzeigefläche oder beider Teile zugleich kann dabei auch durch ein abwechselnd gefülltes und entleertes Wassergefäß bewirkt werden. Außerdem zeigt die Vorrichtung noch eine Reihe Sondervorrichtungen zum sicheren Arbeiten etc.

Kl. 421. Nr. 186318 vom 16/10. 1906. [18/6. 1907].

Fritz Wellié, Haspe i. W., *Vorrichtung zum Festbinden einer eingeschliffenen Pipette auf der Flasche*. An dem oberen Teil der festzubindenden eingeschliffenen Pipette sind Vorsprünge, bezw. Ohren angebracht, über welche der zum Festbinden der Pipette am Flaschenhalse dienende Bindfaden gezogen wird, und welche ihm festen Halt geben.

Kl. 48 a. Nr. 183972 vom 3/2. 1905. [16/4. 1907].

Alexander Classen, Aachen, *Verfahren zur Erzeugung von glänzenden Metallüberzügen auf anderen Metallen auf galvanischem Wege unter Verwendung eines Zusatzes von organischen Substanzen zum elektrolytischen Bade*. An Stelle der bisher zu diesem Zweck verwendeten organischen Substanzen sollen nun Lsgg. von Glykosiden oder Phloroglykosiden, Phlorogluciden oder dergl. oder von stickstoffhaltigen Glykosiden oder deren Abkömmlingen oder anstatt dieser Substanzen Extrakte von Pflanzen, Wurzeln oder Rinden, z. B. *Althaea*, Panama-Süßholzextrakt etc., welche die genannten Substanzen oder eine derselben enthalten, benutzt werden.

Kl. 48 a. Nr. 185780 vom 8/6. 1906. [30/5. 1907].

Hille & Müller, Porschdorf bei Schandau i. S., *Verfahren zum galvanischen Überziehen von Metallen mit Nickel-Kupferlegierungen*. Das billige galvanische Überzugsverfahren wird nun auch zur Erzielung genannter Nickel-Kupferüberzüge dadurch geeignet gemacht, daß die beiden Metalle einzeln in der dem Legierungsverhältnis entsprechenden Dicke übereinander niedergeschlagen werden, worauf der überzogene Gegenstand bis zur Dunkelrotglut erhitzt wird. Dabei findet eine vollständige Legierung der Metalle des Überzuges statt und man erhält einen homogenen Überzug der Legierung aus den aufgetragenen Metallen im Verhältnis der aufgetragenen Einzelmengen.

Kl. 48 b. Nr. 186189 vom 28/5. 1905. [11/6. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 134594 vom 1/8. 1901; vgl. C. 1902. II. 836.)

The sherardizing syndicate limited, Willesden, Engl., *Verfahren zum Niederschlagen von Antimon auf Eisen oder anderen Metallen*. Nach dieser Ausführungsform des Verf. des Hauptpat. wird das mit dem Überzug zu versehenende Metall oder der Metallgegenstand in fein zerteiltes, teilweise oxydiertes Antimon mit oder ohne Beimengung geringer Mengen von Kohle eingebettet oder mit diesem bedeckt und zweckmäßig in einem geschlossenen Behälter der Einw. von Hitze ausgesetzt.

Kl. 48 a. Nr. 184411 vom 8/11. 1905. [29/4. 1907].

Eugen Albert, München, *Verfahren zum Ätzen von Metall*. Um die übliche, den Ätzworgang bekanntlich unterstützende Bewegung der das zu ätzende Metall vollkommen bedeckenden Ätzflüssigkeit zu erzielen, wird dieselbe nun durch Hin- und Herbewegen einer Anzahl in sie eintauchender, eigenartig gestalteter Körper in allseitiges Brodeln gebracht.

Kl. 53 c. Nr. 183233 vom 15/9. 1905. [3/4. 1907].

Otto Ahrens, Hamburg, *Verfahren zum Konservieren von rohem Fleisch*. Das oberflächlich mit Salz eingeriebene rohe Fleisch wird in einem Raum, aus welchem die Luft durch vorteilhaft angewärmte Kohlensäure verdrängt wird, gebracht. Auf der Oberfläche des Fleisches entsteht eine konz. Fleischsaftsalzlösung, welche alle Bakterien abtötet u. bei ihrem Abfließen auch alle Unreinigkeiten mechanisch mitnimmt. Da die Kohlensäure einen weiteren Zutritt von Bakterien aus der Luft zu dem Fleisch verhindert, so ist die Konservierung desselben nunmehr für unbegrenzte Zeit gesichert.

Kl. 53 e. Nr. 183974 vom 28/1. 1905. [19/4. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität des britischen Pat. vom 27/1. 1904 gewährt worden.)

James Robinson Hatmaker, Paris, *Verfahren zur Herstellung emulgierbarer Trockenmilch*. Eine emulgierbare, mit W. eine der natürlichen Milch annähernd gleiche Emulsion liefernde Trockenmilch wird nun aus fl. Milch erhalten, indem man die Acidität der Milch vor dem Eindampfen herabsetzt und zwar auf rund 3° einer in der Beschreibung näher angegebenen Skala.

Kl. 53 e. Nr. 184482 vom 12/11. 1905. [4/5. 1907].

Samuel Felix, Dresden-N., *Verfahren zur Herstellung eines Malzmilchpräparats*. Zur Herst. dieses Malzmilchpräparats vermaischt man Malz mit Milch bei Temperaturen von 35—75° nach dem Infusionsmaischverfahren, so daß die Enzyme des Malzes bei den günstigsten Temperaturen zur Wirksamkeit kommen, alsdann filtriert man die Maische von den unl. Bestandteilen ab und führt die so erhaltene Würze im Vakuum bei möglichst niedrigen Temperaturen in trockenen Zustand über.

Kl. 53 e. Nr. 184639 vom 11/12. 1903. [4/6. 1907].

Alexander Sichler, Leipzig, *Verfahren zur Trennung des Fetts vom Eiweiß bei der Bestimmung des Fettgehaltes von Milch und anderen eiweiß- und fetthaltigen Produkten*. Bei der bekannten volumetrischen Fettbestimmung der Milch muß bekanntlich das Fett vor der Behandlung mit dem Fettlösungsmittel freigelegt, bezw. von der Caseinhülle befreit werden. Dies wird nun mittels Lsgg. dreibasischer, orthophosphorsaurer Salze, welche den Fettlösungsmitteln zugesetzt werden, bewirkt. Diese Salze bewirken eine derartige Aufquellung des Caseins, daß es sich in W. klar

löst; gleichzeitig wird das leimartige *Laktalbumin* als fettfreie Verb. ausgefällt, wodurch die Lsg. dünnflüssiger wird, infolge dessen das *Fett* leicht aufsteigt und sich am Flüssigkeitsspiegel sammelt.

Kl. 53e. Nr. 184822 vom 13/2. 1906. [15/6. 1907].

Alexander Sichler, Leipzig, *Volumetrisches Verfahren zur Fettbestimmung von Rahm*. Dieses volumetrische Verfahren zur *Fettbestimmung von Rahm* besteht darin, daß der Rahm in unverändertem Zustande in ein Meßrohr gefüllt, durch Zentrifugieren luftfrei gemacht u. im oberen Teil des Meßrohrs zusammengedrängt wird, worauf nach irgend einem bekannten Fettabscheidungsverfahren das Fett vom Nichtfett getrennt wird.

Kl. 53f. Nr. 182747 vom 4/1. 1905. [26/3. 1907].

Riquet & Co., Aktiengesellschaft, Gautsch-Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von eiweißreicher, geschmacklich nicht veränderter Schokolade*. Zur Herst. von *eiweißreicher, geschmacklich nicht veränderter Schokolade* werden die Kerne der völlig gar gerösteten Kakaobohnen mit einer Mischung von Wasser u. trockenem Eiweiß durchgearbeitet, längere Zeit stehen gelassen und nach eventueller, teilweiser Abdampfung des W. nun in der in der Schokoladenfabrikation üblichen Weise in Kollergängen oder dergleiche mit den üblichen Zusätzen weiter verarbeitet.

Kl. 53f. Nr. 182748 vom 4/5. 1906. [26/3. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182747 vom 4/1. 1905; vgl. vorstehend.)

Riquet u. Co. Aktiengesellschaft, Gautsch-Leipzig, *Verfahren zur Herstellung eiweißreicher, geschmacklich nicht veränderter Schokolade*. Das Verf. des Hauptpat. wird nur dahin abgeändert, daß statt des Wassers zum Anrühren des trockenen Eiweißes wäßrige *Zuckerlösung* benutzt wird.

Auch kann der Zusatz des Eiweiß zu irgend einem Zeitpunkt der Verarbeitung von Kakaomasse und Zuckerlösung und insbesondere auch in der Weise erfolgen, daß zunächst Zuckerlösung, Eiweiß und Zucker gemischt werden und dann dieser Mischung Kakaomasse, eventuell unter Zusatz von Kakaool, hinzugefügt wird.

Kl. 53h. Nr. 183689 vom 8/5. 1906. [13/4. 1907].

Alexander Bernstein, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Margarine*. Um eine der Butter ähnlichere *Margarine* mittels der bekannten Verwendung von *Eigelb* oder anderen *lecithinhaltigen Eiweißkörpern* zu erhalten, werden diese nun vor ihrer Zugabe mit einer freien *Kohlensäure* enthaltenden Fl., z. B. mit einer frischen Mischung aus Alkalicarbonat (vorteilhaft Alkalibicarbonat) und S. (vorteilhaft Phosphorsäure) verrührt.

Kl. 53i. Nr. 184300 vom 28/6. 1906. [23/4. 1907].

Fr. Todtenhaupt, Dessau, *Verfahren zur Gewinnung von Casein und Milchsucker aus der Milch*. Das wesentliche dieses neuen Verf., welches namentlich zur Verarbeitung von *Magermilch* auf *Casein* und *Milchsucker* dient u. in der üblichen Abscheidung des ersteren durch S. und Eindampfen der zurückbleibenden *Molke* zur Milchsuckerkrystallisation besteht, ist die Verwendung der *schwefligen S.* als *Kaseinausfällungsmittel*. Hierdurch wird das Casein in krümeligem u. daher leicht auswaschbarem Zustande und von rein weißer Farbe gewonnen, während eine Invertierung des Milchsuckers, welche bei fast allen bisherigen Kaseinabscheidungsmitteln eintrat, vollständig vermieden wird; letzterer wird vielmehr in bisher unerreicht reinem und weißem Zustande erhalten.