

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 14.

2. Oktober.

Apparate.

P. N. Raikow, *Über einige einfache Laboratoriumsapparate*. Die von dem Vf. beschriebenen App., die leicht anzufertigen sind, können in vielen Fällen Quetsch- u. Glashähne ersetzen. — *Gassperröhre*: Diese besteht aus einer beiderseits offenen Glasröhre, die in der Mitte mit zwei 7 mm voneinander entfernten, auf derselben Seite befindlichen Löchern versehen ist. Durch einen eventuell mit Siegelack gedichteten, 3–4 mm langen Kork zwischen den Löchern und einen über die Röhre gezogenen, 4–5 cm langen Gummischlauch wird dieselbe in zwei voneinander isolierte Hälften geteilt, die durch Quetschen des Schlauches miteinander so verbunden werden können, daß Gas durch die Löcher durchströmen kann. Schiebt man unter den Schlauch zwischen die beiden Löcher ein 6 mm langes Holzstäbchen, so bildet sich eine Rinne, verschiebt man aber das Holzstückchen um die Röhrenachse, so wird die Verbindung zwischen den Löchern durch den sich anlegenden Gummischlauch wieder aufgehoben, und zwar am sichersten, wenn man das Hölzchen auf die den Löchern entgegengesetzte Seite schiebt. — Ähnlich konstruiert ist eine *Hahnrohre*; bei dieser wird Öffnen und Schließen anstatt mit dem Gummischlauch durch Drehen eines Korkstopfens bewerkstelligt, in den die Röhre gesteckt ist, und der auf seiner Innenseite mit einer Rinne versehen ist. — Vf. beschreibt dann noch verschiedene *Hahnstopfen*, die nach einem ähnlichen Prinzip konstruiert sind. — Näheres ist aus der Beschreibung und den Figuren des Originals zu ersehen. (Chem.-Ztg. 31. 825–27. 21/8. Sofia. Chem. Univ.-Lab.) BUSCH.

Albert Bruno, *Laboratoriumsbrenner, welche unabhängig vom Leitungsdruck, mehrere konstante Heizeffekte liefern können*. Der Typ 3,1 kann entweder 100, 150 oder 200 l Gas pro Stunde verbrauchen, je nach der Glocke seines Glycerinregulators. An einen rundgebogenen Bunsenbrenner, einen sogen. Berthelotbrenner, hat Vf. einen Glycerinregulator angebracht, wie er zur Regulierung der öffentlichen Laternen auf 100 l Gasverbrauch benutzt wird, und außerdem 2 Glocken mit einer anderen Ausbohrung für je 150 und 200 l hergestellt. Der Typ 3,2 kann 60, 120 oder 180 l Gas pro Stunde verbrauchen, je nach der Stellung seines Dreiwegehahnes, welcher 2 Glycerinregulateure für je 60 u. 120 l Gas beherrscht. Diese Brenner leisten gute Dienste beim Heizen von Heißluftmotoren. 4 Abbildungen erläutern die Konstruktion der Brenner. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 749–50. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Albert Bruno, *Laboratoriumszentrifuge mit verminderter Reibung*. Die vom Vf. konstruierte Zentrifuge, welche mit Hilfe eines Heißluftmotors von $\frac{1}{16}$ HP 1800 Umdrehungen in der Minute macht, besitzt Kugellager und an Stelle des Reibungszapfens eine Riementransmission. Außerdem ist der Teil der Säule, welcher die Röhren in Bewegung setzt, von einer dichten Hülle umgeben, welche um die gleiche Achse läuft. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 750. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Alois Rak, *Vorrichtung zum selbsttätigen Abmessen gleicher Gewichtsmengen von Flüssigkeiten verschiedener Dichte mit selbsttätiger Registrierung und Probenahme.* Die Methode stellt ein neues Prinzip der Wägung vor, welches die kontinuierlich durchführbare volumetrische Methode mit der peinlichen Genauigkeit der zeitraubenden und unhandlichen direkten Wägungsmethode vereinigt u. die Nachteile

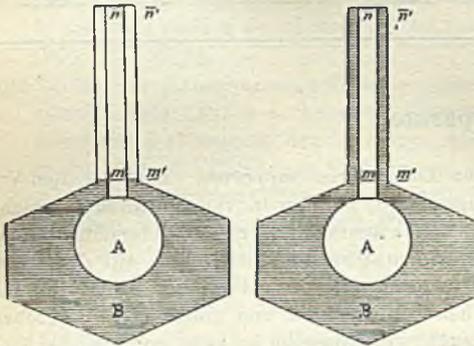


Fig. 33.

Fig. 34.

beider vermeidet. Das Prinzip ist das gleichzeitige Zusammenwirken eines Meßgefäßes und eines Aräometers. *A* ist (vergl. Fig. 33 und 34) ein Aräometer vom Gewicht q , welches innerhalb *B* schwimmt u. hierbei in einer Fl. vom spez. Gewicht S bis m , in einer Fl. vom spez. Gewicht s bis n eintaucht. *B* enthält in beiden Fällen dieselbe Gewichtsmenge Fl. Q , aber bei *a* reicht die Fl. von $D = S$ nur bis zur Marke m' , bei *b* ($D = s$) bis n' . Das Aräometer *A* steht in beiden Fällen im Vergleich zum Gefäß *B* in gleicher Höhe. Um

diese Wrkg. zu erzielen, muß der Querschnitt p des Aräometers *A* zwischen den Marken m , n und der Querschnitt P des Gefäßes *B* zwischen m' , n' in folgender Beziehung stehen:

$$p : (P - p) = q : Q \quad \text{oder:} \quad P = p \frac{Q + q}{q}.$$

Stellt man also die Füllung von *B* mit einer Fl. in dem Augenblick ein, in welchem das Aräometer die vorher bestimmte Höhe erreicht hat, so ist in *B* sicher das Gewicht Q der betreffenden Fl. — Soll sich das abzuwägende Gewicht ändern, so wird das Aräometer so konstruiert, daß der Manipulant dessen Gewicht q ändern kann.

Dieses Prinzip verwendet der Vf. zur Konstruktion einer sehr präzisen, allen Anforderungen des Großbetriebes sich anpassenden *Wage*, über deren Konstruktion auf das Original und auf das DRP. 182881 verwiesen werden muß. (*Ztschr. f. chem. Apparatenkunde* 2, 320—23. 15/6.; *Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen* 31. 762—70. Aug. Böhm. Brod.)

BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Eilhard Wiedemann, *Zur Alchemie bei den Arabern.* Vf. gibt interessante Beiträge zur Geschichte der Alchemie, die zum großen Teil bisher nur arabisch publizierten Schriften entnommen sind. (*Journ. f. prakt. Ch.* [2] 76. 65—87 u. 105—23. 20/7. u. 7/8.)

POSNER.

Th. W. Richards, *Die Zusammendrückbarkeit der Elemente.* In ein geeignet geformtes Glasgefäß wird Quecksilber gefüllt und bei Füllung mit verschiedenen Mengen Hg mittels des CAILLETETSchen Druckapparates der Druck bestimmt, bei dem jedesmal zwischen dem Hg und einer Pt-Spitze der Kontakt abriß und ein elektrischer Strom unterbrochen wurde. Hierdurch wird die Kompressibilität des Apparates geeicht und nunmehr in das Hg auf der Kompressibilität zu unter-

suchende Körper gegeben und wiederum der zum Abreißen der Kontaktes erforderliche Druck bestimmt. Die Differenz entspricht offenbar der Differenz der Zusammendrückbarkeit der betreffenden Substanz u. des gleichen Volumens Hg. Wird der Stoff durch Hg angegriffen, so kann man an Stelle des Hg Öl benutzen. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

Element	Mittlere Vol.- Änderung durch 0,987 Atm. zwi- schen 98,7 und 5 × 98,7 Atm.	Atm.-Gewicht	Atm.-Volumen	Element	Mittlere Vol.- Änderung durch 0,987 Atm. zwi- schen 98,7 und 5 × 98,7 Atm.	Atm.-Gewicht	Atm.-Volumen
Li	8,8	7,0	13,1	Se	11,8	79	18,5
C	0,5	12,0	3,4	Br	51,8	79,9	25,1
Na	15,4	23,0	23,7	Rb	40	85,5	56
Mg	2,7	24,4	13,3	Mo	0,26	96	11,1
Al	1,3	27,1	10,1	Pd	0,38	107	9,3
Si	0,16	28,4	11,4	As	0,84	107,9	10,3
P (rot)	9,0	31,0	14,4	Cd	1,9	112,5	13,0
S	12,5	32,1	15,5	Sn	1,6	119	16,2
Cl	9,5	35,5	25	Sb	2,2	220	17,9
K	31,5	39,1	45,5	J	13	127	25,7
Ca	5,5	40,1	25,3	Cs	61	132,9	71
Cr	0,7	52,1	7,7	Pt	0,21	195	9,1
Mn	0,7	55,0	7,7	Au	0,47	197	10,2
Fe	0,40	55,9	7,1	Hg	3,71	200	14,8
Ni	0,27	58,7	6,7	Tl	2,6	204	17,2
Cu	0,54	63,6	7,1	Pb	2,2	207	18,2
Zn	1,5	65,4	9,5	Bi	2,8	208	21,2
As	4,3	75,0	13,3				

Die Zusammendrückbarkeit der Elemente ist also eine deutliche periodische Funktion des Atomgewichtes; die entsprechende Kurve gleicht der Kurve der Atomvolumina. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 519—20. 9/8. [12/5.*] Vortrag Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Hamburg. Cambridge. Mass.) SACKUR.

A. L. Bernoulli, *Eine thermodynamische Rekursionsformel der Atomgewichte*. Man spricht von dem Molekulargewicht des Schwefeldampfes, obwohl man diesen als eine Mischung von Molekeln S, S₂, S₄ etc. auffaßt. Geradeso kann man das scheinbare Atomgewicht eines Elementes als einen kinetischen Mittelwert und das Element als ein Gemisch aus Polymeren des Wasserstoffs betrachten (nach LOCKYER). Mit Hilfe einiger Annahmen und der Thermodynamik berechnet dann der Vf. alle möglichen Atomgewichte, die solche Gemenge von Polymeren scheinbar annehmen können, bis 240 aufwärts. Diese Atomgewichte brauchen durchaus nicht ganzzahlige Vielfache des H-Atomgewichtes zu sein. Die auf diese Weise berechneten Atomgewichte weichen von den internationalen nur wenig ab. Alle Abänderungen der internationalen Kommission haben die Differenzen verringert. Besonders gilt dies von den Neubestimmungen von RICHARDS. So ist z. B. das Atomgewicht des Ag nach STAS 107,93, nach RICHARDS (vom Vf. berechnet) = 107,615, während die Formel des Vfs. 107,617 ergibt. Mit dem neuen Ag-Wert erhält man für N = 13,931, die Formel liefert übereinstimmend 13,928. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 551 bis 555. 16/8. [12/5.*] Vortrag Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft. Hamburg.) SACKUR.

Julius Meyer, *Zur Kenntnis der umkehrbaren Reaktionen erster Ordnung*.

Während für die Kinetik der umkehrbaren Rkk. zweiter Ordnung ein gut durchgearbeitetes Beispiel vorliegt, nämlich die Rk. Essigsäure — Alk. — Ester — Wasser fehlt ein solches für die monomolekularen, umkehrbaren Rkk. Nach den Verss. von TOLLENS u. SOHST (LIEBIGS Ann. 245. 1; C. 88. 323. 736) scheint die Umwandlung von *r*-Zuckersäure unter W.-Abspaltung in γ -Lactonsäure zur näheren Unters. dieser wichtigen Gruppe von Rkk. geeignet zu sein. Zunächst wurden diese SS. nach den Vorschriften der genannten Forscher rein dargestellt und ihr spez. Drehungswinkel bestimmt; für beide SS. ergaben sich dieselben unabhängig von der Temperatur, und zwar für die *r*-Zuckersäure $[\alpha]_D = 9,05^\circ$, und für die *r*-Zuckerlactonsäure $[\alpha]_D = 40,77^\circ$. Nun wurde der Rk.-Verlauf von beiden Seiten durch fortlaufende Best. der Drehungswinkel in verd. HCl bei 18 u. 25° verfolgt und die Geschwindigkeitskonstanten nach der monomolekularen Gleichung ausgerechnet. Von beiden Seiten wurde das Gleichgewicht erreicht, welches bei 18° einen Drehungswinkel von 22,025, bei 25° von 22,715° entsprach. Aus der Temperaturverschiebung berechnet sich die Rk.-Wärme zu 2072 cal. Diese Zahl kann kontrolliert werden, indem man die Neutralisationswärme der beiden SS. gegen NaOH einzeln calorimetrisch bestimmt u. ihre Differenz bildet, die ihrerseits gleich der Umwandlungswärme sein muß. Auf diese Weise wird der nahezu übereinstimmende Wert 25013 — 22467 = 2546 cal. gefunden.

Da die Geschwindigkeit der Umwandlung durch H⁺-Ionen katalytisch beeinflußt wird, so liegt es nahe anzunehmen, daß der Rk.-Verlauf durch die Umwandlung der zweibasischen Zuckersäure in die einbasische Lactonsäure und die gleichzeitige Veränderung der H⁺-Konzentration gestört wird. Aus den Tabellen ist eine solche Störung nicht zu ersehen, u. daher wird durch Leitfähigkeitsmessungen Klarheit über die Dissoziationsverhältnisse beider SS. geschafft. Es ergibt sich die Dissoziationskonstante der Lactonsäure bei 25° K = 0,0017, der Zuckersäure 0,0010; daher ist die Änderung der H⁺-Konzentration bei der Umwandlung nur gering. Temperaturerhöhung um 10° erhöht die Umwandlungsgeschwindigkeit der *r*-Zuckersäure um das 3,22-fache, die der inversen Rk. nur auf das 2,95-fache; die Differenz zeigt, daß das Gleichgewicht mit der Temperatur verschoben wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 494—506. 2/8. [28/6.] München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

SACKUR.

K. Honda u. T. Terada, *Über die Wirkung von Zug auf die Magnetisierung und die reziproken Beziehungen der Magnetisierung auf die Veränderung der elastischen Konstanten*. Die sehr eingehenden Verss. wurden mit schwedischem Eisen, Wolframstahl, Nickel und verschiedenen Nickelstählen ausgeführt. Die Versuchsanordnung und die Ergebnisse haben im wesentlichen physikalisches Interesse. (Philos. Magazine [6] 14. 65—115. Juli.)

SACKUR.

W. Wien, *Über Strahlen positiver Elektrizität*. Vf. knüpft an die gleichnamige Arbeit J. J. THOMSONS (Philos. Magazine [6] 13. 561; C. 1907. I. 1768) einige Bemerkungen. Dieser hatte aus der Tatsache, daß die Kanalstrahlen in allen Gasen die M. eines Wasserstoffatoms besitzen, die Hypothese gefolgert, daß die übrigen Atome H-Atome absplittlern. Demgegenüber ist Vf. der Meinung, daß bei allen Verss. geringe nicht zu beseitigende Reste von H vorhanden waren. (Philos. Magazine [6] 14. 212—13. Juli. [Mai.] Würzburg.)

SACKUR.

William Sutherland, *Ionisation in Lösungen und zwei neue Arten der Viscosität*. Auf Grund einer Reihe von Überlegungen, die im Original nachgelesen werden müssen und zum Teil auf früheren Arbeiten des Vfs. fußen, kommt dieser zu folgenden bemerkenswerten Schlüssen: Alle gewöhnlichen Lsgg. sind bei allen Konzentrationen vollständig dissoziiert. Die elektrische Wrkg. eines Ions auf ein

anderes bringt das Lösungsmittel in einen Zustand, in welchem es der Bewegung der Ionen einen Widerstand entgegensetzt. Außerdem ruft die Ladung jedes Ions in der Lsg. eine elektrische Induktion hervor, die mit einer 2. Art von Viscosität verknüpft ist. Diese beiden bisher unbeachtet gebliebenen Arten von Viscosität verringern das Leitvermögen der Lsg. u. täuschen eine unvollständige Dissoziation vor. Daher muß die gesamte Theorie der Lsgg. auf eine neue Basis gestellt werden, alle bisherigen Verss. über Leitfähigkeiten, Gefrierpunktserniedrigungen, Siedepunktserhöhungen etc. müssen neu interpretiert werden. Die Formeln des Vfs. stehen mit den Ergebnissen von WALDEN und CARRARA in nicht wss. Lsgg. und mit denen von KOHLRAUSCH für wss. Lsgg. im Einklang. (Philos. Magazine [6] 14. 1—35. Juli. [April.] Melbourne.) SACKUR.

William Jay Karslake, *Die Bestimmung der Koeffizienten von Ionengleichungen*. Es ist häufig nicht ganz einfach, die Koeffizienten zu finden, mit welchen oxydierende und reduzierende Ionen in die chemischen Gleichungen eintreten, falls diese in Ionenform geschrieben werden, und die sonst üblichen Methoden versagen hier, weil man auch dem Gesetz der Elektroneutralität Rechnung tragen muß. Folgende Regel führt gewöhnlich zum Ziel: Die Anzahl der Bindungen, die an einer Molekel oder einem Ion der oxydierenden Substanz geändert werden, gibt die Anzahl der Molekeln oder Ionen der reduzierenden Substanz an; auf diese Weise erhält man die Koeffizienten von einem Teil der Reaktionsbestandteile. Die Anzahl der übrigen — falls solche überhaupt vorhanden sind — ist gleich der Änderung der algebraischen Summe der Bindungen, welche die bereits fixierten Reaktionsbestandteile während der Rk. erfahren. Diese Regel wird durch eine Reihe von Beispielen erläutert. (Chem. News 96. 41—43. 26/7. University of Iowa. Iowa City, Iowa.) SACKUR.

M. Trautz, *Photochemische Untersuchungen*. Gewöhnlich nimmt man an, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit bei im Dunkeln verlaufenden Rkk. etwa 2—3,7 pro 10° beträgt, während Lichtrrk. einen wesentlich kleineren Koeffizienten (1,01—1,34) besitzen. Der Vf. hat nun gefunden, daß die Oxydation von *Natriumsulfid*sg. durch gasförmigen Sauerstoff, deren Geschwindigkeit manometrisch im Thermostaten verfolgt wurde, durch rotes Licht bei 15° beschleunigt und bei 25° durch dasselbe Licht verzögert wird. Es liegt also eine Lichtrrk. mit großem Temperatureinfluß vor. Andererseits wurde gefunden, daß die Verseifung von Essigester, also eine Dunkelrrk., oberhalb 40° nur einen kleinen Temperaturkoeffizienten besitzt. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 550—51. 16/8. [12/5.*] Vortr. Hauptversamml. deutscher Bunsengesellsch. Hamburg-Freiburg i. B. Phys.-chem. Inst.) SACKUR.

B. A. Millikan u. George Winchester, *Der Einfluß der Temperatur in einem sehr hohen Vakuum und die Reihenfolge der photoelektrischen Empfindlichkeit der Metalle*. Für die Theorie des photoelektrischen Effektes ist es eminent wichtig, seine Temperaturabhängigkeit zu untersuchen. Denn die Herkunft der abgeschleuderten Elektronen — ob diese schon vor der Bestrahlung im Metall abdissoziiert sind oder erst durch dieselbe abgespalten werden — müßte durch den Temperatureinfluß aufgeklärt werden. Zur Verhütung störender Fehlerquellen durch adhäreierende Gase wurde im äußersten Vakuum gearbeitet und der photoelektrische Effekt wie üblich elektrometrisch gemessen. Die zur Unters. kommenden Metalle Cu, Au, Ni, Messing, Ag, Fe, Al, Mg, Sb, Zn, Pb waren auf einem Al-Rade montiert, so daß sie durch einen magnetischen Antrieb der Reihe nach in den Strahlenweg des ultravioletten Lichtes gelangen konnten. Als Lichtquelle diente ein elektrischer

Funke. In einem Vorvers. mit Al wurde die Temperatur mittels eines elektrischen Ofens bis 343° , bei den übrigen Metallen nur bis 125° variiert; in keinem Falle wurde auch nur die geringste Abhängigkeit des photoelektrischen Effektes von der Temperatur beobachtet.

Die Geschwindigkeit, mit der die Elektronen aus dem Metall austreten, kann durch das maximale positive Potential gemessen werden, bis zu dem die bestrahlte Platte sich auflädt; denn das Potential steigt so lange, bis die kinetische Energie der Elektronen durch die elektrostatische Anziehung überwunden wird, $\frac{1}{2} m v^2 = P \cdot e$. Es ergab sich, daß auch die Geschwindigkeit bei allen Metallen von der Temperatur unabhängig ist; auch die Intensität der Lichtquelle ist auf diese ohne Einfluß.

Gewöhnlich nimmt man an, daß die photoelektrische Empfindlichkeit der Metalle gemäß der Spannungsreihe zunimmt. Doch besteht im Vakuum ein solcher Zusammenhang nicht, vielmehr nimmt die Empfindlichkeit in der oben angegebenen Reihenfolge ab. Auch LADENBURG (Ann. der Physik [4] 12. 558) hatte die Unabhängigkeit von der Spannungsreihe, jedoch eine andere Reihenfolge, im Vakuum gefunden, während die meisten anderen Autoren in Luft arbeiteten. Der Unterschied beruht wahrscheinlich darauf, daß LADENBURG seine Oberflächen mit Öl poliert und daher Oberflächenschichten gehabt hat. In Luft bildet sich wahrscheinlich durch Oxydbildung eine Doppelschicht, welche den eigentlichen photoelektrischen Effekt verdeckt. Mit völlig reinen Oberflächen im Vakuum konnte keine photoelektrische Ermüdung beobachtet werden; wenn eine solche überhaupt eintreten kann, so verschwindet sie jedenfalls nach wenigen Minuten vollständig.

Aus allen diesen Ergebnissen geht hervor, daß die im photoelektrischen Effekt abgeschleuderten Elektronen nicht schon vorher im Metall frei vorhanden sind, sondern durch das Zusammentreffen der Ätherwellen mit ihrer eigenen natürlichen Periode vom Atom losgerissen werden. (Philos. Magazine [6] 14. 188—210. Juli 1907. [29/11. 1906.] University of Chicago.) SACKUR.

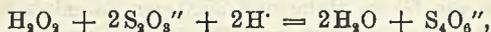
G. A. Schott, *Bemerkung über die Erklärung der Radioaktivität des Radiums*. Vf. diskutiert kurz die bisher aufgestellten Theorien zur Erklärung der radioaktiven Atome. Nach dem heutigen Standpunkte der Forschung muß man das Ra-Atom auffassen als ein System von positiven und negativen Ladungen, die beide in heftiger kreisförmiger Bewegung begriffen sind. (Philos. Magazine [6] 14. 210—12. Juli. [29/4.] Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

A. Stanley Mackenzie, *Sekundäre Strahlung einer Platte, die Radiumstrahlen ausgesetzt ist*. Der Zweck der Abhandlung ist die Unters. der Sekundärstrahlen einer Bleiplatte, die an ihrer Vorderseite oder an ihrer Rückseite von β - und γ -Strahlen des Radiums getroffen wird. Im ersten Falle werden die Strahlen „reflektierte“, im zweiten „übertragene“ (transmitted) genannt. Zum Vergleich konnte dieselbe Platte durch einfache Drehung in die gewünschte Lage gebracht werden; ferner mußten auch die von der bestrahlten Luft ausgehenden Sekundärstrahlen, die ja niemals auszuschalten sind, gesondert untersucht werden. Zur Messung der Sekundärstrahlen diente eine mit einem Aluminiumblatt verschlossene Ionisationskammer mit Elektroskop. Der Charakter der Strahlung wurde durch Zwischenschaltung von verschiedenen dicken Bleiplatten untersucht. Die Einzelheiten der Ergebnisse sind im Referat nicht wiederzugeben. Stets bestanden die Sekundärstrahlen aus mehr oder weniger durchdringenden Strahlen; zwischen den reflektierten und übertragenen Strahlen bestehen bedeutende Verschiedenheiten. (Philos. Magazine [6] 14. 176—87. Juli. [9/5.] Physical Lab. Dalhounie-Univ.) SACKUR.

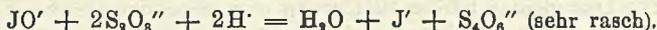
Heinrich Willy Schmidt, *Über Reflexion und Absorption von β -Strahlen*. Dieses Problem wird theoretisch und experimentell untersucht; als Strahlenquelle diente Uran X. Beim Durchgang durch Materie wird ein Teil der Strahlung absorbiert, ein anderer Teil infolge der Streuung reflektiert. Die Ergebnisse von Theorie und Erfahrung stimmen qualitativ überein. Der wahre Absorptionskoeffizient und der Reflexionskoeffizient sind mit dem Atomgewicht und der D. der untersuchten Metalle durch einfache Gesetzmäßigkeiten verknüpft. (Ann. der Physik [4] 23. 671—97. 22/8. [16/6.] Gießen. Physik. Inst.) SACKUR.

Ludwig Geiger, *Über die Begleiterscheinungen des inversen longitudinalen Zeemaneffektes*. Unter dem inversen Zeemaneffekt versteht man die magnetische Beeinflussung der Absorptionslinien, die ein Spektrum beim Durchgang durch absorbierende Flammen empfängt. Diese Erscheinung wird an Flammen von Natrium, Kalium und Lithium untersucht. Die Versuchsanordnung und die Ergebnisse bieten lediglich physikalisches Interesse. (Ann. der Physik [4] 23. 758—94. 22/8. [6/7.] Göttingen. Inst. für mathematische Physik.) SACKUR.

E. Abel, *Über Zwischenreaktionskatalyse*. Es gibt bisher nur sehr wenig katalytisch beschleunigte Rkk., bei denen man den Reaktionsverlauf über einen Zwischenkörper durch Messung der Einzelgeschwindigkeiten beweisen konnte, aber es war kein einziger Fall bekannt, in dem auch gleichzeitig die nicht katalysierte Rk. mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Der Vf. hat ein solches, theoretisch wichtiges Beispiel gefunden, nämlich die Oxydation von Thiosulfat durch Wasserstoffsuperoxyd, katalysiert durch Jodionen. Die Hauptrk. verläuft nach der Gleichung:



die Zwischenrk. nach: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{J}' = \text{H}_2\text{O} + \text{JO}'$ (meßbar) und



Die aus den Teilrkk. berechnete Gesamtgeschwindigkeit stimmt mit dem tatsächlich gefundenen Reaktionsverlauf vollständig überein. Die Einzelheiten der Verss. sollen später ausführlich mitgeteilt werden.

Der gewöhnlich ausgesprochene Satz, daß die Einzelgeschwindigkeiten zweier inverser Rkk. durch einen Katalysator im gleichen Verhältnis beschleunigt werden, braucht bei Katalysen durch Zwischenkörper nicht erfüllt zu sein. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 555—58. 16/8. [12/5.*] Vortr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Hamburg-Wien.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

W. Oechsner de Coninck u. L. Arzalier, *Einwirkung einiger löslicher Körper auf unlösliche Körper*. Ba-Sulfat und eine wss. Lsg. von Methylaminchlorhydrat wurden 615 Stdn. lang auf 80—90° erhitzt, ohne daß eine Rk. zwischen den beiden Salzen eintrat. — Beim Verreiben von Bleiglätte mit NH_4Cl entstehen NH_3 und PbCl_2 ; auch schwarzes CuO und NH_4Cl wirken, wenn man das Gemisch einem starken Druck aussetzt, aufeinander ein unter B. von NH_3 u. CuCl_2 . (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 713—15. 15/8. [8/6.*] Montpellier.) HENLE.

P. Lemoult, *Verbrennungs- und Bildungswärme des gasförmigen Phosphorwasserstoffs*. Nach den bisherigen Unterss. von OGIER und BERTHELOT schwankt die Bildungswärme von PH_3 zwischen $-1,5$ u. $+5,9$ Cal., die Verbrennungswärme

zwischen 298,6 und 306 Cal. Vf. bestimmt letztere in der BERTHELOTschen und in der MAHLERSchen Bombe und findet im Mittel 2792,63 cal. für 1 g entstehendes Pyrophosphat, welchem Werte die molekulare Verbrennungswärme 310 Cal. bei konstantem Volumen, 311,2 Cal. bei konstantem Druck entsprechen. Die Bildungswärme der Rk.: P (weiß) + H_2 (Gas) = PH_3 (Gas) beträgt nach Vf. —5,8 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 374—76. 5/8.) LÖB.

E. Jordis, *Weitere Forschungen über Silicate, zugleich ein Beitrag zur Kolloidchemie*. Die Ausfällung der Kieselsäure aus Na-Silicat durch die stärkere Salzsäure geht nicht nach der einfachen Gleichung $Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3$ vor sich. Die Fällung ist bei Zusatz von überschüssiger HCl nicht vollständig, vielmehr bleibt ein Hydrosol zurück. Auch das hieraus entstehende Gel ist nicht reine Kieselsäure, sondern enthält stets Chlor, wie man gewöhnlich sagt, infolge von Adsorption. Derartige scheinbar lockere Verbb. sind jedoch nur ein Spezialfall der gewöhnlichen chemischen Verbb., die allerdings für die Kolloidchemie außerordentliche Bedeutung besitzen. Auch bei der Umsetzung von Na-Silicat mit anderen Metallsalzen bilden sich entsprechende Verbb. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 525—27. 9/8. [12/5.*] Erlangen. Votr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Hamburg.) SACKUR.

Albert Bruno, *Darstellung von Wasserstoff mit Hilfe von Eisen und Kohlensäure in der Kälte und unter gewöhnlichem Druck*. Die bekannte, zur B. von Rost führende Rk.: $CO_2 + H_2O + Fe = FeCO_3 + H_2$ läßt sich durch mechanische Mittel derart beschleunigen, daß sie zur Darst. von H dienen kann. Schüttelt man in einer Stahlflasche von 50 cm Höhe und 2500 ccm Rauminhalt 250—300 g Feuersteinsplitter mit gesättigtem, kohlen-saurem W. 36—40 Stunden mit Hilfe einer Maschine von 2000 Umdrehungen pro Stunde, so besteht der Gasinhalt der Flasche aus reinem H. Das gleiche ist der Fall, wenn man unter den gleichen Bedingungen 10 g Eisenfeilspäne, 250 g Gußeisen- oder Stahlstücke u. 250 g gesättigtes kohlen-saures W. 36—40 Stunden schüttelt. Nach 20stündigem Schütteln besteht der Gasinhalt zu etwa $\frac{2}{3}$ aus H und zu $\frac{1}{3}$ aus CO_2 . In einem Glasgefäß findet außer der B. von H auch eine Absorption von CO_2 durch das Alkali des Glases und daher eine Abnahme des inneren Druckes statt. Ein Gemisch von 10 g Eisenfeilspänen, 250 g Gußeisenstücken, 4 g Nitrobenzol und 250 g kohlen-saurem W. bildet beim Schütteln Anilin. (Bull. Soc Chim. de France [4] 1. 661—62. 5/7.)

DÜSTERBEHN.

J. Stark, *Bemerkung zu Herrn Paschens Mitteilung über den Dopplereffekt bei den Kanalstrahlen* (cf. S. 513). Vf. geht auf einige Differenzen seiner früheren Ergebnisse mit denen von PASCHEN ein. Zum Teil sind diese durch die abweichende Versuchsanordnung zu erklären. (Ann. der Physik [4] 23. 798—804. 22/8. [21/6.] Hannover.) SACKUR.

Max von Wogau, *Diffusion von Metallen in Quecksilber*. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 558—60. 16/8. [12/5.*] Votr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Hamburg. — C. 1907. II. 514.) SACKUR.

B. W. Wood, *Die magnetische Drehung von Natriumdampf an den D-Linien*. Die frühere Unters. über die magnetische Drehung der Polarisations-ebene in Na-Dampf (Philos. Magazine [6] 10. 408; C. 1905. II. 1312) wird mit verbesserten Hilfsmitteln wieder aufgenommen u. mit größtmöglicher Genauigkeit durchgeführt. Es ergibt sich, daß sich zwischen 270 u. 720° außerhalb der D-Linien die magnetische Drehung sehr gut durch eine Formel von BRUDE darstellen läßt, innerhalb der

D-Linien jedoch nicht. Diese Unregelmäßigkeit der D-Linien hängt offenbar damit zusammen, daß sie auch im Zeemaneffekt nicht das normale Triplet zeigen. Es müssen daher noch genauere Verss. abgewartet werden, ehe man den Mechanismus der D-Linien theoretisch beherrschen kann. (Philos. Magazine [6] 14. 145—52. Juli.)

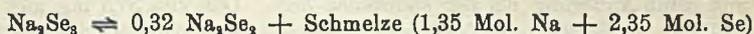
SACKUR.

C. H. Mathewson, *Die Selenide des Natriums*. Bisher sind drei Verbindungsstufen von Alkaliseleniden: X_1Se , X_2Se_2 und X_3Se_3 isoliert worden. Vf. versucht mittels der thermischen Analyse gemäß den Angaben von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 303; 45. 24; 47. 289; C. 1903. II. 1355; 1905. I. 24; 1906. I. 79) alle Verbb. zwischen Se u. Na festzustellen. Die Methode ist die vom Vf. bereits für die Na-Sn-Verbb. (Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 94; C. 1905. II. 748) angewandte. Kleine Stücke Se werden in geschmolzenem Na gelöst und unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln die Abkühlungskurven beobachtet. Aus den in Tabellen u. Kurven wiedergegebenen Ergebnissen folgt die Existenz von fünf Na-Se-Verbb., die näher charakterisiert werden:

1. Na_2Se , F. etwa 875°, weiß, leicht oxydabel an feuchter Luft; ll. in W. Die wss. Lsg. löst weiter Se unter Färbung.

2. Na_2Se_2 bildet sich bei 495° durch die umkehrbare Rk.: $Na_2Se_3 \rightleftharpoons Na_2Se +$ Schmelze entsprechender Konzentration. Die reine Verb. schmilzt ohne Zers.

3. Na_2Se_3 ist bei 313° mit $Na_4Se_3 +$ Schmelze nach der Gleichung:



im Gleichgewicht.

4. Na_2Se_4 entsteht bei 290°: $Na_2Se_4 \rightleftharpoons 0,40 Na_2Se_3 +$ Schmelze (1,20 Mol. Na + 2,80 Mol. Se).

5. Na_2Se_5 bildet sich bei 258°: $Na_2Se_5 \rightleftharpoons 0,73 Na_2Se_4 +$ Schmelze (0,54 Mol. Na + 3,08 Mol. Se).

Die Polyselenide sind alle mit roter Farbe in W. ll. An der Luft zersetzen sie sich unter Abgabe von Se.

Der zur Verhinderung von Oxydationen über die Schmelze während der Verss. geleitete H veranlaßt Verluste durch B. von H_2Se , die bei 300—400° am stärksten eintritt. Na_2Se_5 entsteht nicht als hitzebeständige Verb. aus den Elementen, ebensowenig die Na_4S_5 entsprechende Se-Verb. Die theoretische Diskussion der Kurven ist auszugsweise nicht wiederzugeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 867—80. Juni. [21/3.] Massachusetts. Inst. of Technology.)

LÖB.

E. Rengade, *Darstellung der Alkalioxyde*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 662—66. 5/7. — C. 1907. I. 10. 610; II. 16.)

DÜSTERBEHN.

E. Rengade, *Eigenschaften der Alkalioxyde*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 10; II. 16.) Zu berichtigen ist die D^o. des *Cäsiumoxyds*, welche nicht 4,78, sondern 4,36 beträgt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 666 bis 669. 5/7.)

DÜSTERBEHN.

Ch. Coffignier, *Über die Zusammensetzung des käuflichen Schwefelzinks*. Vf. hat die durch Auflösen von Zn in Natronlauge und Fällen der Lsg. mit NaHS dargestellte, weiße Anstrichfarbe nach dem bei der Analyse der Lithopone benutzten Verf. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 829. 943; C. 1902. II. 829. 1224) untersucht. Die Analyse zweier Proben lieferte folgende Werte. ZnS: 81,44; 80,78, ZnO, l. in schwacher Essigsäure: 1,60; 1,24, ZnO, unl. in schwacher Essigsäure: 11,15; 11,52, W.: 1,54; 1,56, was. Extrakt: 1,04; 1,08, W., gebunden an ZnS: 3,78; 3,74. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 681—82. 5/7.)

DÜSTERBEHN.

Otto Hahn, *Über die Strahlung der Thoriumprodukte*. Das vom Vf. Mesothorium genannte Zerfallsprod. des Thoriums (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1462; C. 1907. I. 1389) wurde durch weitere Verss. sicher nachgewiesen. Die Best. der Zerfallszeit ergab jedoch wechselnde Resultate, je nachdem die α - oder β -Strahlung der Präparate gemessen wurde. Deswegen wurden nochmals alle Zerfallsprod. des Th daraufhin untersucht, ob sie α - oder β -Strahlen aussenden. Die Resultate sind folgende:

Thorium	α -Strahlen	Emanation	α -Strahlen
Mesothorium	β - „	Thorium A	langsame β - „
Radiothorium	α - „	Thorium B 	α , β , γ - „
Thorium X	α - „	Thorium C 	„

Bemerkenswert ist, daß auch reines Thorium α -Strahlen aussendet, daß es also kein inaktives Thorium gibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3304—8. 20/7. [11/7.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) SACKUR.

Alexander Thomas Cameron u. Sir William Ramsay, *Einige Eigenschaften der Radiumemanation*. Die Unters. behandelt das Emanationsvolumen, das von einer gegebenen Ra-Menge entwickelt wird, sein Verhalten gegen Druck und Temperatur und seine Änderung bei der spontanen Zers. Das von 87,7 mg met. Ra (in Form von RaBr₂ u. RaSO₄) entwickelte Gas bestand aus H und O. Nach der Explosion blieben Gemenge von wenig H u. Emanation zurück; letztere wurde durch fl. Luft kondensiert und nach dem Erwärmen in Capillarröhrchen aus Kalk-, Kali- oder Quarzglas aufgefangen. Die Glasröhre wurde nach einigen Tagen dunkelbraun, ein Quarzrohr von BAIRD u. TATLOCK dunkelblau, und ein Quarzrohr von HERAEUS blieb farblos. In Übereinstimmung mit früheren Verss. von RAMSAY u. SODDY wurde in 30 Versuchsreihen gefunden, daß das Produkt v bei konstanter Zimmertemperatur konstant bleibt; das Volumen betrug bei diesen Messungen etwa 1—10 cmm, der Druck 20—200 mm Hg. Bei den einzelnen Verss. variierte das in 3,86 Tagen entwickelte Volumen von 0,182—0,337 cmm, die Differenz wird auf experimentelle Schwierigkeiten zurückgeführt. In einer Stunde nimmt das Volumen um etwa 50% ab und verringert sich dann langsam; in der ersten Zeit gilt ein Exponentialgesetz, wenn man den Wert des Endvolumens von dem jeweiligen Vol. abzieht; die Halbperiode beträgt 9,07 Minuten. Im Verlauf mehrerer Tage nimmt das Volumen ungefähr mit derselben Geschwindigkeit ab wie die Aktivität. Aus den Differenzen wurde die entstandene Menge Helium berechnet, u. zwar nach 8 Tagen als das 3,18fache der Emanation. Durch Temperaturerhöhung nimmt das Volumen mehr zu, als das GAY-LUSSACsche Gesetz vorschreibt; es scheint eine „Dissoziation“ vorzugehen, und zwar ist dieser Betrag der scheinbaren Dissoziation unabhängig von dem Alter der Emanation.

Es erscheint zunächst möglich, daß die rasche Volumenabnahme durch eine Okklusion seitens der Rohrwand hervorgerufen wird. Zur Prüfung wurden entsprechende Verss. mit He, CO₂, H und O in Capillarröhren aus Glas und Quarz angestellt. Mit Ausnahme von Helium werden diese Gase nicht merklich adsorbiert, daher ist die obige Hypothese unwahrscheinlich. Folglich muß eine chemische Veränderung der Emanation angenommen werden, entweder in einen festen Stoff oder in ein zweiatomiges Gas. Die letztere Hypothese stimmt mit dem Temperatureinfluß gut überein und ist daher vorzuziehen. Bei manchen Verss. wurde die B. eines braunen, halbmolekularen Stoffes beobachtet; derselbe scheint aus Ra D zu bestehen. Aus dem Volumen der in einem Tage entstehenden Emanation wird berechnet, daß die Lebensdauer des Radiums nur 236 Jahre beträgt. Diese Zahl ist

kleiner, als von RUTHERFORD u. a. angegeben wird. (Proc. Chem. Soc. 23. 178. [29/6.*]; Journ. Chem. Soc. London 91. 1266—82. Juli. University College. London.) SACKUR.

F. Giesel, *Über die ersten Zerfallsprodukte des Aktiniums (Emaniums), über eine neue Emanation und über Bildung von Helium aus Aktinium*. Vf. hatte früher gefunden, daß aus Aktiniumlagg. durch Sulfate ein aktiver Stoff gefällt wird, der nicht Aktinium X ist. Offenbar ist derselbe mit dem kürzlich von HAHN isolierten *Radioaktinium* identisch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1605; C. 1906. II. 96.) Seinen chemischen Eigenschaften nach scheint er zur Gruppe der alkal. Erden zu gehören. Von Aktinium X kann er durch Fällung mit H_2SO_4 getrennt werden.

Die BOLTWOODSche Annahme, daß Radium aus Aktinium entsteht, veranlassen den Vf. zu prüfen, ob alte Aktiniumpräparate eine langlebige Emanation abgeben. Es wurde auch eine solche nachgewiesen, doch unterschied sie sich wesentlich von Ra-Emanation dadurch, daß sie an den Wänden keinen aktiven Beschlag bildete und wochenlang eine konstante Aktivität behielt. Es scheint also eine neue Emanation vorzuliegen.

Schließlich hat Vf. das Ergebnis DEBIERNES (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 383; C. 1905. II. 881), daß auch aus Aktinium Helium entsteht, bestätigt. Eine mit einem starken Aktiniumpräparat beschickte Vakuumröhre zeigte nach 2 Jahren deutlich die D_3 -Linie. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3011—15. 6/7. [18/6.]) SACKUR.

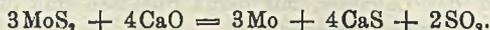
W. Muthmann und L. Weiss, *Versuche über Darstellung von Metallen der seltenen Erden und Erdsäuren und deren Verwendung*. Die folgenden Arbeiten beschäftigen sich mit der Darst. der Metalle *Vanadin, Niob, Tantal, Molybdän*, der *Ceritmetalle* und des *Calciums*, mit deren Spektren und mit der Verwendung der seltenen Erden als Porzellanfarben.

I. Untersuchungen über metallisches Vanadin, Niob und Tantal (gemeinsam mit Rudolf Riedelbauch). Die Darst. geschah im wesentlichen nach der Methode von WEISS und AICHEL (LIEBIGS Ann. 337. 370; C. 1905. I. 334) mit Hilfe der Metalle der Edelerden (Mischmetall). Als Ausgangsmaterialien dienten *Vanadinsäure* (nach der Methode von A. v. HUMBOLDT gereinigt), *Niobsäure* (frei von Titan und Tantal, mit Schwefelammonium, Salzsäure und Ausglühen mit Ammoniumcarbonat gereinigt) und *Tantalsäure* (nach der Methode von MARIIGNAC gereinigt). Die zum Nachweis von Niob von MARIIGNAC benutzte Rk. mit Galläpfeltinktur finden die Vff. unbrauchbar, doch lassen sich zwischen den langen, prismatischen Krystallen des Kaliumtantalfuorids die geringsten Mengen Niobsalz (Tafeln) mikroskopisch leicht erkennen. Die erhaltene reine *Tantalsäure* ist blendend weiß und wird auch beim Glühen kaum merklich gelb. D^{20} 7,55. Die Darst. der Metalle geschah wie früher, doch mußte zur regulinischen Gewinnung des Tantals der Tiegel von außen mit Eisenthermit erhitzt werden. Das erhaltene Vanadin war rein, das Niob enthielt Spuren von Eisen, das Tantal geringe Mengen von Eisen und Ceritmetallen.

Eigenschaften. Farbe und Krystallisationsfähigkeit: V. Etwa wie kohlenstoffreiches, frisches Gußeisen auf frischer Bruchfläche, sehr haltbar. Bronze-gelbe bis blaue Anlauffarben. Zuweilen langgezogene Prismen. — Nb. Weiß, etwas in Gelbe spielend. Sehr haltbar. Keine Anlauffarben. Wurde nie krystallisiert erhalten. — Ta. Rein weiß, mit geringem Stich ins Graue, sehr lebhafter, unbegrenzt haltbarer Glanz. — Härte: V 7,5, Nb 6,5, Ta 6—6,5. — Sprödigkeit: V wie Glas. — Nb wie Gußeisen. — Ta läßt sich in kleinen Partien aus-hämmern. — Spezifisches Gewicht: V D^{16}_{16} 6,024—6,026. — Nb D^{15}_{16} 8,400 bis 8,431. — Ta D^{16}_{18} 14,491. — Spezifische Wärme: V 0,1240, Nb 0,0617, Ta 0,03017. — Verbrennungswärmen: V 3057,2 cal., Nb 2350,0 cal., Ta 837,9 cal.

— Chemische Eigenschaften: V in Stücken überzieht sich am Gebläse mit einer dünnen Schicht von Vanadinsäure, ohne zu verbrennen. Als Pulver oxydiert es sich bei Rotglut zu einem geschmolzenen Gemisch von Oxyden. — Nb verbrennt bei mäßiger Rotglut zu pulverigem Nb_2O_4 . — Ta verbrennt bei ziemlich niedriger Temperatur zu Ta_2O_5 . — Alle drei Metalle liefern langsam und ohne Flammerscheinung schwarze, pulverige *Wasserstoffverb.* Dieselben sind an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur absolut beständig, reagieren weder mit sd. W., noch mit sd. Salzsäure, beim Abrauchen mit konz. H_2SO_4 werden sie oxydiert. Sd. HNO_3 löst Vanadinhydrid stürmisch auf, wirkt jedoch auf Niob- und Tantalhydrid scheinbar nicht ein. V absorbiert bei 1300° 16,10% Wasserstoff, Ta 2,1%, Nb 7,7%. Mit Stickstoff reagieren alle drei Metalle bei Rotglut langsam unter B. von samt-schwarzen, pulverigen Verb. Dieselben werden von W., Kalilauge und HCl nicht angegriffen. HNO_3 und H_2SO_4 lösen Vanadinnitrid, greifen die beiden anderen Verb. aber nicht an. Die absorbierte Stickstoffmenge ergibt die Formeln V_3N , Nb_3N_5 und TaN_5 .

II. Über die Darstellung des metallischen Molybdäns (gemeinsam mit Alfred Mai). Die Vff. versuchen, ein rationelles Verf. zur Gewinnung von reinem Molybdän aus dem in reichlicher Menge vorkommenden Molybdänglanz, MoS_2 , auszuarbeiten. Nach zahlreichen vergeblichen Verss., auf die im Referat nicht eingegangen werden kann, gelang es, aus einem Gemisch von 82 Tln. Molybdändioxyd und 50 Tln. Molybdänglanz im elektrischen Ofen fast reines Molybdän zu erhalten, doch ist dies Verf. technisch nicht verwendbar. Schließlich erwies sich als technisch brauchbar das langsame Zusammenschmelzen von Molybdänglanz und gebranntem Kalk unter Zusatz von Flußspat als Flußmittel im elektrischen Ofen.



So wurde völlig schwefelfreies Material erhalten, das außerordentlich hart war, wenn es aus eisenhaltigem Glanz, viel weicher dagegen, wenn es aus mit Salzsäure ausgekochtem Glanz dargestellt wurde. An Stelle des elektrischen Ofens kann wahrscheinlich auch jeder andere Ofen mit genügend hoher Temperatur dienen. Als beste Methode zur quantitativen Best. des Molybdäns erwies sich die alte Methode von ROSE-FINKENER.

III. Über die Gewinnung der seltenen Erdmetalle durch Elektrolyse der Fluoride (gemeinsam mit Julius Scheidemandel). Die Vff. machen umfangreiche Verss. zur Elektrolyse von Fluorid-Oxydgemischen der Ceritmetalle, da die bequem zugänglichen Fluoride allein eine zu hohe Badspannung erfordern. Schließlich gelang dies in besonders konstruierten Öfen, doch muß bezüglich der Einzelheiten auf das Original und die dort gegebenen Zeichnungen verwiesen werden. In den früher verwendeten kleinen Öfen gelang die Elektrolyse nur unter Zusatz von Flußspat als Flußmittel, und wurde so nur ein calciumhaltiges Metall erhalten, das sich aber vielleicht seiner hohen Verbrennungswärme wegen für Reduktionszwecke eignen dürfte.

Anhang. Über Elektrodenmaterialien. Es wurden Kohlen von LESSING-Nürnberg, SIEMENS-Charlottenburg, Retortenkohle, Achesongraphit, Ceylongraphit und metallisches Silicium geprüft. Als besonders gut verwendbar erwies sich der Achesongraphit. (LIEBIGS Ann. 355. 58—136. 16/8. [24/5.] München. Anorgan. Lab. der Techn. Hochschule.)
POSNER.

P. Nicolardot, *Columbium oder Niobium. Glucinium oder Beryllium.* Vf. führt aus, daß es ein Akt der Gerechtigkeit wäre, für die von HATCHETT, bezw. VAUQUELIN entdeckten Elemente die Namen „Columbium“, bezw. „Glucinium“ anzunehmen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 669—75. 675—81. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

A. Kailan, *Über Äthylchloridbildung*. Die Geschwindigkeit der B. von *Äthylchlorid* aus HCl und A. in wasserarmen alkoh. Lsgg. ist bereits gemessen worden (vgl. LIEBIGS Ann. 351. 186; C. 1907. I. 1198). Der Vf. zeigt, daß die Konstante der Äthylchloridbildung aus HCl und A. nur in absol. A. unabhängig von der HCl-Konzentration zu sein scheint, wie dies nach einem monomolekularen Reaktionsverlauf der Fall sein muß, dagegen in wasserreicherem A. für größere HCl-Konzentrationen beträchtlich höhere Werte annimmt als für kleinere, und daß ein solcher Gang der Konstanten bereits in A. von 99,90 Gewichtsprozenten vorhanden ist. Die Abhängigkeit der Konstanten der Äthylchloridbildung vom Wassergehalt des A. und der HCl-Konzentration wird durch folgende Formel dargestellt:

$$\frac{1}{k} = 14780 + \left(20300 - \frac{22020}{c} + \frac{6575}{c^2}\right)w + \left(-259400 + \frac{247300}{c} - \frac{28330}{c^2}\right)w^2.$$

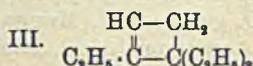
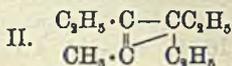
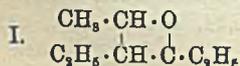
Die Formel gilt für Wassergehalte von $w = 0,02$ ab, und zwar für HCl $c = 0,66$ bis $w = 1,3$, für $c = 0,3$ bis $w = 0,6$, für $c = 0,16$ bis $w = 0,3$. — Bei einem Vergleich des Einflusses des Wasserzusatzes auf die Äthylchloridbildung mit dem auf die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure (vergl. A. KAILAN, Monatshefte f. Chemie 27. 543—600; C. 1906. II. 777) ist zu erkennen, daß die Konstanten der Äthylchloridbildung mit steigender H_2O -Konzentration rascher sinken (vgl. auch CAIN, Ztschr. f. physik. Ch. 12. 751) als die der Benzoesäure. (Monatshefte f. Chemie 28. 559—69. 10/7. [21/3.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

E. Paternò u. R. Spallino, *Über Hexyl- und Octylfluorid*. Nach den Unterss. der Vf. lassen sich auch die Fluoride der höheren Alkohole ohne Schwierigkeit darstellen; die der primären Alkohole sind weit stabiler, indem die der sekundären Alkohole leicht HF abspalten unter B. der entsprechenden Äthylen-KW-stoffe, wie schon YOUNG (Journ. Chem. Soc. London 39. 489) im Fall des Isoamylfluorids beobachtet hat. Das von den Vf. gewonnene *Hexylfluorid* liefert mit Na Hexylen und spaltet auch mit $k. H_2SO_4$ HF ab. — Experimenteller Teil. *Sek. Hexylfluorid*, $CH_3CH_2CH_2CH_2CHFCH_3$. B. Zu fein gepulvertem Silberfluoridsilicat, Ag_2SiF_6 (bezw. der entsprechenden Hg-Verb.), vermischt mit Kiesel oder gestoßenem Glas, in einem $\frac{1}{2}$ -l-Kolben mit aufsteigendem Kühler, läßt man tropfenweise Hexyljodid in berechneter Menge fallen. Man destilliert im H_2O -Dampf, das Destillat wird nach dem Waschen fraktioniert u. die Fraktion, Kp. 70—90°, mit $k. Br$ behandelt, wobei das mitgebildete *Hexylen* in *Dibromhexan*, Kp. 198—200°, übergeführt wurde. Das Fluorid selbst, $C_6H_{13}F$, bildet eine angenehm riechende Fl., D 0 . 0,819, Kp. 82 bis 86°, in flüssiger Luft erstarrend und dann bei -104° schm. D.D. gef. nach V. MEYER im Mittel von 2 Bestst. 51,7, ber. 50. Refraktionsindex für Na-Licht bei 26,2° = 1,3683. — Zum qualitativen Nachweis von Fluor in ganz geringen Substanzmengen genügt schon das im Glasgefäß vorhandene Si ohne weiteren Zusatz zur B. von SiF_4 durch Einw. von H_2SO_4 . — Das analog wie das Hexylfluorid, aber in schlechterer Ausbeute, am besten noch aus trockenem Ag_2SiF_6 durch Octyljodid erhaltene *Octylfluorid*, $C_8H_{17}F$, bildet eine farbl. Fl., Kp. 130—134°, D 0 . 0,798; D.D. gef. nach V. MEYER 65,12, Mol.-Gew. daraus ber. 130,24, Theorie 132. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 160—66. 4/8.) ROTH-Cöthen.

Godfrey L. Cabot, *Der Gefrierpunkt des Gasolin*. 10 ccm Gasolin, D. 0,698 bei 22,8°, wurden in ein Reagenzglas gefüllt und dieses in den Hals einer doppelwandigen, versilberten, mit fl. Luft gefüllten Flasche eingeführt. Das Gasolin wurde mit einem Pentan enthaltenden Thermometer umgerührt; bei -110° war es noch ganz klar, bei -122° begann es schwach klebrig zu werden, war bei -125° weicher Vaseline ähnlich u. wurde rasch fester bei weiterem Sinken der Temperatur. Eine andere Probe Gasolin, D. 0,713 bei 22,8°, war bei -120° schwach klebrig u. erachien bei -147° vollkommen fest wie Horn, ohne irgend ein Zeichen von Krystallisation erkennen zu lassen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 813. 31/7. [3/6.] Boston. U. S. A.) RÜHLE.

J. B. Senderens, *Katalyse der Alkohole durch amorphen Phosphor und die Phosphate: Darstellung der Olefine und Cyclene*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 289). Nachzutragen ist folgendes: Leitet man Wasserdampf über eine Schicht amorphen Phosphors, so entwickelt sich bei 240—250° reiner, nicht selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff, H₂P, in reichlicher Menge. — Kaolin zers. Äthylalkohol bei 400° unter Entw. eines Gases, welches zu 95% aus Äthylen besteht. Ähnlich verhalten sich Bimsstein und die reinen Tonerde- u. Magnesiasilicate. Feiner Quarzsand zers. Äthylalkohol zwischen 350 u. 360° in der gleichen Weise. reiner, durchsichtiger, krystallisierter, staubfein pulverisierter Quarz bewirkt dagegen bei 480° eine Spaltung des A. in H und Aldehyd. Durch Fällen von Natriumsilicat mittels HCl, Waschen, Trocknen und Glühen gewonnene Kieselsäure ruft bei 340—380° wiederum B. von 97% ig. Äthylen hervor. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 687—96. 5/7.) DÜSTERBEHN.

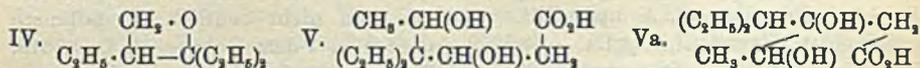
Maximilian Samec, *Über das Pinakon des Diäthylketons und seine durch Säurewirkung entstehenden Derivate*. (Vgl. LIEBEN, Monatshefte f. Chemie 26. 36; C. 1905. I. 430.) Man darf wohl annehmen, daß die aus Pinakonen, in welchen C·OH an höhere Alkyle als CH₃ gebunden ist, entstehenden, den Pinakolin isomeren O-Verbb. C_nH_{2n}O den Charakter von Oxyden haben und einen Ring enthalten, von welchem das O-Atom ein Glied bildet. Diese Oxyde sind keine 1,2-Oxyde, sie regenerieren, mit H₂O erhitzt, nicht die Pinakone. Die zugleich mit den Oxyden entstehenden KW-stoffe C_nH_{2n-2} scheinen den Oxyden ähnlich konstituiert zu sein und auch einen Ring zu enthalten, weshalb sie nur Br₂ zu addieren vermögen. Die aus ihnen durch H-Addition hervorgehenden KW-stoffe C_nH_{2n} addieren überhaupt kein Br, scheinen also denselben Ring zu enthalten wie die KW-stoffe C_nH_{2n-2}. Der Vf. suchte die Konstitution dieser Oxyde u. KW-stoffe aufzuklären und verarbeitete dazu das Pinakon aus Diäthylketon. Dieses enthält OH und ist also ein wirkliches Pinakon, (C₂H₅)₂C(OH)·(OH)C(C₂H₅)₂; die daraus durch Einw. von verd. H₂SO₄ gewonnenen Körper, der KW-stoff C₁₀H₁₈ und das Oxyd C₁₀H₂₀O (KOHN, Monatshefte f. Chemie 26. 111; C. 1905. I. 431), geben leicht ineinander über, liefern auch bei der Oxydation und Reduktion teils gleiche, teils ähnliche Resultate, dürften daher von ähnlicher Konstitution sein. C₁₀H₂₀O gibt bei der Oxydation Diäthyllessigsäure, eine Säure C₆H₁₂O₄ (möglicherweise ist sie die Säure C₆H₁₂O₃ von KOHN), dann die neutralen Prodd. C₆H₁₂O, C₇H₁₄O und Diäthylketon, ferner α-Oxydiäthyllessigsäure, eine Säure C₈H₁₄O₃ (Diäthylacetessigsäure?), eine fixe Säure C₁₀H₂₀O₄, Essigsäure, Propionsäure u. CO₂, bei der Reduktion die Verb. C₁₀H₂₂O. C₁₀H₁₈ liefert die Oxydationsprodd. α-Oxydiäthyllessigsäure, die fixe Säure C₁₀H₂₀O₄, Essigsäure und Propionsäure, als Reduktionsprodd. den gesättigten KW-



stoff $C_{10}H_{20}$. Diesem Verhalten entspräche die Formel I. für das Oxyd $C_{10}H_{20}O$, II. oder III. für den KW-stoff $C_{10}H_{18}$. Für die Oxydform der Verb. $C_{10}H_{20}O$ sprechen noch die Umstände, daß es nicht mit Zinkäthyl reagiert und kein Oxim bildet. Andererseits lassen sich die meisten Oxydationsprodd. und die gegenseitige Überführbarkeit von $C_{10}H_{20}O$ u. $C_{10}H_{18}$ auch aus der Pinakolinformel ableiten. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß es ein cyclisches Oxyd ist.

Dies bestätigt zusammen mit früheren Beobachtungen an Pinakonen aus Di-propyl- u. Äthylpropylketon, daß ketonartige *Pinakoline* nur aus solchen *Pinakonen* entstehen, die mindestens ein CH_3 gebunden an C-OH enthalten. Die Rk. verläuft dann, indem OH mit dem an das Nachbar-C gebundenen CH_3 Platz wechselt, genau in der Weise, wie bei den 1,2-Glykolen, aus denen durch SS. Aldehyde oder Ketone hervorgehen, indem OH mit dem an das Nachbar-C gebundenen H Platz wechselt. Bei denjenigen Pinakonen dagegen, in denen C-OH nicht an Methyl, sondern an höhere Alkyle gebunden ist, scheint ein solcher Austausch von Alkyl gegen OH nicht möglich zu sein, und an Stelle eines ketonartigen Pinakolins entsteht dann ein damit isomeres cyclisches Oxyd neben einem KW-stoff.

Experimenteller Teil. *Pinakon aus Diäthylketon*; Darst. aus 500 g Diäthylketon, gelöst in 500 g Ä., mit $1\frac{1}{4}$ Vol. (von der Ketonäthemischung) 20%ig. Pottaschslg. und Na-Stücken unter Wasserkühlung; Kp_{20} . 122°; erstarrt beim Abkühlen auf 0°; gibt mit Zinkäthyl einen Nd. $(C_2H_5)_2(C_2H_5ZnO)C \cdot C(OZnC_2H_5)(C_2H_5)_2$, der mit W. das Pinakon regeneriert; nebenbei entsteht ein *Phoron* $C_{15}H_{28}O$, angenehm harzig riechendes Öl von schwach lichtgrüner Farbe; Kp_{20} . 153–155°; mit W. nicht mischbar, sl. in A., l. in Ä., addiert Br in CS_2 ; gibt mit alkal. $KMnO_4$ Propionsäure, Essigsäure, Brenztraubensäure u. Diäthylketon. — *Oxim des Phorons*, $C_{15}H_{27}ON$; mittels $NH_2OH \cdot HCl$ und KOH dargestellt; gelbbraune Krystalle (aus Ä.), sind bei 52° geschmolzen. — Das Pinakon gibt mit verd. H_2SO_4 den KW-stoff $C_{10}H_{18}$, bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ (2O) das *Oxyd* $C_9H_{18}O$ (? IV.), mit Wasserdampf flüchtiges Öl, Kp . 180°; gibt mit $KMnO_4$ (2O) die *Säure* $C_9H_{18}O_8$, (Ba-Salz; Nadeln) u. α -*Oxydiäthylelessigsäure*; Ba-Salz; in Büscheln gestellte Prismen; ferner entsteht eine *Säure* $C_{10}H_{20}O_4$; Ag-Salz; prismatische Krystalle. — Wurde die Oxydation mit $KMnO_4$ bis zur bleibenden Färbung des $KMnO_4$ in der Wärme getrieben, so entstand asym. Diäthylacetone, *Diäthylacetylessigsäure* (erleidet durch verdünnte SS. Säurespaltung), Diäthylelessigsäure, Essigsäure und eine *Dioxyssäure* $C_{10}H_{20}O_4$ (V. oder Va.); gibt beim Erhitzen oder mit Chromsäuregemisch Diäthyl-



keton, Essigsäure und CO_2 . — Ag-Salz; Prismen, scheidet in der Hitze sofort Ag ab. — Ba-Salz; gelbliche, gummiartige M. — Das Oxyd $C_{10}H_{20}O$ gibt mit Na und A. (2 Atome H) eine *Verb.* $C_{10}H_{22}O$; harzig riechende Fl., Kp . 205°; gibt starke Jodoformrk., addiert nicht Br. — Der *KW-stoff* $C_{10}H_{18}$ gibt mit $KMnO_4$ bis zur bleibenden Färbung bei 50° die Dioxyssäure $C_{10}H_{20}O_4$, Oxydiäthylelessigsäure, Essigsäure u. Propionsäure, bei der Reduktion eine *Verb.* $C_{10}H_{20}$, terpenartig riechende Fl., Kp . 198°, addiert nicht Br. (Monatshefte f. Chemie 28. 739–66. 10/7. [25/4.*] Wien. Chem. Univ.-Lab. v. AD. LIEBEN.) BLOCH.

Julius Meyer, *Die Verseifung der Essigsäureester des Glycerins*. Die früher mitgeteilten Verss. des Vf. über die Verseifung des *Glykoldiacetats* (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 186; C. 1907. I. 1776) haben die Theorie von ABEL bestätigt (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 681; C. 1906. II. 1246), daß sich die Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung mehrwertiger Ester wie die Anzahl der noch verseifbaren Gruppen



verhalten. Zur weiteren Prüfung dieser Verhältnisse wird die Verseifung des *Glycerintriacetats* untersucht, u. zwar zum Nachweis des stufenförmigen Verlaufes zunächst die des *Monacetats*, dann die des *Diacetats* und schließlich die des *Triacetats*, alle in verd. salzsaurer Lsg. bei 25 und 18°. Aus der ersten Versuchreihe ergab sich die Geschwindigkeitskonstante k_3 der dritten Stufe, aus der zweiten mit Hilfe von k_3 nach dem früher schon benutzten Verf. die Konstante k_2 und aus der dritten unter Benutzung der Werte k_2 u. k_3 auch die Geschwindigkeitskonstante der ersten Stufe k_1 . Für 25° ergaben sich auf diese Weise die Verhältnisse $k_1 : k_2 : k_3 = 3,10 : 2,00 : 1,14$, für 18° entsprechend $3,06 : 2,00 : 1,25$, also angenähert das erwartete Verhältnis 3:2:1. Dieses Ergebnis bestätigt die Theorie von ABEL und die Annahme eines stufenweisen Zerfalles des Triacetats. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 485—94. 2/8. [16/6.] München. Lab. f. angew. Chemie der Univ.) SACKUR.

Iwan Bewad, *Über die Einwirkung des Zinkäthyls auf Nitrosylchlorid* (vgl. S. 681). Läßt man zu 175 g Zinkäthyl in absol. Ä. unter Kühlung eine ebensolche Lsg. von 64 g Nitrosylchlorid tropfen, so entsteht neben Äthylalkohol β -Diäthylhydroxylaminchlorhydrat, $(C_2H_5)_2NOH, HCl$. Hygroskopische Krystalle. F. 71—73°. Die Base ist ein farbloses, dickes Öl vom Kp. 39—41°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76 62—64. 28/6. Warschau.) POSNER.

André Kling und Paul Roy, *Einwirkung von Magnesiumamalgam auf die Aldehyde*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 696—701. 5/7. — C. 1907. II. 290.) DÜSTERBEHN.

G. Stadnikow, *Über den Reaktionsmechanismus bei der Entstehung von α -Amino- und Iminosäuren*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 439—48. 3/7. — C. 1907. I. 1184.) LUTZ.

C. Neuberg u. E. Ascher, *Notiz über Desaminocystin und Aminoäthandisulfid*. I. Verwandlung von Cystin in das Disulfid der optisch-aktiven α -Oxy- β -thiopropionsäure. 4 g Cystin (1 Mol.) werden in 2 Mol. (67 ccm n-H₂SO₄ gel., unter intensiver Kühlung 1½ Mol. Bariumnitrit (6,6 g) in wss. Lsg. langsam zugetropft, nach längerem Stehen in der Kältemischung, dann bei Zimmertemperatur erwärmt man auf dem Wasserbade, bis keine Gasentw. stattfindet, läßt erkalten, setzt zur schwach alkal. Rk. gesättigtes Barytwasser hinzu, leitet bis zur neutralen Rk. CO₂ ein, dampft ein, filtriert, fällt mit A. aus. Das ausgefallene Ba-Salz wird aus verd. A. umgefällt, wobei es sich nicht deutlich krystallinisch ausscheidet. Zus. $(C_3H_4SO_3)_2Ba$. — 0,5078 g drehen in 1 dem Rohr —1°, D. 1,0318, $[\alpha]_D^{25} = -19,08^\circ$. Die wss. Lsg. gibt Fällung mit Quecksilberchlorid (weiß), Bleiacetat (weiß, flockig, ll. in NaOH), Bleisulfacetat (in Überschub 1, daraus unvollkommen fällbar mit NH₃), Kupferacetat (nicht in der Kälte), Silbernitrat. Kein Nd. mit Cadmiumsulfat. Aus dem Ba-Salz wurde durch H₂SO₄ das freie Disulfid der β -Thio- α -oxypropionsäure gewonnen. Die wss. Lsg. zeigt $[\alpha]_D = ca. -10,6^\circ$ ($\alpha = -0,68^\circ$, $C = 2$, $c = ca. 3,21$). Durch Behandlung mit Zinn u. starker HCl läßt sich das Disulfid bei Wasserbadwärme zur entsprechenden Mercaptoverb., zur α -Oxy- β -thiopropionsäure, reduzieren. — II. Überführung von Cystin in Aminoäthandisulfid. 10 g reines Proteincystin werden in einem kleinen Kolben vorsichtig mit freier Flamme erwärmt; die entweichenden, stark nach Schwefelammonium riechenden Gase kondensieren sich zu Öltröpfen und geben starke Pyrrolrk. Das sich bildende gelbe, schwefelhaltige, zähe Öl, wird aus dem Destillationsgefäß mit h. A. herausgelöst, die alkoh. Fl. mit verd. HCl schwach angesäuert, auf dem Wasserbade eingengt. Der Rückstand mehrmals mit h. absol. A. aufgenommen, die Lsg. eingengt, der gelbliche Rückstand in wenig W. gel. und mit k. gesättigter

Pikrinsäurelsg. versetzt. Das ausgeschiedene gelbe Krystallmehl wird aus h. verd. A. umkrystallisiert. F. 197°, Zus. $(C_2H_3NS)_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Ausbeute 0,98 g. (Biochem. Ztschr. 5. 451—55. 28/8. Berlin. Chem. Abt. d. Path. Inst. d. Univ.) RONA.

C. Neuberg und E. Rosenberg, *Über die α -Naphthylisocyanatverbindungen einiger Aminosäuren.* α -Naphthylisocyanat-l-alanin, $C_{14}H_{14}O_3N_2$, 0,9 g l-Alanin in 60 ccm W. gel. mit 10 ccm n. NaOH versetzt mit 2 g α -Naphthylisocyanat geschüttelt, vom ausgefallenen Dinaphthylharnstoff abfiltriert, das Filtrat mit HCl angesäuert, die ausgeschiedene Naphthylhydantoinsäure aus h. verd. A. umkrystallisiert. Ausbeute 87,4%; weiße Nadeln, F. 202° (unter Aufschäumen). — α -Naphthylisocyanat-d-isoleucin, $C_{17}H_{20}O_3N_2$, entsteht in der gleichen Weise aus 0,36 g aktivem Isoleucin, 5 ccm n. NaOH, 60 ccm W. und 0,8 g α -Naphthylisocyanat. Ausbeute 83%, weiße Nadeln, F. 178° unter Aufschäumen; Erweichen bei 176°. — α -Naphthylisocyanat-l-asparaginsäure, $C_{16}H_{14}O_3N_2$, dargestellt wie oben aus 1,33 g l-Asparaginsäure, 20 ccm n. NaOH, 2 g α -Naphthylisocyanat u. 60 ccm W. Scheidet sich zunächst gallertig ab; aus verd. A. umkrystallisiert undeutliche Nadelchen, erweichen bei 96°, schm. bei 115° unter Schäumen. Ausbeute fast quantitativ. — α -Naphthylisocyanat-l-asparagin, $C_{16}H_{15}O_4N_2$, entsteht wie oben aus 1,32 g Asparagin, 60 ccm W., 10 ccm n. NaOH, 4 g Naphthylcyanat. Aus verd. A. weiße Nadeln, F. 199°; Ausbeute 83%. — α -Naphthylisocyanat-d-phenylalanin, $C_{20}H_{18}N_2O_2$, aus 1,65 g d-Phenylalanin, 10 ccm n. NaOH, 60 ccm W., 2 g Naphthylcyanat. Farblose Nadeln, F. 155°, erweichen bei 150°. — α -Naphthylisocyanattryptophan, $C_{23}H_{19}O_3N_2$. Nur die Aminogruppe der Seitenkette reagiert mit dem Isocyanat. Die Verb. entsteht aus 2 g Tryptophan, 10 ccm n. NaOH, 50 ccm W., 2 g Naphthylcyanat. Aus h. A. mikrokristallinische Nadelchen, F. 159—160°; werden bei 148° dunkel. Die Verb. gibt noch die HOPKINSSche Rk., aber nicht mehr mit Bromwasser; letzteres erzeugt in nur verd. essigsaurer Lsg. der Substanz eine weißlichgelbe, amorphe Fällung. — α -Naphthylisocyanat-d,l-serin, $C_{14}H_{14}O_4N_2$, entsteht aus 0,52 g Serin, 5 ccm n. NaOH, 1 g Naphthylcyanat in 60 ccm W. Aus verd. A. Nadeln, F. 192°. Ausbeute 88,9%. — α -Naphthylisocyanat- δ -aminovaleriansäure, $C_{16}H_{18}O_3N_2$, entsteht aus 1,5 g salzsaurer δ -Aminovaleriansäure, 20 ccm n. NaOH, 60 ccm W., 2 g Naphthyl-i-cyanat. Das Rohprod. (schwach rosa gefärbt) in h. NH_3 gel. durch verd. Essigsäure als mkr. Nadelchen gefällt. F. 195—196°. Ausbeute ca. 88% der Theorie. — α -Naphthylisocyanat-d,l-leucylglycin, $C_{16}H_{23}O_4N_2$, entsteht aus 1,6 g Leucylglycin, 60 ccm W., 11 ccm n. NaOH, 2 g Naphthylisocyanat. Voluminöser Nd. aus h. A. weiße Nadeln, F. 186°, Ausbeute 80,5%. — Die α -Naphthylcyanatderivate bilden Salze, namentlich Cu- u. Ag-Salze. Zwecks Darst. wird die Verb. in h. NH_3 gel., der Überschuß weggekocht und mit Kupferacetat, bezw. Silbernitratlsg. gefällt. — Die Aminosäuren können aus der Isocyanatverb. durch Erhitzen mit Barytwasser regeneriert werden. — Die Naphthylisocyanatmethode ist mit Vorteil in den Fällen anzuwenden, in denen nur eine Aminosäure zu erwarten ist. (Biochem. Ztschr. 5. 456—60. 28/8. Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)

RONA.

A. D. Donk, *Über einige Mercurisalze organischer Säuren.* Das durch Auflösen von HgO in einer wss. Lsg. von Glykolsäure zu gewinnende Hg -Glykolat, $Hg \cdot C_2H_3O_3$, ist eine weiße Krystallmasse u. vereinigt sich mit $HgCl_2$ in wss. Lsg. zu dem von SCHREIBER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 13. 458) aus Chloressigsäure u. HgO bereiteten Doppelsalz $HgC_2H_3O_3 + HgCl_2$. — Das Hg -Salz der Diglykolsäure, $Hg \cdot C_4H_5O_6$, liefert mit $HgCl_2$ kein Doppelsalz, sondern krystallisiert aus einer h. $HgCl_2$ -Lsg. in mkr. Nadeln unverändert wieder aus. — Das Hg -Salz der Essigsäure gibt mit $HgCl_2$ ein Doppelsalz von der Zus. $Hg(C_2H_3O_2)_2 + HgCl_2$. — Das Mercurisalz der Propionsäure verhält sich ebenso u. liefert ein Doppelsalz von der Zus. $Hg(C_2H_5O_2)_2$

+ HgCl₂, Nadeln, F. 87—94°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 214—17. August. Leiden. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

A. D. Donk, *Über die Nitrierung des Glycinanhydrids*. Beim Auflösen von *Glycinanhydrid*, CO·NH·CH₂·CO·NH·CH₂, in der fünffachen Gewichtsmenge konz. HNO₃ bildet sich das Mononitrat genannter Verb., C₄H₈O₂N₂·HNO₃, farblose Prismen, die sich bei 175° braun färben und bei ca. 235° unter Gasentw. schm., wl. in A., Ä, ll. in W., Eg. Unterwirft man das fein pulverisierte Nitrat einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur der Einw. von Essigsäureanhydrid, so entsteht *Mononitroglycinanhydrid*, CO·NH·CH₂·CO·N(NO₂)·CH₂, farblose Prismen oder Nadeln aus h. CH₃OH, F. 165° unter Zers., wl. in A., Ä. Mit methylalkoh. KOH behandelt, geht letztgenannte Verb. über in *Nitraminoacetylaminoessigsäure*, HO₂C·CH₂·NH·CO·CH₂·NH·NO₂, farblose Krystalle, F. 153° unter Gasentw. — *Glycylglycin*, HO₂C·CH₂·NH·CO·CH₂·NH₂, ergibt beim Auflösen in konz. HNO₃ gleichfalls ein Nitrat, C₄H₈O₃N₂·HNO₃, Nadeln aus CH₃OH, wl. in A., Ä, l. in W. u. h. CH₃OH. Aus diesem Nitrat konnte durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid kein einheitlicher Körper erhalten werden. (Rev. trav. chim. Pays-Bas 26. 207—13. August. Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

N. Demjanow und M. Dojarenko, *Beiträge zur Aufklärung der Frage über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pentamethylendiamin*. Einer der Vff. (vgl. N. DEMJANOW: Über die Einwirkung der salpetrigen Säure etc., Moskau 1895), sowie andere Forscher fanden, daß bei der Einw. der salpetrigen S. auf *Pentamethylendiamin* Reaktionsprodd. mit 5 Atomen Kohlenstoff entstehen. Dem entgegen behaupten HAWORTH und PERKIN (Journ. Chem. Soc. 65. 95; C. 1894. I. 374), daß neben den genannten Prodd. auch solche mit vier Atomen Kohlenstoff in vorwiegender Menge bei dieser Rk. gebildet werden. Die von den Vff. angestellte Wiederholung der Verss. hat folgende Resultate ergeben: Die Zers. des salpetrigsauren Pentamethylens und die Trennung der gebildeten Prodd. wurde, wie früher beschrieben, ausgeführt; es entstanden aus 117 g Pentamethylendiaminchlorhydrat 10 g Bromide, 23 g Alkohole u. 23 g Glykole. — Es konnten zwei krystallinische Bromide, C₅H₉Br₂, dargestellt werden, von denen das eine vom F. 86—87°, Parallelverss. zufolge, das *Tetrabromid des Divinylmethans* ist, das andere vom F. 112,5 bis 113° das *Tetrabromid des Piperylens* zu sein scheint. — Die flüchtigen Prodd. der Fraktionen vom Kp. 112—135° bilden ein Gemisch isomerer Alkohole. Die Oxydation mittels KMnO₄ weist darauf hin, daß die Hauptfraktion der Alkohole (Kp. 132—136°) die *Verb.* CH₂:CH·CH₂·CH₂·CH₂OH enthält, neben ihrem Isomeren CH₂:CH:CH·CH₂·CH₂OH. Der Alkohol CH₂:CH₂·CH:CH·CH₂OH konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. — Die höher sd. Prodd. sind Glykole mit 5 Kohlenstoffatomen, u. zwar entsteht in großer M. der *Glykol* CH₂(OH)·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂OH, wie besondere Rkk. dartaten, der *Glykol* CH₂·CH(OH)·CH₂·CH₂·CH₂OH hingegen nur in geringer. Glykole mit 4 Kohlenstoffatomen werden nicht gebildet.

Aus der Arbeit wird von den Vff. gefolgert, daß bei der Einw. von salpetriger S. auf Pentamethylendiamin nur Prodd. mit 5 Kohlenstoffatomen entstehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2589—94. 30/6.) LUTZ.

N. Demjanow und M. Dojarenko, *Über zwei neue Darstellungsmethoden des Tetramethylenalkohols (Cyclobutanol)*. 1. Man kann Cyclobutanol leicht nach der Methode von SIMONINI durch Einw. von Jod auf *tetramethylen-carbonsaures Silber* darstellen, indem man das Reaktionsgemisch mit gepulvertem Glas zusammen-

mischt und auf 90—95° erwärmt. Bei der Dest. im luftverdünnten Raum erhält man *Tetramethylencarbonsäure* und den *Ester der Tetramethylencarbonsäure mit Tetramethylalkohol*. Die Ausbeute des letzteren beträgt 45% der Theorie; K_{P750} . 198,5—199°. Durch Verseifen des Esters mit 25%iger Kalilauge erhält man den *Tetramethylenalkohol* vom K_{P783} . 123°. Seine Konstitution wurde dadurch bewiesen, daß man ihn mit HNO_3 (D. 1,36) oxydierte und Bernsteinsäure erhielt.

2. Auch nach einer anderen Methode ist der Tetramethylenalkohol aus der entsprechenden Säure zu erhalten. Man unterwirft tetramethylencarbonsaures Kalium der Elektrolyse. Es resultieren der Tetramethylenalkohol und sein Tetramethylencarbonsäureester. Durch Einw. von Phenylisocyanat auf den Alkohol entsteht das entsprechende *Phenylurethan*, $C_6H_7 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, vom F. 110—111°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2594—97. 30/6.) LUTZ.

H. Rivier, *Über die Phenylchlorthiolcarbonate*. (Forts. von Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 837; C. 1906. II. 1760.) Zur Darst. des *Chlorthiolphenylcarbonats*, $ClCOSC_6H_5$, versetzt man eine Lsg. von 2 Mol. $COCl_2$ in Toluol allmählich mit 1 Mol. Thiophenolblei oder trägt in ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Thiophenol und $COCl_2$, gel. in Toluol, tropfenweise unter Rühren und Kühlen 1 Mol. 5—10%ig. Natronlauge ein. Farblose, ölige Fl. von stechendem Geruch, K_{P13} . 104°, K_{P22} . 150°, K_{P74} . 225—227° unter teilweiser Zers., D^{15}_4 . 1,285, unl. in W., l. in den organischen Lösungsmitteln. — In alkoh. Lsg. zers. sich das Chlorthiolphenylcarbonat in HCl und *Phenylthioläthylcarbonat*, $C_6H_5SCOOC_2H_5$, farblose Fl. von äth., nicht mercaptanartigem Geruch, K_{P740} . 252—253° ohne merkliche Zers., K_{P16} . 130°, K_{P20} . 135°, D^{15}_4 . 1,139, erstarrt in einer Kältemischung zu farblosen Nadeln vom F. +6°. Entgegen den Angaben von OTTO u. RÖSING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1228) entsteht das Phenylthioläthylcarbonat ganz glatt bei der Einw. von überschüssigem Chloräthylcarbonat auf Thiophenolblei in Ggw. von etwas Bzl. bei Wasserbadtemperatur, noch einfacher jedoch durch tropfenweisen Zusatz von 1 Mol. verd. Natronlauge zu einem äquimolekularen Gemisch von Chloräthylcarbonat und Thiophenol. — *Monothiolphenylcarbonat*, $C_6H_5SCOOC_6H_5$, aus äquimolekularen Mengen von Chlorthiolphenylcarbonat und Phenolnatrium in wss. Lsg., farblose Nadeln aus A., F. 56°. — *Dithiolphenylcarbonat*, $CO(SC_6H_5)_2$, aus Chlorthiolphenylcarbonat in Benzollsg. und Thiophenolblei oder durch Schütteln eines äquimolekularen Gemisches von Chlorthiolphenylcarbonat und Thiophenol mit 1 Mol. wss. Natronlauge, farblose Krystalle aus A., F. 41°, ll. in A. — *Thiolphenylcarbammat*, $NH_2COSC_6H_5$, durch tropfenweisen Zusatz von 2 Mol. alkoh. NH_3 zu einer äth. Lsg. von 1 Mol. Chlorthiolphenylcarbonat unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung, farblose Nadeln aus Bzl., F. 91—92°, ll. in A., Ä. und h. Bzl., wl. in k. Bzl., wird durch sd. W. teilweise, durch Alkalilaugen in der Kälte völlig in NH_3 , CO_2 und Thiophenol zers. Durch längere Einw. von sd. A. oder alkoh. NH_3 wird die gleiche Zers. hervorgerufen, wobei sich aus dem Thiophenol und dem noch unzers. Thiolcarbammat gleichzeitig Dithiolphenylcarbonat bildet. — *Phenylthiolphenylcarbammat*, $C_6H_5NHCOSC_6H_5$, aus Chlorthiolphenylcarbonat und Anilin in alkoh. Lsg., farblose Nadeln aus A., F. 122—122,5°, wird beim Erhitzen in Phenylisocyanat und Thiophenol, durch sd. A. langsam, durch wss. Alkalilaugen sofort in Anilin, CO_2 und Thiophenol zerlegt. Das Phenylthiolphenylcarbammat von SNAPE, F. 125°, enthält etwas Carbanilid. — *Methylphenylthiolphenylcarbammat*, $(C_6H_5)(CH_3)NCOSC_6H_5$, aus Methylanilin u. Chlorthiolphenylcarbonat, klinorhombische Prismen, F. 66—66,5°, l. in A., beständig gegen sd. A., verd. Alkalien und SS. — *Äthylphenylthiolphenylcarbammat*, $(C_6H_5)(C_2H_5)NCOSC_6H_5$, Plättchen, F. 96,5—97°, l. in A., gleicht der vorhergehenden Verb.

Chlordithiolphenylcarbonat, $ClCS_2C_6H_5$, durch allmählichen Zusatz von 1 Mol.

5–10%, ig. wss. Natronlauge zu einem äquimolekularen Gemisch von CSCl_2 und Thiophenol, gel. in Chlf., orangefarbenes Öl von stechendem Geruch, erstarrt bei -18° noch nicht, $K_{p_{15}}$ 135° , sd. unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zers., D^{15} 1,331. Als Nebenprod. entsteht etwas Trithiophenylcarbonat. — In alkoh. Lsg. zers. sich das Chlordithiophenylcarbonat, in der Kälte langsam, in der Hitze rasch in HCl u. Äthyläanthrogensäurephenylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{C}_6\text{H}_5$, hellgelbe Fl. von charakteristischem Geruch, $K_{p_{15}}$ 155° , $K_{p_{25}}$ 171° , zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck, erstarrt bei -18° noch nicht, D^{15} 1,168. — *Thionthiophenylcarbonat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCS}_2\text{C}_6\text{H}_5$, aus Chlordithiophenylcarbonat und Phenolnatrium in alkoh. Lsg., gelbe Prismen, F 51° . — *Trithiophenylcarbonat*, $\text{CS}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, aus äquimolekularen Mengen von Thiophenolnatrium, gel. in W ., und Chlordithiophenylcarbonat, oder aus 2 Mol. Chlordithiophenylcarbonat, gel. in Bzl ., und 1 Mol. Thiophenolblei, dunkelgelbe Blättchen aus A ., F $95,5$ – $95,7^\circ$, l. in A . u. Ä . — Das Dithiophenylcarbonat ließ sich nicht darstellen; aus Chlordithiophenylcarbonat, gel. in Ä ., u. alkoh. NH_3 , entstand stets Rhodanmonium und Trithiophenylcarbonat neben etwas Thiophenol. — *Phenyl-dithiophenylcarbonat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCS}_2\text{C}_6\text{H}_5$, aus 1 Mol. Chlordithiophenylcarbonat und 2 Mol. Anilin in alkoh. Lsg. oder aus Phenylsenföhl und Thiophenol in Ggw. von etwas A ., farblose Krystalle aus A ., F 104 – 106° unter teilweiser Zers. in Phenylsenföhl und Thiophenol, l. in sd. A . mit gelber Farbe u. beginnender Zers., krystallisiert aus dieser Lsg. in gelblichen Krystallen wieder aus. — *Methylphenyl-dithiophenylcarbonat*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{NCS}_2\text{C}_6\text{H}_5$, aus Methylanilin u. Chlordithiophenylcarbonat, farblose, am Licht sich gelb färbende Krystalle, F $99,5^\circ$, l. in A ., beständig gegen sd. A ., verd. Alkalien und SS . — *Äthylphenyl-dithiophenylcarbonat*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NCS}_2\text{C}_6\text{H}_5$, farblose, am Licht sich gelb färbende Nadeln, F $127,8^\circ$, gleicht im übrigen der vorhergehenden Verb. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 733–40. 5/7. Neuchâtel. Lab. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

F. Taboury, *Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid auf Thiophenol und Phenyl-disulfid*. Läßt man 10 g Thiophenol langsam in eine auf 0° abgekühlte Lsg. von 1 g Al in 100 g Brom eintropfen, so erhält man 30 g eines in Chlf. ll. Prod. von der Zus. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_3\text{S}$, welches aus diesem Lösungsmittel in weißen Nadeln vom F 178 – 180° krystallisiert. Da dieser Körper in Alkali unl. ist und gleichfalls bei der Bromierung von Phenyl-disulfid entsteht, so dürfte er der Formel: $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_3$ entsprechen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 741–42. 5/7. Poitiers. Chem. Lab. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

C. Loring Jackson u. R. D. Mc Laurin, *Einige Derivate des Tetrachlor-o-benzochinons*. Bei der Einw. von Methylalkohol auf Tetrabrom-o-benzochinon bei gewöhnlicher Temperatur haben JACKSON und PORTER, Amer. Chem. Journ. 31. 95; C. 1904. I. 801) zwei Verbindungen erhalten, das Additionsprodukt $(\text{C}_6\text{Br}_4\text{O}_3)\text{CH}_3\text{OH}$ und den α -Körper $\text{C}_6\text{Br}_4\text{OOCH}_2\text{OHOOC}_6\text{Br}_4$, der als Octobrom-o-chino-1-methoxy-1'-oxy-1-monoxyd (vergl. Amer. Chem. Journ. 37. 87; C. 1907. I. 807) aufzufassen ist. Durch verschiedene Reagenzien wird die α -Verbindung in eine isomere β -Verbindung, das Octobrom-o-chino-1-methoxy-1'-oxy-1,2,2-trioxyd, umgewandelt, die niemals direkt erhalten wurde. Wesentlich verschieden vom Tetrabromderivat ist das Verhalten des Tetrachlor-o-benzochinons gegen kalten Methylalkohol. Als Reaktionsprodukte konnten sechs verschiedene Verbindungen isoliert werden, und zwar: 1. die β -Verbindung Octochlor-o-chino-1-methoxy-1'-oxy-1,2,2-trioxyd, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{HO})\text{C}_6\text{Cl}_4$, 2. 3,5,6-Trichlor-4-methoxy-o-benzochinonmonomethylhemiacetal, $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{OCH}_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{OH})$, 3. 3,5,6-Trichlor-2-oxy-p-chinon, $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{OHO}_2$, 4. Chloranilsäure, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{O}_3$, 5. Hexachlor-o-chinomonomethylhemiacetalbrenzkat-

chinäther, $C_6Cl_4O_2 \cdot C_6Cl_2O(OCH_3OH)$ u. 6. *Hexachlor-o-chinodimethylhemiacetalbrenzkatechinäther*, $C_6Cl_4O_2 \cdot C_6Cl_2(OCH_3OH)_2$. Bei dem ersten Vers. erhielten Vff. eine Verb., welche die der β -Verb. entsprechende α -Verb., $(C_6Cl_4O_2)_2CH_3OH$, zu sein schien. Doch konnte diese Verb. bei zahlreichen späteren Verss. nicht wieder isoliert werden. Das verschiedenartigen Verhalten des Tetrabrom- u. des Tetrachlor-o-chinons ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß beim Tetrabromchinon die Einw. auf die O-Atome beschränkt bleibt, während bei der Chlorverb. auch das Halogen an der Rk. teilnimmt. Dieser leichtere Ersatz des Chlors ist auffallend, weil bei den substituierten Dianilino-p-chinonanilen (vgl. Amer. Chem. Journ. 37. 10) gerade umgekehrt Brom bedeutend leichter ersetzt wird, als Chlor. Durch weitere Verss. soll festgestellt werden, ob dieser Unterschied durch die Ggw. der Anilinogruppen oder durch den Umstand veranlaßt wird, daß die letzteren Verb. nicht Derivate des o-, sondern Derivate des p-Chinons sind.

Experimentelles. *Octochlor-o-chino-1-methoxy-1'-oxy-1,2,2-trioxyd* (β -Methylalkoholadditionsprod.), $(C_6Cl_4O_2)_2CH_3OH$, entsteht, wenn je 1 g Tetrachlor-o-chinon mit 1—2 ccm Methylalkohol 6—7 Tage lang in verschlossener Flasche stehen gelassen wird. Weiße, rhombische Platten (aus Bzl.), F. 157° ohne Zers., ll. in Bzl., wl. in Ä., Chlf., Essigester, Lg., swl. in Methylalkohol. Wird durch Mineralsäuren und wss. KOH nicht verändert. Daß die Verb. der β -Reihe angehört, ergibt sich daraus, daß sie in weißen, rhombischen, beim Schmelzen sich nicht rötenden Platten kristallisiert, und daß sie sehr beständig ist. — Wird 1 g des Tetrachlor-o-chinons in 8—12 ccm Methylalkohol gelöst u. 6—8 Tage lang in der Kälte stehen gelassen, so ist *3,5,6-Trichlor-4-methoxy-o-benzochinonmonohemiacetal*, $C_6Cl_3OCH_3OCH_2OH$, das Hauptprod. der Rk. Dicke, cremefarbige, rhombische Platten (aus Bzl.), F. 138 bis 140°, die Schmelze ist farblos, bräunt sich aber schnell u. wird nach 5 Minuten langem Erhitzen rot. Ll. in Äthyl- oder Methylalkohol, Ä., Essigester, Aceton Chlf., Bzl., wl. in Lg. u. h. W. Die wss. Lsg. ist purpurrot gefärbt. Konz. HNO_3 und konz. H_2SO_4 lösen mit glänzend roter Farbe. Beim Erwärmen mit konz. HCl oder mit $POCl_3$ wird Trichloroxy-p-chinon gebildet. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht *3,5,6-Trichlor-4-methoxy-o-chinonmonoacetmethylacetal*, $C_6Cl_3(OCH_3)O(OCH_2OC_2H_5O)$. Weiße Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 149—150°, ll. in Aceton, Essigester, Bzl., l. in h. Ä., wl. in h. A., leichter l. in h. Methylalkohol, unl. in W. Konz. HCl oder HNO_3 scheinen nicht einzuwirken, konz. H_2SO_4 gibt rote, NaOH orangefarbige Lsg., aus der sich beim Abkühlen orangefarbige Nadeln ausscheiden. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin wird das *Hydrazon*, $C_6Cl_3OCH_3(OCH_2OC_2H_5O)N_2HC_6H_5$, gebildet. Silbergraue Nadeln, F. 235°. Löst sich in A. oder Bzl. unter B. einer roten Lsg., aus der sich eine rote Substanz ausscheidet. Ist in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte wl. und wird beim Erwärmen zers. SS. und Alkalien l. unter Zers.

3,5,6-Trichlor-2-oxy-p-chinon, $C_6Cl_3(OH)O_2$, wird am besten aus dem o-Hemiacetal durch Erhitzen mit HCl dargestellt. Kann auch aus den Mutterlaugen der β -Additionsprod. isoliert werden, läßt sich aber dann nur schwierig reinigen. Hexagonale, orangefarbige, stark glänzende Platten (aus Bzl. + Chlf.), F. 198°, ll. in Ä., Essigester, Chlf., Bzl., wl. in Lg., h. HCl löst ohne, HNO_3 und H_2SO_4 unter Zers. Ist identisch mit der von ZINCKE u. SCHAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 556; C. 1904. I. 678) beschriebenen Verb. vom F. 194°. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht das *Acetylderivat*, $C_6Cl_3(OC_2H_5O)_2$. Rautenförmige, messinggelbe Platten (aus Bzl. + Chlf.), F. 127°, ll. in Ä., Chlf., Toluol, weniger l. in A., Bzl., wl. in Lg., W. Die wss. Lsg. hat die charakteristische Purpurfarbe aller Glieder dieser Reihe. Durch SO_2 wird es zu *3,5,6-Trichlor-2-acetoxy-1,4-dioxybenzol*, $C_6Cl_3OC_2H_5O(OH)_2$, reduziert. Weiße Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 155°, ll. in A., Ä., Chlf., l. in Bzl., wl. in Lg. Wird durch konz. HCl nicht verändert, HNO_3 u. H_2SO_4 lösen unter Zers., NaOH

gibt dunkelgrüne Lsg. Zur weiteren Identifizierung wurde Trichloroxy-p-chinon durch SO_2 zum *Trichloroxyhydrochinon*, $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OH})_2$ (F. 162°, nach ZINCKE u. SCHAUM, l. c., F. 160°) reduziert und aus diesem das *Triacetat*, $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_3$, F. 171°, dargestellt. — *Chloranilsäure* ist eines der Prodd., die entstehen, wenn 1 g Trichloroxy-p-chinon mit 1 ccm Methylalkohol 3 Monate lang in der Kälte stehen bleibt. Sie hinterbleibt als unl. Rückstand, wenn die Mutterlaugen von der β -Verb. zur Trockne verdampft und mit einem Gemisch aus Bzl. und Chlf. extrahiert werden. (Betreffs der Identifizierung vgl. Amer. Chem. Journ. 37. 98; C. 1907. I. 808). — Bleibt 1 g des o-Chinons mit 8 ccm Methylalkohol 6—8 Tage lang stehen, so wird zuerst Trichlormethoxy-o-chinonmonoheiacetal gebildet, nach weiteren 6—8 Tagen kristallisiert aber *Hexachlor-o-chinomethylmonoheiacetalbrenzcatechinäther*, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{OH})$, aus. Lang zugespitzte, zart gelbe Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 198° unter Rotfärbung, l. in A., ll. in Ä., Aceton, Bzl. Konz. HCl wirkt nicht ein, bei der Einw. rauchender HNO_3 oder konz. H_2SO_4 wird der rote Hexachloräther, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$, gebildet. Der Cl-Gehalt des Heiacetalbrenzcatechinäthers stimmt mit dem des ebenfalls bei 198° schm. Trichloroxy-p-chinons (siehe oben) überein. Daß beide Verbb. verschieden sind, ergibt sich aus der Verschiedenheit des C-Gehaltes und der Verschiedenheit der sonstigen Eigenschaften und wurde auch durch Mol.-Gewichtsbestst. sichergestellt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht die *Acetylverb.* $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})$, blumenkohlartige Krystalle, die im Innern tiefgelb gefärbt sind und nach außen zu allmählich in Silberweiß übergehen (aus Bzl. + Lg.), F. 215°, die Schmelze ist hellbraun gefärbt, l. in A., Ä., Bzl., weniger l. in Lg. Wird durch konz. HNO_3 scheinbar nicht beeinflusst, konz. H_2SO_4 gibt roten Hexachloräther. Alkalien lösen die Verb. allmählich. Zum Vergleich wurde *Hexachlordiacetylbrenzcatechinäther*, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, dadurch dargestellt, daß roter Hexachloräther, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$, durch Zn u. Eg. zum Dioxyäther (F. 290°) reduziert und dieser mit Essigsäureanhydrid behandelt wurde. Kugelige MM. glänzend weißer Blättchen (aus Bzl. + Lg.), F. 282° (Schmelze ist farblos), ll. in Chlf., Bzl., wl. in A., Ä., Essigester, Lg., Alkalien wirken nicht ein. Entsteht auch bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf den nicht reduzierenden Hexachloräther. *Hexachlorochinodimethylheiacetalbrenzcatechinäther*, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OCH}_2\text{OH})_2$, kann direkt aus den Prodd. der Einw. von k. Methylalkohol auf Tetrachloroxy-p-chinon isoliert werden. Leichter wird die Verb. erhalten, wenn man den roten, sirupösen Rückstand der Mutterlaugen der β -Verb. in methylalkoh. Lsg. mit etwas HCl 4 bis 5 Tage lang stehen läßt. Entsteht auch aus dem Monoheiacetalbrenzcatechinäther bei mehrmonatlichem Stehen in etwas HCl enthaltendem Methylalkohol. Rautenförmige, weiße Platten (aus Bzl., Chlf. oder Aceton), F. 218°, die hellbraune Schmelze wird beim Erhitzen auf höhere Temperatur rot, l. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Bei 2-stdg. Erwärmen mit konz. HCl geht ein Teil in Lsg., die Hauptmenge aber wird in den schokoladenbraunen Hexachlordioxybrenzcatechinäther, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2$, umgewandelt. Bei längerer Einw. von NaOH entsteht chloranilsaures Na. Durch warme, konz. H_2SO_4 und warmes POCl_3 wird es in Hexachloroxy-p-chinobrenzcatechinäther (F. 298—300°) umgewandelt.

Umwandlung von Trichloroxy-p-chinon in o-Chinonderivate. Bei 3 Verss. wurde die Beobachtung gemacht, daß orangefarbige Platten, die der Farbe u. der Krystallform nach Trichloroxy-p-chinon zu sein schienen, bei längerem Stehen in die weißen Platten der β -Verb. übergingen. Es wurde deshalb ein Vers. mit reiner p-Verb. ausgeführt. Nach 6-monatlichem Stehen der mit etwas konz. HCl versetzten methylalkoh. Lsg. hatte sich aus derselben der in rautenförmigen weißen Platten kristallisierende *Hexachlor-o-chinomethylheiacetalbrenzcatechinäther* (F. 218°) ausgeschieden. Es ist sehr auffallend, daß bei dieser Rk. nicht nur ein p-Chinon in ein o-Chinonderivat umgewandelt wird, sondern, daß auch am Benzolring be-

findliches OH bei der Einw. k. HCl durch Cl ersetzt wird. Vff. halten es deshalb für erforderlich, diese Rk. weiter zu untersuchen.

Wirkt Äthylalkohol auf Tetrachlor-o-chinon in der Kälte ein, so werden 4 Prodd. gebildet: 3,5,6-Trichlor-2-oxy-p-chinon, Chloranilsäure, ein in weißen Platten krystallisierendes Prod. (F. 115°, dessen Formel noch nicht festgestellt werden konnte) und als Hauptprod. eine Verb. $C_{28}H_{12}O_{10}Cl_{13}$. Letztere bildet citronengelbe, rautenförmige Platten, die bei 210° unter Rotfärbung schmelzen, ll. in Aceton, Essigester, Bzl., zl. in Ä., Chlf., wl. in A., Lg., unl. in W. Konz. HCl u. HNO_3 wirken nicht merkbar ein, durch konz. H_2SO_4 wird nahezu quantitativ der rote Hexachloräther, $C_6Cl_4O_2 \cdot C_6Cl_2O_2$, gebildet. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht die *Acetylverbindung*, $C_{13}H_{10}O_{10}Cl_{13}(C_2H_3O)_2$, flache Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 195°, ll. in Ä., Chl., Bzl., wl. in A., swl. in Lg. Beim Erwärmen mit H_2SO_4 oder mit $POCl_3$ wird der rote Äther $C_6Cl_4O_2 \cdot C_6Cl_2O_2$ gebildet, beim Erwärmen mit Alkali entstehen die entsprechenden chloranilsauren Salze. Bei der Reduktion mit Zn u. Eg. wurde eine in seidenglänzenden Nadeln krystallisierende Verb., F. 247°, erhalten.

Bei der Einw. von n-Propylalkohol u. von i-Amylalkohol auf Tetrachlor-o-chinon entstehen Chloranilsäure u. Trichloroxy-p-chinon. i-Propylalkohol gab Chloranilsäure und ein nicht identifiziertes braunes Prod., während mit tertiärem Butylalkohol ein der β -Reihe angehörendes Prod., das *Octochlor-o-chino-1-tertiärbutyloxy-1'-oxy-1,2,2-trioxyd*, $(C_6Cl_4O_2)_2[(CH_3)_3COH]$, erhalten wurde. Weiße, rhombische Platten (aus Bzl. + Chlf.), F. 250° unter Dunkelfärbung, ll. in Ä., Aceton, l. in A., Bzl., Chlf., unl. in Lg., l. in NaOH und NH_3 , konz. HCl wirkt nicht ein, konz. HNO_3 gibt hellbraune, konz. H_2SO_4 dunkelbraune Lsg.

Mit Benzylalkohol gibt das o-Chinon eine Verb. $C_6Cl_4O_2 \cdot C_6Cl_3(OH)_2(?)$. Citronengelbe, quadratische Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 215° unter Rotfärbung, wenn das Schmelzröhrchen in das erhitzte Bad eingeführt wird. Erhitzt man das Röhrchen allmählich im Bade, so beginnt die Subst. bei 170° sich zu röten u. schm. erst bei 280°, ein Verhalten, das dadurch veranlaßt wird, daß bei 170° sich der Hexachloräther zu bilden beginnt. Ll. in A., Chlf., Bzl., wl. in Lg. Beim Kochen mit W., mit sehr verd. NH_3 u. mit Essigsäureanhydrid wird Hexachloräther gebildet. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht außerdem ein gelbes Prod., F. 195°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. Wird das Benzylalkoholprod. mit Zn und Eg. reduziert, so wird der braune Hexachlordioxybrenzcatechinäther gebildet, während bei der Reduktion mit SO_2 *Tetrachlorbrenzcatechin*, $C_6H_2O_3Cl_4 \cdot H_2O$ (F. 194—195°) entsteht.

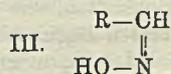
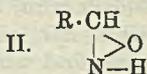
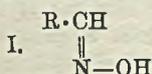
Wird Tetrachlor-o-benzochinon mit gewöhnlichem Toluol bei Zimmertemperaturen gelassen, so entstehen 4 Prodd.: 1. *Krystalltoluol enthaltendes Tetrachlor-o-chinon*, $C_6Cl_4O_2 \cdot C_7H_8$ (lange, rote, an der Luft schnell verwitternde Nadeln), 2. das α -Wasseradditionsprod., *Octochlor-o-chino-1,1'-dioxy-1-monooxyd*, $(C_6Cl_4O_2)_2 \cdot H_2O$, Krusten weißer Nadeln, aus Bzl., F. 172° unter Rotfärbung, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg., wird durch konz. SS. nicht verändert, von NaOH gelöst), 3. eine *Verbindung* $C_{24}HO_8Cl_{13}$ (Rosetten gelber, an der Luft allmählich sich rötender Nadeln, aus Bzl. + Lg., F. 290° unter Rotfärbung, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg., wird durch konz. Mineralsäuren nicht verändert, von NaOH oder NH_3 mit purpurroter Farbe gelöst, beim Erhitzen mit W. in den roten Hexachloräther umgewandelt), 4. ein in rehfärbigen Nadeln krystallisierendes *Prod.* (F. 182—183°, l. in W., wird durch $FeCl_3$ dunkelgrün gefärbt und ist wahrscheinlich ein substituiertes Brenzcatechin). Wird absolut trocknes Toluol mit Tetrachlor-o-chinon stehen gelassen, so findet keine Einw. statt. Beim Erhitzen mit Toluol auf dem Wasserbade entsteht ein *gelbes Prod.*, $C_{12}H_2O_4Cl_6$, F. 215°, das mit der aus dem o-Chinon u. Benzylalkohol erhaltenen Verb. identisch ist. Um Aufklärung über dieses gelbe Prod. zu erhalten, wurde auch das *Verhalten von Tetrabrom-o-chinon beim Erhitzen mit Toluol* geprüft. Es

entsteht *Heptabrom-o-chinobrenzcatechinäther* (vgl. JACKSON u. RUSSE, Amer. Chem. Journ. 35. 165; C. 1906. I. 1009). Dies scheint die beste Methode zur Darst. dieser Verb. zu sein.

Wird Tetrachlor-o-chinon mit Essigsäure mehrere Male zur Trockne verdampft, so entsteht fast nur der rote Hexachloräther. Nach achtmonatlichem Stehen von 10 g o-Chinon mit 50 ccm Eg. in der Kälte war ein Additionsprod., das *Octochlor-o-chino-1-acetoxy-1'-oxy-1-monoxyd*, $(C_6O_2Cl_4)_2CH_3CO_2H$, entstanden. Weiße Nadeln (aus Eg.), F. 250—252° unter Rotfärbung, zl. in Ä., Aceton, Eg., l. in A., Chlf., Bzl., wl. in Lg. Wird durch konz. Mineralsäuren nicht verändert, durch NaOH gelöst.

Beim Erhitzen von Tetrachlor-o-chinon mit W. entsteht der rote *Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther* (F. 298—300°). Werden 2 g dieses Äthers 7 Tage lang mit 15 ccm Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so wird *Hexachlor-o-chinomonohemiacetalbrenzcatechinäther* (F. 198°) gebildet. Nach dreimonatlichem Stehen unter analogen Bedingungen konnten außerdem noch *Hexachlor-o-chinodimethylhemiacetalbrenzcatechinäther* (F. 218°), *Chloranilsäure* und rehfärbige, nicht identifizierte Krystalle isoliert werden. Nach dreimonatlichem Stehen mit Äthylalkohol wurde neben Chloranilsäure und rehfärbigen Krystallen die orange-farbige Verb. $C_{28}H_{12}O_{10}Cl_4$ (F. 210°) erhalten, die auch bei der Einw. von Äthylalkohol auf Tetrachlor-o-chinon entsteht. (Amer. Chem. Journ. 38. 127—75. Aug. [28/2.] Cambridge. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

K. Beck und P. Hase, *Zur Isomerie der Aldoxime*. Die bisherigen Unterss. über die Konstitution der Aldoxime lassen die Annahme zu, daß die β -(syn-, iso-) Aldoxime in zwei tautomeren Formen (I. u. II.) vorkommen. Die Frage, welche Form in den festen Oximen vorliegt, ist noch offen, ebenso fragt es sich, ob auch die α -(anti-)Oxime (III.) eine analoge Tautomerie zeigen. Die vorliegende Arbeit



untersucht diese Frage an der Hand einiger Rkk. der α - und β -Oxime des *Benzaldehyds*, *Anisaldehyds*, *Cuminaldehyds* und *Nitrobenzaldehyds*.

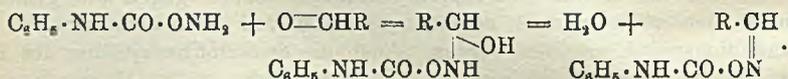
Die alkoh. Lsg. der β -Oxime gibt mit alkoh. FeCl_3 eine tief blutrote Färbung, die auf Zusatz der geringsten Spur S. verschwindet, mit alkoh. Kupferacetatlsg. eine gelbgrüne bis olivgrüne Färbung (beim Eindunsten dunkelrote oder dunkelgrüne Krusten), die ebenfalls auf Zusatz der geringsten Spur S. verschwindet. Mit alkoh. AgNO_3 -Lsg. liefern die β -Oxime Ndd., die aus weißen, glänzenden Schüppchen bestehen und alle Additionsprodd. von 2 Mol. β -Oxim + 1 Mol. AgNO_3 darstellen. Ähnlich gibt alkoh. Quecksilberoxydulnitrat einen Nd. von seideglänzenden Blättchen, deren Analyse auf die Zus. 1 Mol. Oxim + 1 Mol. HgNO_3 annähernd stimmt. Mit den genannten vier Reagenzien reagieren die α -Oxime nicht.

	Chloral	Bromal		Chloral	Bromal
α -Benzaldoxim . . .	57°	64°	β -Benzaldoxim . . .	78°	95°
α -Anisaloxim . . .	71°	78°	β -Anisaloxim . . .	90°	99°
α -Cuminaloxim . . .	63° ¹⁾	75°	β -Cuminaloxim . . .	77°	85°

¹⁾ α -Cuminaldoximchloral konnte nur mit Chloralhydroxylamin erhalten werden (s. unten).

α - und β -Oxime addieren in Ä., Bzl., Lg. etc. Chloral u. Bromal, liefern aber

Zwischen dem gelben u. dem farblosen Prod. ist vielleicht eine Zwischenform $R \cdot CH$
 $\begin{array}{c} \parallel \\ N-O-C(OH)=NC_6H_5 \end{array}$ anzunehmen, die eventuell die Farbrkk. bedingt. Analog
 reagieren Bromal und Chloral. Da bei den Synthesen mit Chloralhydroxylamin und Phenylhydroxylamin die α -Oximderivate entstehen, in denen der Chloral- oder Isocyanatrest durch Sauerstoff an den Oximstickstoff gebunden anzunehmen ist, so geht die Anlagerung von Hydroxylamin an Chloral, Bromal und Phenylisocyanat wahrscheinlich mit dem H-Atom der Hydroxylgruppe vor sich. Die Rk. mit Aldehyd verläuft dann folgendermaßen:



(LIEBIGS Ann. 355. 29—57. 25/7. [9/5.] Leipzig. Univ.-Lab. f. angewandte Chemie.)
 POSNER.

A. Kailan, *Über die Veresterung von Dinitrobenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure*. Nachdem durch frühere Messungen des Vf. die diesbezügliche Reaktionsgeschwindigkeit für die Mononitrobenzoesäuren bereits festgestellt worden ist (LIEBIGS Ann. 351. 186; C. 1907. I. 1198), hat Vf. jetzt die 1,2,4- und 1,3,5-Dinitrobenzoesäure daraufhin untersucht. Die Versuchsanordnung glich derjenigen früherer ähnlicher Bestst. (Monatshefte f. Chemie 27. 543. 997; C. 1906. II. 777). Die Korrekturen wegen der Äthylchloridbildung wurden, wo sie in Betracht kamen, nach der vom Vf. mitgeteilten Formel (S. 1153) berechnet, welche die Geschwindigkeitskonstanten der Chloräthylbildung als Funktionen der HCl- u. H₂O-Konzentration darstellt. Die Veresterungsgeschwindigkeit der 1,2,4-Dinitrobenzoesäure in sehr wasserarmen, alkoh. Lösungen wurde der HCl-Konzentration proportional, dagegen die der 1,3,5-Dinitrobenzoesäure sowohl in absol., als auch in wasserreicherem A. rascher als die HCl-Menge wachsen gefunden. Die Abhängigkeit der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der 1,3,5-Dinitrobenzoesäure von der HCl- und H₂O-Konzentration wird durch folgende Formel dargestellt:

$$\frac{1}{k} = -13,3 + \frac{81,28}{c} - \frac{0,413}{c^2} + \left(-450,1 + \frac{271,9}{c} + \frac{43,86}{c^2} \right) w + \left(-114,9 + \frac{71,37}{c} - \frac{2,714}{c^2} \right) w^2.$$

Sie gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0,03$ und $1,3$ und für HCl-Gehalte von $c = 0,16-0,64$. — Der 1,3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester wird durch wasserreichere, alkoh. HCl verseift, jedoch kommt diese Rk. neben der Veresterung erst bei weit vorgeschrittenem Umsatz in Betracht.

Ein Vergleich der 1,2,4-Dinitrobenzoesäure mit der o- und p-, der 1,3,5-Dinitrobenzoesäure mit der m-Nitrobenzoesäure zeigt, daß bei beiden SS. die zweite Nitrogruppe die Veresterungsgeschwindigkeit verhältnismäßig stärker herabdrückt als die erste. Im übrigen ergaben sich wieder ähnliche Regelmäßigkeiten wie bei den früher untersuchten SS. (vgl. dazu auch HOLLEMAN u. SIRKS, Physik.-chem. Zentrabl. 4. 124; Kon. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam 15. 264). (Monatshefte f. Chemie 28. 571—88. 10/7. [21/3.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

W. Oechsner de Coninck, *Studium des p-oxybenzoesauren Bariums*. (Vgl. S. 48. 327. 977.) Eine 1^o/₁₀ig. wss. Lsg. von Ba-p-Oxybenzoat hat D^{18} 0,9964; eine 5^o/₁₀ig. Lsg. hat D^{17} 1,0324. Das Salz ist ll. in W., wl. in 95^o/₁₀ig. A., unl. in

Ameisenester und Essigester. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 711—13. 15/8. [8/6.*] Montpellier.)
HENLE.

A. Wahl, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Benzoylglyoxylsäureäthylester*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 726—28. 5/7. — C. 1907. I. 1492.)
DÜSTERBEHN.

A. Wahl, *Konstitution der Phenylhydrazone des Benzoylglyoxylsäureäthylesters*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 1492.) Nachzutragen ist folgendes. Die Identität des Hydrazons mit dem Azokörper bleibt auch dann bestehen, wenn man das Phenylhydrazin durch das p-Nitrophenylhydrazin ersetzt. So ist das *p-Nitrophenylhydrazon des Benzoylglyoxylsäureäthylesters*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot COOC_2H_5$, welches durch Einw. von p-Nitrophenylhydrazin auf die äquimolekulare Menge des Diketonsäureesters in Eg.-Lsg. in Form hellgelber Blättchen vom F. 114—115° erhalten wird, identisch mit dem *p-Nitrobenzolazobenzoylessigsäureäthylester* von STIERLIN und von BÜLOW u. HAILER. Dieser Azokörper entsteht sowohl durch Einw. von p-Nitrodiazobenzolchlorid auf Benzoylessigester in alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Acetat, als auch durch Kondensation des genannten Esters mit dem Na-Salz des p-Nitrophenylnitrosamins. Als Nebenprod. bei der Darst. des p-Nitrophenylhydrazons bildet sich das *1-p-Nitrophenyl-3-phenyl-4-p-nitrophenylhydrazopyrazolon-5*, $C_6H_5 \cdot C : N \cdot N(C_6H_4NO_2) \cdot CO \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, orange-gelbe Blättchen aus sd. Pyridin, fast unl. in A. u. sd. Eg., F. oberhalb 290°, l. in sd. Pyridin mit violetter Farbe. Dieses Pyrazolonderivat erhält man als Hauptprod. der Rk., wenn man 2 Mol. p-Nitrophenylhydrazin auf den Benzoylglyoxylsäureester in sd. Eg.-Lsg. einwirken läßt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 729 bis 733. 5/7. Lille. Chem. Inst. d. Fak. d. Wiss.)
DÜSTERBEHN.

B. A. Weerman, *Über die Einwirkung von Kaliumhypochlorit auf Zimtsäureamid*. Läßt man in eine alkoh. Lsg. von Zimtsäureamid (2 Mol.) vorsichtig KOCl-Lsg. (1 Mol.) eintropfen, so entsteht *Cinnamoylstyrylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, Nadeln aus Eg., F. 225—226°, unl. in k. W., A., Ä., wl. in sd. A., zll. in Eg., Chlf., unl. in Mineralsäuren und kaustischen Alkalien. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 203—6. August. Delft. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)
HENLE.

C. Tubandt, *Zur Kenntnis der Reaktionskinetik in nichtwässerigen Lösungen*. Vf. hat früher (LIEBIGS Ann. 339. 41; C. 1905. I. 1338) nachgewiesen, daß die durch Alkalien und SS. erzielbare Inversion des *Menthons* in alkoh. Lsg. eine monomolekulare Rk. ist. In der vorliegenden Unters. wird der Einfluß der Lösungsmittel, als welche verschiedene Alkohole, Alkohol-W.-Gemische, indifferente Medien für sich und in Mischung mit Alkoholen benutzt werden, auf die Inversionsgeschwindigkeit des *Menthons* behandelt. Als Katalysatoren kommen Alkohole u. SS. zur Verwendung, deren Menge titrimetrisch bestimmt wurde; die Messung der Inversionsgeschwindigkeit geschah polarimetrisch. Für die Inversion gilt die Gleichung: $k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{\xi}{\xi - x}$ (x = die zur Zeit t umgesetzte Menge l-Menthon, ξ = Gleichgewichtswert von x).

A. Invertierung durch Alkoholate. I. Versuche in reinen Alkoholen als Lösungsmitteln. Der Katalysator wurde stets in 0,02-n. Lsg. angewandt; die Temperatur der Vers. war 20°.

Aus den mitgeteilten Daten geht hervor, daß für homologe Alkohole die Inversionsgeschwindigkeit mit wachsender C-Zahl zunimmt, daß bei isomeren Alkoholen die primären eine geringere Inversionsgeschwindigkeit, als die sekundären, diese eine geringere, als die tertiären aufweisen. Ferner geht aus dem Vergleich des Leitvermögens der Lsgg. hervor, daß die Inversionsgeschwindigkeit des Menthous mit abnehmender DE. des Lösungsmittels zunimmt. In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte für $k + k'$ zusammengestellt u. auf den für Methylalkohol gefundenen Wert $k + k' = 1$ reduziert.

<i>Primäre Alkohole</i>	$k + k_1$	$k + k_{1\text{CH}_2\text{OH}} = 1$
Methylalkohol	0,00317	1,00
Äthylalkohol	0,00826	2,60
n.-Propylalkohol	0,0107	3,38
n.-Butylalkohol	0,0130	4,10
Isobutylalkohol	0,0147	4,64
Isoamylalkohol	0,0159	5,02
n.-Heptylalkohol	0,0165	5,21
n.-Octylalkohol	0,0191	6,02
<i>Sekundäre Alkohole:</i>		
Dimethylcarbinol	0,0171	5,39
Methyläthylcarbinol	0,0336	10,59
Methylhexylcarbinol	0,0572	18,04
<i>Tertiärer Alkohol:</i>		
Trimethylcarbinol	0,0712	22,50
<i>Ungesättigte primäre Alkohole:</i>		
Allylalkohol	0,0020	0,63
Benzylalkohol	0,0012	0,37
<i>Butylalkohole bei 25° (0,01-n. Alkoholat):</i>		
n.-Butylalkohol	0,0092	1,00
Isobutylalkohol	0,0105	1,14
Sekundärer Butylalkohol	0,0244	2,44
Tertiärer Butylalkohol	0,0504	5,48

II. Invertierung durch Alkoholate in Gemischen der Alkohole mit indifferenten Lösungsmitteln. Durch zunehmenden Benzolgehalt werden die Konstanten zunächst erniedrigt, um über ein Minimum mit zunehmender Geschwindigkeit weit über die reinen Alkoholwerte zu steigen. Bei allmählichem Ersatz des A. durch Ä. tritt kein Minimum, sondern sofortige Zunahme der Inversionsgeschwindigkeit ein:

Alkohol-Benzolgemische.

Methylalkohol		Äthylalkohol		Isobutylalkohol	
Benzol %	$(k + k') \times 10^4$	Benzol %	$(k + k') \times 10^4$	Benzol %	$(k + k') \times 10^4$
0	31	0	82	0	147
33,3	23	10	76	25	133
50	23	20	64	50	143
75	26	33,3	58	75	214
90	54	50	61	90	426
95	101	66,6	69	—	—
97	170	80	95	—	—
—	—	90	172	—	—
—	—	95	266	—	—

Äthylalkohol und CCl_4 , bezw. Äther.

CCl_4		Äther	
CCl_4 %	$(k + k') \times 10^4$	Äther %	$(k + k') \times 10^4$
0	82	0	82
33,3	68	10	84
96	310	25	59
—	—	50	113
—	—	75	230
—	—	88	462

III. Invertierung durch Na in A.-W.-Gemischen. Die Werte von $(k + k')$ sind folgende:

W. %	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol	Allylalkohol
0	0,00317	0,00826	0,0107	0,0020
5	325	726	—	—
10	333	621	—	—
20	369	504	0,0038	—
30	380	407	—	0,0018
40	—	330	0,0019	—

Der Grad der Beeinflussung der Geschwindigkeit durch Wasserzusatz ist für die einzelnen Alkohole ganz verschieden, u. zwar werden die Alkohole mit stärker sauren Eigenschaften weniger beeinflusst, als die mit schwächerem Säurecharakter.

B. Invertierung durch Säuren. Starke SS. bewirken eine schnellere Invertierung, als Alkoholate, während schwache SS., wie CH_3COOH und HCN nahezu ohne Wrkg. sind. Die Verss. sind mit HCl , *Sulfosalicylsäure* und *Pikrinsäure* ausgeführt. Zusatz geringer Spuren W. in den Alkoholen verzögert die Menthoninversion. Sie wurden deshalb mit Ca-Metall entwässert. Für die wasserfreien Alkohole gibt Vf. folgende Werte $k + k'$:

Methylalkohol	0,0067	Isomylalkohol	0,0277
Äthylalkohol	0,0150	n-Octylalkohol	0,0492
Propylalkohol	0,0215	Allylalkohol	0,0104
Isobutylalkohol	0,0265	Benzylalkohol	0,0335

Wasserzusatz übt einen um so stärker verzögernden Einfluß aus, je größer das Mol.-Gew. der Alkohole ist.

Des weiteren untersucht Vf. die Invertierung durch HCl in Gemischen von Alkoholen mit C_6H_6 und CCl_4 und in indifferenten Lösungsmitteln. Trotz der geringen Ionisierung der HCl in den letzteren ist die Inversionsgeschwindigkeit eine beträchtliche. Es ist bei 0,01-n. HCl -Gehalt $k + k'$ für:

Benzol	0,0023	Äthylbromid	0,0034
Xylol	0,0020	Äthylenbromid	0,0108
Chlorbenzol	0,0069	Tetrachlorkohlenstoff	0,0053
Äther	0,0004	Chloroform	0,0471

In den HCl -Lsgg. steigen die Konstanten meist weit schneller, als die Konzentration des Katalysators, wie an ausführlichem Versuchsmaterial (cf. Original) nachgewiesen wird. Die katalytische Wrkg. der HCl wird durch die Ggw. von Neutralsalzen $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HCl}, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}, \text{LiCl}]$ beträchtlich erhöht.

0,1-n. Pikrinsäure gibt in absol. A. $k + k' = 0,012$, Sulfosalicylsäure, 0,01-n., $k + k' = 0,0014$; 0,04-n. $k + k' = 0,0041$; 0,1-n. $k + k' = 0,0071$.

C. Alkoholische Konstante in verschiedenen Alkoholen. Bezüglich der Best. der alkoholischen Konstante = K , d. h. des Grades der alkoholischen Aufspaltung schwacher Na-Salze aus der Menthoninversion cf. VORLÄNDER und TUBANDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 278; C. 1903. I. 440, und TUBANDT, LIEBIGS Ann. 339. 41; C. 1905. I. 1338, sowie das Original. Die Werte des Vfs. für K sind die folgenden:

	Na-Äthylacetessigester	NaSH	NaOC ₆ H ₅
Methylalkohol	0,27	0,0091	0,0031
Äthylalkohol	0,011	0,0019	0,00070
Propylalkohol	0,0050	—	—
Isobutylalkohol. . . .	0,0015	0,00073	—
Amylalkohol.	0,0011	0,00068	—

Die alkoholischen Konstanten nehmen in demselben Maße ab, wie die Geschwindigkeitskonstanten steigen. Das gilt auch für Alkohol-Benzolgemische. Dies wird verständlich, wenn man annimmt, daß bei der Menthoninversion eine Anlagerung des Katalysators allein oder in Verbindung mit dem Lösungsmittel an das Carbonyl des Menthons stattfindet. Eine solche Anlagerung wird um so leichter gehen, und demnach die Inversionsgeschwindigkeit um so größer sein, je kleiner die hydrolytische Wrkg. des Lösungsmittels ist. Weitere Einzelheiten entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe. (LIEBIGS Ann. 354. 259—324. 19/7. [17/4.] Halle. Chem. Inst. der Univ.) LÖB.

Ernst Mayerhofer, *Über die Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Dibenzylketon und Phenylacetone*. Der Vf. untersuchte, ob Alkyl-, bezw. Dialkylaminogruppen einen ähnlichen Einfluß auf die Labilität des Cl-Atoms zeigen, wie die Methoxyl-, bezw. Dioxymethylengruppe (vgl. HERTZKA, Monatshefte f. Chemie 26. 227; C. 1905. I. 935; SCHIMETSCHKE, Monatshefte f. Chemie 27. 1; C. 1906. I. 1098). Bei der Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Dibenzylketon und Phenylacetone in Benzol durch gasförmige HCl erhielt er jedoch niemals derartige gesättigte Cl-haltige Prodd., sondern stets ein Paar von Körpern, in größerer Menge zwei niedriger schmelzende, gelbe, unsymmetrische (p-Dimethylaminobenzaldibenzylketon, bezw. p-Dimethylaminobenzalphenylacetone), in geringerer Menge zwei höher schmelzende, gelbe, symmetrische (Di-p-dimethylaminobenzaldibenzylketone und Di-p-dimethylaminobenzalphenylacetone). Alle vier Prodd. sind ungesättigte Ketone, die als HCl-Salze zur Abscheidung kommen; eine aldolartige Verb. des Aldehyds mit den zwei Ausgangsketonen, sowie eine B. von Tetrahydropyrronderivaten konnte Vf. nicht beobachten. — Bei den symmetrischen Kondensationsprodd. ist trotz der Häufung von chromophoren u. auxochromen Gruppen die gelbe Farbe gegenüber den einfacheren Kondensationsprodd. keineswegs vertieft; die Färbung erscheint bei dem Derivat des Dibenzylketons vielmehr weniger satt, was durch die geringere Korngröße der Krystalle allein nicht erklärt werden kann. Alle vier Ketone färben aus ca. 40%ig. Eisessigflotte ungebeizte Wolle und mit Al₂O₃ gebeizte Baumwolle ziemlich gleichartig (die asymm. Körper anscheinend etwas stärker) kanariengelb an; starke Mineralsäuren entfärben die Stoffe fast augenblicklich. — Die HCl-Additionsprodd. sind weiße Krystalle, die Salzbildung im Auxochrome (·NCH₃)₂ bedingt also auch hier eine Farbaufhellung.

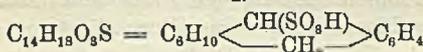
Experimenteller Teil. *p-Dimethylaminobenzaldibenzylketone (1,3-Diphenyl-*

4-*p*-dimethylaminophenylbutenon-2), $C_{24}H_{23}ON = (CH_3)_2NC_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2C_6H_5$; kanariengelbe, prismatische Nadelchen (aus Ä.), F. 118—119°; ll. in Amylalkohol, A. u. Ä., addiert Br, l. in konz. H_2SO_4 mit hellgelber Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelkirschrot übergeht; schwer verbrennlich. — Oxim, $C_{24}H_{24}ON_2$; aus der Lsg. in Äthylalkohol und etwas mehr als der doppelten theoretischen Menge an $NH_4OH \cdot HCl$, gelöst in wenig W. beim Kochen. Fast weiße, verfilzte Nadeln (aus A. und Methylalkohol), F. 184—185° unter Bräunung und Sinterung; wl. in Ä., fast unl. in w. Soda. Setzt man der wie oben bereiteten Lsg. des Ketons eine dem $NH_4OH \cdot HCl$ entsprechende Menge Na-Acetat zu und kocht, so entsteht *p*-Dimethylaminohydroxylaminobenzylidibenzylketon, $C_{24}H_{26}O_2N_2 = (CH_3)_2NC_6H_4 \cdot CH(NHOH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; fast weiße, büschelförmig gruppierte Nadeln (aus verd. A.), F. 156° unter Gasentw., reduziert FEHLINGSche Lsg. bei gelindem Erwärmen. — Di-*p*-dimethylaminobenzaldibenzylketon (1,5-Di-*p*-dimethylaminophenyl-2,4-diphenylpentenon-3), $C_{33}H_{33}ON_2 = (CH_3)_2NC_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$; mkr., vierseitig umgrenzte (hexagonale?) Formen mit Abstumpfungen an den Ecken (aus Amylalkohol), F. 211°, weniger l. als der asymm. Körper; addiert Br; l. in k. konz. H_2SO_4 mit gelber, in warmer mit rotbrauner Farbe. — Ein Oxim konnte, wohl infolge sterischer Behinderung, nicht erhalten werden. — *p*-Dimethylaminobenzalphenylacetone (3-Phenyl-*p*-dimethylaminophenylbutenon-2 oder 1-Phenyl-4-*p*-dimethylaminophenylbutenon-2), $C_{18}H_{19}ON = (CH_3)_2NC_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COCH_3$ oder $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2C_6H_5$; Krystalle (aus absol. A. oder Methylalkohol), F. 70—71°, gibt mit konz. H_2SO_4 in der Kälte eine gelbe, in der Wärme eine kaffeebraune Lsg.; gibt mit Br in Chlf.-Lsg. wahrscheinlich ein Dibromid $(CH_3)_2NC_6H_4CHBr \cdot CBr(C_6H_5)COCH_3$, das sich beim Erhitzen im H-Strom auf 81° spaltet in Acetylbromid und *p*-Dimethylaminobromstilben(?), $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot CH : CBr(C_6H_5)$; hellgelbe, oktaedrische Krystalle (aus A.), F. 98—99°; ist lichtempfindlich. — Oxim des Ketons, $C_{18}H_{20}ON_2$; weiße, lichtempfindliche Nadeln (aus verd. A.), F. 181—182°; unl. in Soda u. KOH. — Di-*p*-dimethylaminobenzalphenylacetone (1,5-Di-*p*-dimethylaminophenyl-4-phenylpentenon-3), $C_{27}H_{28}ON_2 = (CH_3)_2NC_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$; wetzsteinförmige Krystalle (aus Amylalkohol), Doppelpyramiden mit abgestumpften Spitzen (aus Eg.), F. 225 $\frac{1}{2}$ °, bräunt sich und sintert vorher; unl. in Ä. und W., wl. in A.; l. in konz. H_2SO_4 in der Kälte gelb, in der Hitze braun; addiert Br; ein Oxim konnte nicht erhalten werden. — Stilblylmethylketon, $C_6H_5C(COCH_3) : CH \cdot C_6H_5$, gibt mit NaOCl Chlf. und α -Phenylzimtsäure. (Monatshefte f. Chemie 28. 589—604. 10/7. 21/3. Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.)

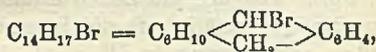
BLOCH.

Marcel Godchot, *Octohydroanthracen und Derivate*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1904. II. 1573; 1905. I. 679; 1906. II. 248.) Nachzutragen ist folgendes. Octohydroanthracensulfosäure (I), durch Zers. des Ba-Salzes mit der berechneten Menge H_2SO_4 , nur in verd.-wss. Lsg. beständig. $(C_{14}H_{17}O_2S)_2Ba \cdot 2H_2O$, kleine, farblose Nadeln, ll. in W. Na-Salz, Krystallkrusten, geht durch schm. Alkalien bei 200° in ein Gemisch von Anthracen-KW-stoffen über, in welchem das β -Hexahydroanthracen vorherrscht. — Symm. γ -Dibromoctohydroanthracen, $C_{14}H_{18}Br_2 = C_6H_{10} \langle (CHBr)_2 \rangle C_6H_4$, beständig gegen wss. und alkoh. Kalilauge bei 250°, wird durch Ätzkalk bei Rotglut zersetzt und in sd. Eg.-Lsg. durch CrO_3 allmählich zu Anthrachinon oxydiert. — γ -Bromoctohydroanthracen (II), verliert bei der Dest.

I.



II.



selbst im Vakuum, HBr unter B. von β -Hexahydroanthracen, ebenso beim Erhitzen

mit wss. oder alkoh. Kalilauge im Rohr auf 150°. Wird durch CrO₃ in Eg.-Lsg. zu Dihydro-β-oxanthranol oxydiert. — *Symm. γ-Dibromhexahydroanthracen*, C₁₄H₁₄Br₂ = C₆H₅<(CHBr)₂>C₆H₄, wird durch CrO₃ in Eg.-Lsg. zu Dihydro-β-oxanthranol oxydiert. — Die 3 Chlorderivate, das *symm. γ-Dichlorooctohydroanthracen*, *symm. γ-Dichlorhexahydroanthracen* u. *γ-Chlorooctohydroanthracen*, geben dieselben Rkk., wie die korrespondierenden Bromderivate. — Von konz. HNO₃, D. 1,4, wird das Octohydroanthracen, selbst in Eg.-Lsg., heftig angegriffen, ohne daß es gelang, irgend ein krystallinisches Prod. zu fassen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 701—10. 5/7.)

DÜSTERBEHN.

Marcel Godchot, *Hexahydroanthron und Derivate*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. I. 679; 1906. I. 367; II. 248.) Nachzutragen ist folgendes. Hexahydroanthron färbt sich mit konz. H₂SO₄ rot, verbindet sich nicht mit Na-Disulfit, liefert bei der Oxydation mittels CrO₃ in sd. Eg.-Lsg. als Hauptprod. Dihydro-β-oxanthranol (Ausbeute höchstens 10%) neben Anthrachinon. Geht bei der katalytischen Hydrierung nach SABATIER und SENDERENS bei 200° in Octohydroanthracen über. — Das Octohydroanthranol wird durch Pikrinsäure rot gefärbt. — *Dibromhexahydroanthron* bildet weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon; die Ketonnatur des Hexahydroanthrons ist also durch die Substitution der beiden H-Atome des zweiten γ-C-Atoms stark abgeschwächt worden, eine Erscheinung, die auch bei den Derivaten des gewöhnlichen Anthrons beobachtet worden ist. — Das Hexahydroanthron reagiert mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazinacetat in verd.-alkoh. Lsg. unter Abscheidung von leicht zers. Krystallen, in denen wahrscheinlich das Phenylhydrazon vorliegt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 710—19. 5/7.)

DÜSTERBEHN.

Marcel Godchot, *Dihydro-β-oxanthranol und Derivate*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. I. 679; 1906. II. 248.) Nachzutragen ist folgendes. Dihydro-β-oxanthranol färbt sich mit konz. H₂SO₄ rot. Läßt sich durch Jodalkyle in alkal. Lsg. oder durch Natriumäthylsulfat und Natronlauge nur schwierig ätherifizieren; mit Jodäthyl wurde eine geringe Menge von Nadeln erhalten, die unter Zers. bei 180° schm. — *Dibenzoyldihydro-β-oxanthranol*, C₂₈H₂₀O₄, aus Dihydrooxanthranol und überschüssigem Benzoesäureanhydrid bei 175°, farblose Nadeln aus Essigester, F. 255° unter teilweiser Zers., wl. in sd. A., leichter in Bzl. oder Essigester. — Gegen Zn und Essigsäure, Zn und NH₃, Na und absol. A. ist das Dihydrooxanthranol sehr beständig. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 719—24. 5/7.)

DÜSTERBEHN.

Marcel Godchot, *Perhydroanthracen*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 724 bis 726. 5/7. — C. 1906. I. 367.)

DÜSTERBEHN.

Marcel Mirande, *Über das Rhinanthin*. Das Rhinanthin, C₆₈H₅₂O₁₀, findet sich in den holzigen Teilen gewisser parasitärer Pflanzen (Rhinanthus hirsutus, Euphrasia, Odontites, Pedicularis u. s. w.). Vf. beschreibt kurz die Entwicklung der Kenntnisse über das Glucosid und seine Verteilung in den einzelnen Pflanzenteilen. Er gibt folgende mikrochemische Rkk. an: Zellen mit Rhinanthin sind von einer gelbbraunen Substanz erfüllt, deren Färbung durch die Ggw. von Pyrogallussäure vertieft ist. HCl ruft in den Zellen Blaufärbung hervor; verd. S. ist ohne Wrkg. oder wirkt sehr schwach. Konzentrierte H₂SO₄ erzeugt schöne Blaufärbung in Form kleiner, die Zellen erfüllender Tropfen. Zusatz von Ammoniumvanadat zur H₂SO₄ verstärkt oft die Intensität der Blaufärbung. Das Glucosid ist in den Zellen sehr langsam in W. l.; ll. in A., Ä., CHCl₃. Bei Orobanchaeae-Arten vermindert sich die Menge des Rhinanthins in dem Maße, als der Samen reift, u. der

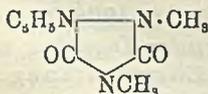
Stengel trocknet. Das Rhinanthin scheint ein Reservematerial für die Ernährung der Pflanze zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 439—442. [19/3.*]) LÖB.

S. F. Acree, *Über die Konstitution des Phenylurazols. III. Ein Beitrag zur Frage der Tautomerie. (10. Mitteilung über die Urazole.)* (Vergl. S. 322.) Vf. bespricht im Zusammenhange die Ergebnisse seiner Unterss. über die *Konstitution des Phenylurazols* (vergl. Amer. Chem. Journ. 27. 118; 31. 185; 32. 606; 37. 71. 361; C. 1904. I. 896; 1905. I. 450; 1907. I. 1262; II. 322; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 553; 36. 3139; 37. 184. 618; C. 1902. I. 663; 1903. II. 1071; 1904. I. 669. 956) und erörtert eingehend die Verhältnisse, wie sie sich bei Anwendung des Massegesetzes auf die vorliegenden Fragen ergeben. Aus den experimentell ermittelten Tatsachen und aus den Ergebnissen, zu denen man bei Anwendung des Massengesetzes gelangt, ist folgendes zu schließen: Die relativen Mengen zweier stabiler Derivate, die gebildet werden, wenn eine in zwei Formen im Gleichgewicht vorhandene, tautomere Verb. mit einer anderen Verb. reagiert, hängen ab: 1. von der relativen Fähigkeit der beiden tautomeren Formen, mit der anderen Substanz zu reagieren, 2. von dem Verhältnis, in dem die Mengen der beiden tautomeren Formen zueinander stehen, wenn sie sich in konstantem Gleichgewicht miteinander befinden, und 3. von der Geschwindigkeit, mit der jede der tautomeren Formen sich in die andere umwandelt, wenn das Gleichgewicht zwischen ihnen gestört ist. In einigen Fällen kann die Rk. dadurch kompliziert werden, daß eines oder jedes der tautomeren Derivate ineinander oder in andere Produkte umgewandelt wird.

Im Anschluß daran werden die Bedingungen erörtert, bei denen die normale oder anormale Hydrolyse der Salze tautomerer Verbb. bestimmt werden kann.

Im experimentellen Teile werden die an den oben zitierten Stellen veröffentlichten experimentellen Daten im Zusammenhange wiederholt.

Nachzutragen: Die beiden Modifikationen des *Carbäthoxyphenylsemicarbazids* $C_8H_5N(CO_2C_2H_5)NHCONH_2$, (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 618; C. 1904. I. 956), F. 154 und 172°, reagieren praktisch gleich gegen $FeCl_3$, Alkalien, Acetylchlorid und zeigen in wss. Lsg. dasselbe Mol.-Gew. Jede von ihnen kann durch Krystallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel in die andere umgewandelt werden. Die Löslichkeit der beiden Modifikationen in W. ist verschieden. Alle diese Tatsachen machen es sehr wahrscheinlich, daß die beiden Modifikationen nur physikalisch isomer sind u. keine strukturellen Verschiedenheiten aufweisen. — *Phenyl-dibenzoylurazol*, $C_{22}H_{15}O_3N_3$, entsteht, wenn 7,7 g Phenylurazolsilber mit 3,9 g C_6H_5COCl in Bzl.-Lsg. 2 Mon. lang stehen bleiben. F. 178—180°. Es ist auffallend, daß im Gegensatz zum Acetylchlorid (vgl. Amer. Chem. Journ. 32. 606; C. 1905. I. 450) das Dibenzoylderivat das einzige Prod. der Rk. ist. — *1-Phenyl-2-benzoyl-4-methylurazol*, $C_{16}H_{15}O_3N_3$. B. 1-Phenyl-4-methylurazol wird mit KOH neutralisiert und mit der berechneten Menge C_6H_5COCl stark geschüttelt. F. 185°, ll. in Ä., A., unl. in W. Wird beim Erwärmen mit konz. HCl unter B. von reinem 1-Phenyl-4-methylurazol verseift. — *1-Phenyl-2,4-dimethylurazol* (Formel s. nebenstehend) entsteht, wenn 1 g Phenylurazol mit überschüssigem KOH u. 5 g neutralem Dimethylsulfat mehrere Stunden lang geschüttelt wird. F. 95° (aus Lg.). Ist wahrscheinlich identisch mit den von PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21, 1223) u. BUSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1563; C. 1902.



I. 1230) bei der Methylierung der Alkalisalze des Phenylurazols mit CH_3J erhaltenen Prodd. Wird bei wiederholtem Eindampfen mit alkoh. HCl nicht verändert. — *1-Phenyl-2-methyl-4-äthylurazol*, $C_{11}H_{13}O_3N_3$. B. 1 g 1-Phenyl-2-methylurazol (F. 185 bis 188°) wird mit 1 Tropfen Phenolphthalein und 5,55 ccm 0,907 n. KOH versetzt

u. die Lsg. nach Zusatz des gleichen Volumens A. u. 1 g C_2H_5J mehrere Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Von Zeit zu Zeit wird genügend Alkali zugesetzt, damit die Lsg. alkalisch bleibt. Nach dem Kochen wird noch mehr Alkali zugesetzt und zur Trockne verdampft. F. 113° (aus verd., alkalihaltigem A.). Wird bei zweimaligem Eindampfen mit konz. HCl nicht verändert. (Amer. Chem. Journ. 38. 1—91. Juli 1907. [20/12. 1906.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

H. Gaudechon, *Thermochemische Konstanten in der Reihe des Atropins und Cocains*. *Atropin*, $C_{17}H_{23}O_3N$: Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Vol. 2251,31, bei konstantem Druck 2253,51 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +143,26 Cal. — *Tropin*, $C_{18}H_{16}ON$: Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Vol. 1173,6, bei konstantem Druck 1195,24 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +76,74 Cal. — *Egogonin*, $C_9H_{15}O_3N + H_2O$: Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Vol. 1194,3, bei konstantem Druck 1195,3 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +170,96 Cal. + Hydratationswärme. — *Benzoyllecgonin*, $C_{16}H_{19}O_4N$: Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Vol. 1973,9, bei konstantem Druck 1974,93 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +189,58 Cal. — *Cocain*, $C_{17}H_{21}O_4N$: Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Vol. 2147,11, bei konstantem Druck 2148,73 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +179,04 Cal. — Diese Werte benutzt Vf. dazu, einige Vergleiche anzustellen und die Möglichkeit gewisser Rkk. zu kontrollieren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 682—87. 5/7. Meudon. Landw.-chem. Vers.-Station.) DÜSTERBEHN.

P. Rona und L. Michaelis, *Weitere Beiträge zur Methodik der Enteiweißung*. Eine wesentliche Vereinfachung erfährt die früher von Vf. angegebene Methode der Enteiweißung mittels Mastix (vgl. Biochem. Ztschr. 2. 219; 3. 109; C. 1907. I. 356. 1055) dadurch, daß die vorherige Entfernung der Haupteiweißmenge durch A. wegfällt, u. die totale Enteiweißung durch Zusatz der Mastixemulsion zu der Eiweißlg. in Portionen erfolgt. 50 ccm Blutserum werden unverd. mit 500 ccm Mastixemulsion (10%ige alkoh. Mastixlg. mit der doppelten Menge W. durch plötzliches Zusammengießen versetzt) vermischt, mit Essigsäure schwach angesäuert, dann nach etwa einer halben Stunde mit derselben Menge Mastixemulsion in 2—3 Portionen, ferner mit ca. 20—30 ccm 10%ig. Essigsäure und mit 10%ig. $MgSO_4$ -Lsg. bis zum Auftreten einer deutlichen Flockung (20—30 ccm genügen) versetzt. Die klare, eiweißfreie Fl. kann gleich abfiltriert werden. — Vorzüglich zur Enteiweißung läßt sich die Eigenschaft des Kaolins, Eiweiß zu adsorbieren, verwerten. Blutserum, mit 12—15 Tln. W. verd., mit wenig Essigsäure angesäuert, wird in mehreren Portionen mit Kaolin (20—25 g auf je 100 ccm Fl.) unter kräftigem Durchschütteln versetzt; damit ist die Enteiweißung vollendet. Albumosen werden dabei zum größten Teil mit adsorbiert; dagegen nichts vom Traubenzucker. (Biochem. Ztschr. 5. 365—67. 28/8. [5/7.] Berlin. Chem. u. bakt. Lab. d. städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Leo Langstein, *Zur Frage nach der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Eiweißstoffe*. In Übereinstimmung mit früheren Unters. des Vfs. und entgegen der Angabe von ED. SWIRLOWSKY (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 252; C. 1906. II. 614) fand Vf., daß die B. freier Monoaminosäuren bei langdauernder Digestion von Ovalbumin mit 1%ig. Pepsinschwefelsäure auf Rechnung der Enzymwirkung zu setzen ist. Von Serumalbumin, Lactalbumin u. Casein war (ebensowenig wie beim Ovalbumin) bei monatelanger Digestion mit 1%ig. H_2SO_4 Lsg. eingetreten, doch war bei ersteren die Fl. braun gefärbt, bezw. opalescent. Vf. weist ferner auf die relativ schwere Angreifbarkeit des koagulierten getrockneten Lactalbumins durch S. und durch Pepsinsalzsäure hin, während es in l. Zustand außerordentlich leicht

durch Pepsinsalzsäure angegriffen wird. (Biochem. Ztschr. 5. 410—12. 28/8. [13/7.] Berlin. Chem. Lab. d. Kgl. Univ.-Kinderklinik.) RONA.

Zd. H. SKRAUP u. R. WITT, *Über die Einwirkung von Bromlauge auf Casein.* (Vergl. H. STUCHETZ, Monatshefte f. Chemie 27. 601; C. 1906. II. 1044.) Die von A. ZWINGER mit dem HÜFNERschen Azotometer ausgeführten Versuche zeigten, daß wenn 5%ige Lösungen der *Proteine* in Wasser oder verd. NaOH angewendet werden, bei der Oxydation mit Brom etwa 20% des Gesamt-N als Gas abgaben, und daß nahezu dieselben Mengen auftreten, wenn die Proteine zuvor hydrolysiert werden und nach dem Übersättigen mit NaOH in das Azotometer kommen. Diese Zahlen gelten nur für Konzentrations- und Temperaturverhältnisse im Azotometer; bei erhöhter Temperatur kann beispielsweise aus dem Casein fast der gesamte N austreten; wird die Temperatur gemäßigt (Kühlung mit Wasser), so tritt ein Maximum der N-Entwicklung auf, welches durch größere Mengen von Bromlauge keine Änderung mehr erleidet. — Die Verfasser untersuchten die flüchtigen und ätherlöslichen Oxydationsprodd. und die Histonbasen genauer. Von letzteren ist Arginin nicht mehr vorhanden, Histidin und Lysin in der gleichen Menge wie bei der Hydrolyse des Caseins. Die ätherlöslichen und flüchtigen Oxydationsprodd. sind bis auf eine kleine Menge Leucin, welches sich herübergeschlichen hat, N-frei. Unsicher ist die Anwesenheit von Benzaldehyd, wahrscheinlich die B. von Aldehyden überhaupt. Von nicht flüchtigen SS. wurden gefunden, Oxalsäure u. Bernsteinsäure, von flüchtigen, Fettsäuren, zumeist n-Valeriansäure, dann Propionsäure, Buttersäure(?), Essigsäure(?). Die B. der n-Valeriansäure kann nicht wohl durch Oxydation von Leucin (Aminoisobutyllessigsäure) erklärt werden, obwohl letzteres tatsächlich zum größten Teil zerstört wird; für seine Entstehung aus anderen Atomkomplexen kommt die Möglichkeit in Betracht, daß im Casein neben dem gewöhnlichen Leucin, der 2-Methyl-4-aminopentansäure-5, auch *n-Leucin* vorhanden, und letzteres die Muttersubstanz der n-Valeriansäure ist. Von Aminosäuren konnten nach Einw. der Bromlauge auf Casein nach E. FISCHERS Estermethode noch Leucin und aktives Prolin, nicht aber Glutaminsäure, r-Prolin, Asparaginsäure und Phenylalanin nachgewiesen werden; sehr wahrscheinlich waren auch Glykokoll und Alanin abwesend. Bemerkenswert ist das V. von Leucin im ätherlöslichen Teil der Reaktionsprodd. u. das von Bernsteinsäureester in den Esterfraktionen der E. FISCHERSchen Methode.

Im experimentellen Teil beschreiben die Vf. die Einw. von Bromlauge auf Casein, Gelatine, käufliches Ovalbumin u. Globulin aus Pferdeserum u. geben die abgespaltenen Mengen N an; bemerkenswert ist, daß beim Globulin nach der Hydrolyse weniger N entwickelt wird, als vorher. — Dann beschreiben die Vf. den Gang der Unters. beim Casein ausführlich, worüber auf das Original verwiesen werden muß. Hervorgehoben sei, daß sie bei der KNOPfchen Bromlauge einen Überschuß von NaOH vermieden und eine weit größere Menge Bromlauge als die theoretisch geforderte anwandten. — *Leucinsilber*(?), $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$; weiß, käsig, amorph, lichtempfindlich. (Monatshefte f. Chemie 28. 605—24. 10/7. [21/3.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

H. Lampel, *Über Desamidoglobulin.* Globulin (aus Pferdeblut) gibt unter Umständen, die eine weitgehende Hydrolyse ausschließen, mit HNO_3 zu etwa $\frac{3}{4}$ seines Gewichts ein dem Desamidocasein (vgl. SKRAUP, HOERNES, Monatshefte f. Chemie 27. 631; Desamidoglutin, vgl. SKRAUP, Monatshefte f. Chemie 27. 653; C. 1906. II. 1206. 1207) auch äußerlich recht ähnliches *Desamidoglobulin*. In der prozentischen Zus. weicht dieses nur wenig vom Globulin ab; die Unters. auf Hexonbasen ergibt, daß Arginin in unveränderter, Histidin in etwas geringerer Menge als im Globulin, Lysin wie im Desamidocasein und -glutin überhaupt nicht darin vorkommt. Der

unveränderte Gehalt an Arginin steht beim Vergleich zu der erheblichen Abnahme im Falle des Desamidocaseins vielleicht zu der Tatsache in Beziehung, daß Globulin im Gegensatz zu Casein zu den schwer angreifbaren Eiweißkörpern gehört.

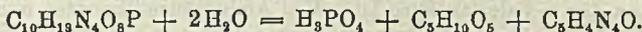
Experimenteller Teil. *Getrocknetes Globulin* gibt nach KOSSEL-KUTSCHER 2,8% Arginin, 3,4% Histidin und 4,2% Lysin. Zur Desamidierung wird es durch Schütteln mit W. und Eg. und Erwärmen in Lsg. gebracht. — *Desamidoglobulin* enthält 52,15% C, 6,85% H, 14,86% N u. 1,19% S; bräunliches, leichtes Pulver, unl. in verd. SS.; quillt in stark verd. Alkalien, ohne sich zu lösen, unter intensiver, beim Neutralisieren verschwindender Rotfärbung auf; enthält 2,8% Arginin, 2,4% Histidin; gibt die Schwefelbleirk. deutlich, Biuret- und MILLONsche Rk. unsicher, Nitrosork. nicht. (Monatshefte f. Chemie 28. 625—32. 10/7. [25/4.*] Wien. II. Chem. Lab. d. Univ.)

BLOCH.

W. Ssodikow, *Über das Thioglutin*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 411 bis 422. 3/7. — C. 1907. I. 1437.)

LUTZ.

C. Neuberg u. B. Brahm, *Über die Inosinsäure*. Die Konstitutionsermittlung der *Inosinsäure*, als der einzigen, in Form ihrer Salze wirklich krystallisierenden, reinen Nucleinsäure, ist besonders wichtig. Zunächst konnten Vff. feststellen, daß die von HAISER als Spaltungsprod. isolierte „Trioxivaleriansäure (Monatshefte f. Chemie 16. 190) eine Pentose, und zwar *l*-Xylose, ist, die bei der Hydrolyse frei wird. Die quantitative Best. des Pentoseresestes ergab, daß 1 Mol. dieses Zuckers zugegen ist. HAISERS Angabe über die Beteiligung eines Purinkörpers am Aufbau der Inosinsäure konnten Vff. bestätigen; sie fanden nach der Hydrolyse genau 1 Mol. *Hypoxanthin*; ferner haben sie den Gehalt an Phosphorsäure nochmals bestimmt u. die einem Atom P entsprechende Menge gefunden. Demnach erfolgt die quantitative Aufteilung der Inosinsäure nach der Gleichung:



Unter Berücksichtigung, daß die Inosinsäure FEHLINGsche Lsg. nicht reduziert, sondern das Reduktionsvermögen erst nach der Hydrolyse eintritt, ferner, daß zu einer Zeit, wo alles Hypoxanthin bereits abgespalten ist, ein Teil der Pentose noch an Phosphorsäure gebunden ist, der Phosphorsäureester demnach recht beständig und somit die Bindung der Pentose an die Phosphorsäure als eine direkte anzunehmen ist, läßt sich ein Formelbild der Inosinsäure aufstellen (cf. Original). Hervorzuheben ist, daß die der Inosinsäure zugrunde liegende *l*-Xylosephosphorsäure der erste in der Natur aufgefundene Vertreter der Pentosephosphorsäureester ist u. ein Analogon der Glycerinphosphorsäure darstellt.

Die benutzte *Inosinsäure* wurde aus Fleischextrakt dargestellt; als Ausgangspunkt der Untersuchungen dient das Bariumsalz $C_{10}H_{11}N_4PO_8Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$. Die Substanz gibt in kleinster Quantität intensive Pentosereaktion mit Orcin und Phloroglucin. — 0,3062 g Ba-Salz wurden mit 25%iger HCl auf 10 ccm aufgefüllt (D. 1,0299), im 2-cm-Rohr bei Na-Licht = $-1^\circ 10'$, $[\alpha]_D = -18,5^\circ$; nach 12-stünd. Stehen bei 16° ist das Drehungsvermögen unverändert. P-Gehalt 8,91%. — Bei der Best. des Pentosegehaltes wurde mit Modifikation der Vorschrift von GRUND (Ztschr. f. physiol. Ch. 35. 113; C. 1902. I. 1239) die Dest. derart durchgeführt, daß nach entsprechender Nachfüllung der HCl von D. 1,06 so lange dest. wurde, bis kein Furfurol mehr übergang. Der Pentosegehalt beträgt 43,1%. Es ist noch hervorzuheben, daß, obgleich nach der Hydrolyse der Inosinsäure mit h. verd. Mineralsäuren die Lsg. freie, monomolekulare Pentose enthält, die Fl. FEHLINGsche Lsg. nicht reduziert; durch die Reduktion primär gebildetes Cu_2O wird nämlich sofort von den Purinen mit Beschlag belegt, es entstehen deren farblose Cupro-

verbb., u. Cu_2O kann nicht ausfallen. Entfernt man den Purinkörper in geeigneter Weise, so gibt sich vorhandener Zucker auch sofort durch sein Reduktionsvermögen zu erkennen. — Die Art des vorliegenden Zuckers wurde durch Best. des Drehungsvermögens des Osazons ermittelt. 0,2 g der Substanz drehen im Pyridin-Alkoholgemisch $-0^\circ 12'$. Das l-Xylosazon zeigt unter diesen Bedingungen eine Drehung von $-0^\circ 5'$ (l-Arabinosazon $+1^\circ 10'$), es liegt also l-Xylose vor. (Biochem. Ztschr. 5. 438—50. 28/8. [27/6.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

M. Javillier, *Bemerkungen zu den Mitteilungen Gerbers über das Lab der Cruciferen und der Rubiaceen*. Gegenüber der Bemerkung GERBERS (S. 546 u. 998), daß noch keine Arbeiten über ein pflanzliches Lab bekannt seien, erinnert Vf. an seine früheren Mitteilungen (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1373; 136. 1013; C. 1902. II. 288; 1903. I. 1229), in denen ein Teil der Resultate, die GERBER erhalten hat, bereits veröffentlicht ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 380 bis 382. [5/8.*]) LÖB.

Ernst Schmidt und Arthur Meyer, *Die Wanderung der Alkaloide aus den Pflanzfreise in die Unterlage*. (Arch. der Pharm. 245. 329—36. — C. 1907. I. 1636.) LÖB.

Georges Dreyer u. Olav Hanssen, *Über das Gesetz der Geschwindigkeit der Hämolyse roter Blutkörperchen unter der Wirkung des Lichtes, der Wärme und einiger hämolytischer Körper*. Vff. haben gezeigt, daß die Schwächung von Glucosiden, Enzymen etc. bei Bestrahlung durch die Formel einer monomolekularen Rk. ausdrückbar ist (cf. S. 821). Ebenso, wie SALOMONSEN und DREYER (S. 84) nachgewiesen haben, verhält es sich bei der Hämolyse unter Wrkg. des Ra. Über die hämolytische Kraft des Lichtes haben BUSK, SSACCHAROW, SACHS u. PFEIFFER, über die der Wärme MAX SCHULTZE gearbeitet; bei der Auflösung der roten Blutkörperchen in Hühnerblut durch Hundeserum hat HENRY die monomolekulare Rk. bestätigt. Vff. finden, daß die Abnahme der roten Blutkörperchen nach Behandlung mit *Licht* oder *Wärme* sich durch die monomolekulare Formel $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ darstellen läßt. Ebenso lassen sich die hämolytischen Wrkgg. von *Megatheriolysin*, *Saponin* und *HCl* innerhalb gewisser Grenzen durch dieselbe Formel wiedergeben. Ultraviolette Strahlen lösen die Blutkörperchen, besonders wenn sie mit grüngelben Strahlen sensibilisiert sind. Nach Bestrahlung von menschlichen Blutkörperchen in 0,85%ig. NaCl-Lsg. mit einer Quarzlampe während 1 Min. finden Vff. $k = 0,029$; bei Zusatz von Eosin u. einer Bestrahlung durch ein Glasfilter mit K_2CrO_4 während 30 Minuten $k = 0,0584$; nach einer Erwärmung auf 60° während einer Minute $k = 0,0752$. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung (vgl. Tabellen im Original) ist gut. Nach der Bestrahlung und Erwärmung tritt eine mehr oder weniger Induktionszeit (8—16 Min.) auf, bevor das Maximum der Wrkg. sich zeigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 371—73. 5/8. [22/7.*]) LÖB.

A. J. J. Vandeveld, *Über hämolytische Wirkungen isomerer Verbindungen*. Vf. prüfte die hämolytische Eigenschaft isomerer substituierter Benzoesäuren (Methyl-, Oxy-, Nitro- u. Aminobenzoesäure) und fand, daß die hämolytische Toxizität gewöhnlich abnimmt, wenn zwei Substituenten die Meta- oder Parastellung einnehmen. Auch nimmt im großen u. ganzen die Toxizität nach der Reihe Methyl-, Nitro, Oxy und Amino ab. Die drei Nitrobenzoesäuren besitzen nahezu dieselben

hämolytischen Eigenschaften. Die hämolytischen Erscheinungen sind von einer Eiweißpräzipitation begleitet; auch diese nimmt in der Reihe ab in der Stellung Ortho, Meta bis Para. (Biochem. Ztschr. 5. 358—64. 28/8. [8/7.] Gent.) RONA.

A. J. J. Vandeveld, *Untersuchungen über die chemischen Hämolytine*. (Zweite Mitteilung.) Nach der bereits in der ersten Mitteilung (Bull. Soc. Chim. Belgique 19. 288; C. 1906. II. 74) beschriebenen Methode hat Vf. die Hämolyse durch N-Verbindungen vom NH_3 bis zu Alkaloiden mit folgenden Ergebnissen untersucht. Die Substanzen wurden in wss.-alkoh. Lsg. geprüft und die kritischen Konzentrationen festgestellt (15,4888 = kritische Konzentration des reinen Alkohols in 100 ccm Lsg.):

Substanz	Kritische Konzentration in 100 ccm Lsg.		Kritischer Koeffizient Substanz $\% \times 100$ = 15,4888 — A. $\%$
	A. $\%$	Substanz $\%$	
NH_3	9,5316	0,0110	0,18
$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	1,5886	0,04	0,03
$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1,9857	0,05	0,04
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	13,5031	0,17	8,56
$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$	9,5316	0,12	2,01
$\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	—	—	} Hämolyse erst bei höheren A.-Konzentrationen, als A. allein
$\text{NH}(\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	11,1202	0,56	
$\text{N}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	10,3259	0,52	10,07
p- $\text{NH}(\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$	13,5031	0,34	17,12
p- $\text{NH}(\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)$	14,2974	0,36	30,22
Phenylurethan	4,7658	0,12	1,12
Saccharin	—	—	} Verhält sich ähnlich dem Phenylhydrazin
Antipyrin	14,2974	0,72	
Pyramidon	14,2974	0,72	60,45
Salipyrin	—	—	} Wie Phenylhydrazin und Saccharin
Brucein (0,5%)	12,3116	0,155	
Brucein (1%)	10,3259	0,26	5,03
Codein (0,5%)	12,7088	0,16	5,76
Kaffein (0,5%)	14,2974	0,18	15,11
Kaffein (1%)	13,5031	0,34	17,12
Veratrin (0,5%)	11,1202	0,14	3,20
Colchicin (0,5%)	13,5031	0,17	8,56
Colchicin (1%)	11,9145	0,30	8,39
Aconitin (0,5%)	10,3259	0,13	2,32

Einige weitere Angaben über andere Konzentrationen der Alkaloide und das Verhalten der Salze sind im Original einzusehen. Während die hämolytische Wrkg. von NH_3 und den aliphatischen Aminen groß ist, haben die aromatischen Verb. eine geringere und die Alkaloide eine sehr schwache hämolytische Kraft, die mit ihrer sonstigen Giftigkeit in keiner Beziehung steht. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 293—311. August-September. [30/5.] Gent. Städt. Lab.) LÖB.

Gustav Bayer, *Untersuchungen über Gallenhämolyse*. I. Mitteilung. Über die Hemmungswirkung normaler Sera. Die Unterss. ergeben, daß Cholesterin die hämolytische Wrkg. der gallensauren Salze nicht beeinflusst. Lecithin u. Cerebrin bewirken eine beträchtliche Verzögerung des durch die Galle hervorgerufenen

hämolytischen Prozesses, nie aber eine völlige Aufhebung desselben; in der Konzentration, in welcher das Lecithin im Blutserum enthalten ist, ist es der Gallenhämolyse gegenüber fast wirkungslos. Die untersuchte Hemmungswrkg. des normalen Tiereserums ist zum größten Teil (oder vielleicht ausschließlich) den Serum-eiweißkörpern zuzuschreiben. (Biochem. Ztschr. 5. 368—80. 28/8. [8/7.] Innsbruck. Inst. f. allg. u. exper. Pathol. d. K. K. Univ.) RONA.

W. A. Schmidt, *Untersuchungen über die Erzeugung hochwertiger Muskeleiweiß-antisera für die Fleischnifferenzierung*. Vf. zeigt, daß der zur Darst. von Muskeleiweißantiserum nötige Fleischpreßsaft, durch Berkefeldkerzen filtriert, von den Kaninchen ausgezeichnet vertragen wird, u. daß der durch die Filtration verursachte Verlust an wirksamen Eiweißstoffen für die Immunisierung ohne Belang ist. Der filtrierte Saft ist in hohem Maße zur Immunisierung geeignet; er erzeugt schon nach wenigen Injektionen ein Serum, welches nicht nur reich an Muskeleiweiß-, sondern auch an Bluteiweißpräcipitin ist. Für die *Unters. von Fleisch u. Fleischwaren* sollten solche Preßsaftantisera auf Grund ihrer doppelten Reaktionsfähigkeit ausschließlich benutzt werden. — Die Angaben PIORKOWSKIS, der durch Injektion von chemisch stark veränderten Muskeleiweißstoffen ein spez. Serum erzeugte, mit dessen Hilfe er imstande war, Auszüge aus frischem Fleisch der Herkunft nach zu unterscheiden, konnten nicht bestätigt werden. (Biochem. Ztschr. 5. 422—37. Cairo, Ägypten. Aus der chemischen und gerichtskemischen Abt. der Government School of Medicine.) RONA.

Fumihiko Urano, *Neue Versuche über die Salze des Muskels*. Unter Hinweis auf die im Original mitgeteilten Einzelheiten seien hier nur die folgenden Hauptergebnisse der Arbeit mitgeteilt. Durch isotonische Lsgg. von Rohrzucker läßt sich der Froschmuskel natriumfrei machen. Dadurch wird bewiesen, daß dieses Metall nur der Muskelgruppe oder der Zwischenflüssigkeit angehört. Auf Grund des Na-Gehaltes des gesamten Muskels läßt sich das Volumen der Zwischenflüssigkeit auf $\frac{1}{8}$ des Muskelvolumens berechnen. Das Magnesium muß in einer anderen Verteilung im Muskel vorhanden sein als das Kalium und Calcium, weil es im Preßsaft in geringerer Konzentration auftritt als im Gesamtmuskel. — Bei der Bereitung des Muskelpreßsaftes findet eine starke Zunahme der molekularen Konzentration statt, die offenbar durch die Zerkleinerung des Muskels bedingt ist, und die auf der Aufspaltung von wasserlöslichen Bestandteilen aus dem Stroma beruhen muß. Zweifellos ist an dieser Konzentrationszunahme in erster Linie die Phosphorsäure beteiligt, in zweiter Linie könnte auch die B. von Milchsäure in Betracht kommen. — Dem Froschmuskel kommt ein nicht unbeträchtlicher Gehalt an Sulfaten zu. — Die der Asche des Muskelpreßsaftes eigentümlichen Mineralstoffe sind, mit Ausnahme eines Teiles der Schwefelsäure, als in dem Preßsaft vorgebildet zu erachten. (Ztschr. f. Biologie 50. 212—46. Würzburg. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

A. Florence, *Giftigkeit des Urins*. Vf. sucht brauchbare Methoden zur Entscheidung der Frage, ob physiologische und pathologische Urine giftig sind. Da Urine der Menschen für Tiere stets physiologisch fremde Substanzen sind, so ist durch Injektionsverss. keine eindeutige Entscheidung möglich. Vf. macht auf folgende chemischen Rkk. aufmerksam:

1. Normaler Urin gibt mit dem Reagens von TANRET keinen Nd. Trübung weist auf Albuminoide und Alkaloide. Nach Entfernung der ersteren ist auf die letzteren mit demselben Reagens nochmals zu prüfen. — 2. Jodjodkalium (1,45 g KJ, 2,50 g J, 30 g W.) gibt mit normalem Urin keinen Nd., fällt aber Alkaloide und einige durch TANRETS Reagens nicht fällbare Toxine (Nervengifte). Da auch

Eiweiß gefällt wird, so ist dieses vorher zu entfernen. — 3. Bromsalzsäure fällt gleichfalls eine Anzahl Alkaloide. — 4. Die ERLICHsche Diazork. — 5. Für die äußerst wirksamen Toxine (Diphtherie, Tetanus) schlägt Vf. an Stelle der schwierigen und wenig praktischen Tierverss. vor, die Riechstoffe, welche die Toxine begleiten und in geringsten Mengen nachweisbar sind, zu extrahieren. Man kocht den Urin mit Alkali, am besten mit FEELINGScher Lsg., um Fette u. aromatische Harze zurückzubehalten, und äthert aus. Die Ggw. ausgesprochener Riechstoffe ist beweisend für die Ggw. von Toxinen im Urin. Vf. führt einige Fälle für dieses Verf. an. Bei Autointoxikation durch Gewebszerfall hat Vf. das Auftreten desselben charakteristischen Geruches beobachtet. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 441—47. August.)

LÖB.

Adolf Jolles, *Notiz über die stickstoffhaltigen Harnbestandteile*. Nach den Verss. entspricht die Differenz zwischen volumetrischem N im Harn vor und nach der Oxydation mit Permanganat dem Gehalte des Harnes an Harnsäure, Allantoin, Hippursäure, Oxalursäure, ferner an Eiweißkörper, Purinbasen nicht, sondern ist größer; es müssen demnach im Harn noch andere zu Harnstoff und NH_3 oxydierbare Substanzen vorhanden sein, die entweder noch nicht gekannt, oder deren Mengen zu niedrig datiert wird. (Biochem. Ztschr. 5. 419—21. 28/8. [28/7.] Wien. Chem.-mkr. Lab. von M. u. A. JOLLES.)

RONA.

Yves Delage, *Parthenogenetische Entwicklung in mit Meerwasser isotonischer Lösung, Züchtung von Seeigellarven bis zum Imagostadium*. Vf. hat seine Methode (S. 826) der künstlichen Parthenogenese dadurch verbessert, daß er zu 50 ccm der Salzlsg. 27 Tropfen einer $\frac{1}{10}$ -n. Tanninlsg. setzt, die Eier hineinbringt, dann nach 5 Min. 30 Tropfen einer $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 -Lsg. hinzufügt. Man läßt die Eier 1 Stunde in der Fl., wäscht sie dann mit Meerwasser, in welchem sie sich weiter entwickeln. Man erhält so regelmäßig gut entwickelte Larven, und zwar in dem Meerwasser isotonischen, manchmal hypotonischen Lsgg. Die Isotonie wurde kryoskopisch und durch Leitfähigkeitsdaten kontrolliert. Vf. prüfte die einzelnen Meersalze für sich und in Mischungen, stellte das Optimum der quantitativen Zus. der Lsgg. fest und fand die besten Resultate mit NaCl 70%, MgCl_2 30%. Diese Verss. lassen keine Konzentrationsänderungen der einzelnen Salze zu, da dadurch der osmotische Druck verändert wird. Deshalb macht Vf. eine zweite Versuchsreihe mit einer dem Meerwasser isotonischen Rohrzuckerlsg., zu der er isotonische Salzlsgg. hinzufügt. Dabei erhielt er bei den einzelnen Salzen stets Parthenogenese der Seeigeleier; jedoch sind die Wrkgg. und die Optima der Konzentration bei ihnen stark voneinander abweichend. Traubenzucker an Stelle von Rohrzucker wirkt weniger gut. Würden die Seeigeleier direkt mit einer Pinzette den Ovarien entnommen und in die mit Tannin und NH_3 versetzte Rohrzuckerlsg. gebracht, so trat trotz des Fehlens der Meersalze und der Elektrolyte Parthenogenese ein, die bei Schwächung des osmotischen Druckes durch Verdünnung mit W. etwas zurückging. *Die Ionen sind also bei der künstlichen Parthenogenese unnötig*. Die Methode mit Elektrolyten ist aber besser, und es ist dem Vf. gelungen, durch künstliche Parthenogenese Seeigel mit allen charakteristischen Organen zu erhalten, die ihr Larvendasein endgültig verlassen haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 443—52. [26/8.*])

LÖB.

J. Czajkowski, *Über die künstliche Darstellung therapeutischer Sera*. Das Verf. besteht darin, Reinkulturen von Bakterien in ihrer Nährflüssigkeit (Milz- u. Leberextrakten) so abzutöten, daß ihre enzymatischen Bestandteile nicht leiden, und sie dann, mit Hilfe von H_2O_2 als Sterilisierungsmittel, in physiologischer Kochsalzlsg. zu extrahieren. Die Darst. der Nährböden muß ebenfalls unter Erhaltung der in

den genannten Organen vorhandenen Enzyme geschehen, worüber Vf. genaue Vorschriften gibt. Für die Wirksamkeit der künstlichen Sera werden vom Vf. Belege gebracht. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 127—46. Febr.) PROSKAUER.

Alexandre de Poehl, *Die intraorgane Oxydation und die elektrische Rolle der Leukocyten als wichtiger Agenzien der Immunisation*. Nach dem Vf. wirkt Spermin ($C_5H_{14}N_2$) als Katalysator der inneren Oxydation, wodurch die Blutalkalescenz erhöht wird. Im alkal. Blut laden sich die Leukocyten negativ und ziehen die positiv geladenen Bakterien an. Dadurch entsteht das Bild der *Phagocytose* oder *gutartigen Leukämie*. In saurem Gewebesaft sind die Leukocyten positiv elektrisch, die Bakterien werden nicht gebunden, sondern zurückgestoßen, und es entwickelt sich die *bösartige Leukämie*. Durch Erhöhung der Blutalkalescenz mittels Spermins im Verein mit Serumtherapie und Anwendung kolloidaler Metalle soll die elektro-negative Funktion der Leukocyten verstärkt und damit eine Entgiftung und Immunisation erzielt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 487—89. [2/9.]) LÖB.

L. Hirschstein, *Die Beziehungen der endogenen Harnsäure zur Verdauung*. Wie es aus den Unterss. ersichtlich ist, steigert die Zufuhr auch von purinfreiem Eiweiß die Produktion der endogenen Harnsäure; dies weist deutlich darauf hin, daß diese zu einem hohen Prozentsatz (mindestens zu 70%) in der Verdauungstätigkeit ihren Ursprung hat. Unterss. des Magendarminhalts bei einem Hund nach Fütterung einer purinfreien Kost ergab, daß in dem vorher sicher purinfreien Nahrungsgemisch nach mehrstündiger Verdauung nicht unbedeutende Mengen von Purinbasen (hauptsächlich Guanin, in geringeren Mengen Adenin u. Xanthin) nachgewiesen werden konnten: demnach lieferten die Verdauungsdrüsen ein purinhaltiges Sekret. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 229—40. 29/8. Altona. Lab. der inn. Abt. des städt. Krankenhauses.) RONA.

Mme. u. M. Gatin, *Über die Verdaulichkeit der Mannanen durch die Diastasen der höheren Tiere*. Vff. haben früher (C. r. de la Soc. de biologie 58. 847) gezeigt, daß die Pankreas des Schweines, Kaninchenblut, Kaninchenserum, Hühnerserum, Pankreassaft des Hundes keine Mannose aus Mannan erzeugen. Vff. stellen weiter folgende Verss. mit Mannan enthaltenden Extrakten an: 1. *Wirkung der Darm- und Pankreasdiastasen des Schweines auf Nama Konyaku*. Das aus der Wurzel des Conophallus Konyaku durch Trocknen u. Pulvern der Knollen gewonnene *Konyaku* wird durch mehrstündiges Kochen mit Kalkwasser in *Nama Konyaku* verwandelt. Das Resultat der dreitägigen Verdauungsverss. bei 37° war negativ. Weder Reduktion, noch Phenylhydrazinrk. trat ein. — 2. *Wirkung der Darm- und Pankreasdiastasen des Schweines auf Kōri Konyaku*. Letzteres entsteht durch Ausfrierenlassen des W. aus *Nama Konyaku* und bildet eine poröse M. Es enthält Stärke und gibt durch die Verdauung geringe Mengen Glucosazon durch Spaltung der Stärke. Mannose tritt nicht auf. — 3. *Verdauungsversuch des Kōri Konyaku durch Magensaft*. Resultat negativ. Es scheint demnach erwiesen, daß Mannanen, die von Orientalen in der Form der Salepwurzeln, von den Japanern als *Konyaku* genossen werden, für Menschen und höhere Tiere unverdaulich sind. Vielleicht besteht ihre Funktion bei der Verdauung in einer Erleichterung der Peristaltik des Darmes. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 447—52. Aug. Inst. PASTEUR.) LÖB.

E. P. Cathcart u. C. E. Fawsitt, *Stoffwechsel während des Hungerns*. 2. Teil. *Unorganische Substanzen*. In der vorliegenden Mitteilung (vgl. S. 929) beschäftigen sich Vff. mit der Ausscheidung der Chloride, Sulfate, Phosphate, Ca, Mg, K, Na in einem Fall von zweiwöchentlichem Hungern. (Journ. of Physiol. 36. 27—32. 27/8. Glasgow. Univ.) RONA.

Walther Brasch, *Über das Verhalten nicht gärungsfähiger Kohlehydrate im tierischen Organismus. Mit besonderer Berücksichtigung des Diabetes.* Vf. suchte zunächst festzustellen, in wie fern Galaktose vom normalen Menschen oder Tier verwertet werden kann, sodann welchen Einfluß sie auf die N- und Zuckerausscheidung beim diabetischen Organismus ausüben kann. In Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren konnte die viel niedrigere Assimilationsgrenze der Galaktose im Vergleich zur Dextrose nachgewiesen werden. In bezug auf Glykogenbildung aus Galaktose, die sicher vorhanden ist, besteht zwischen Hund u. Kaninchen nur ein gradueller Unterschied. Bei phlorhizin-diabetischen Hunden und Kaninchen gibt die verfütterte Galaktose wenigstens zum Teil zur Erhöhung der ausgeschiedenen Dextrose Anlaß; ein anderer großer Teil erscheint als Galaktose wieder im Harn. — Unterss. mit Pentosen am diabetischen Tier zeigten, daß diese bei Einnahme per os eine Erhöhung des Eiweißstoffwechsels bewirken. Dabei ist ein gewisser Parallelismus zwischen der Höhe der N-Vermehrung und der ausgeschiedenen Pentose zu beobachten. Bezüglich weiterer Einzelheiten cf. Original. (Ztschr. f. Biologie 50. 113—62. München. I. Mediz. Klinik.) RONA.

V. Gerlach, *Beeinflußt Kakao die Ausnutzung von Stickstoffsubstanz und Fett der Nahrung?* Stoffwechselferss. an sich bei Normalnahrung, bestehend aus Linsenmehlsuppen, Fleisch, Wurst, Brot, Butter, Zwieback und Reis und Ersatz eines Teiles der Nahrung, namentlich der Suppen, durch Kakao (pro Tag 25 g mit 14,14% Fett — Monarchkakao) zeigten, daß die Ausnutzung des Nahrungseiweißes während der Kakaoperioden 88,5% betrug, wogegen sie bei der Normalnahrung 90% ausmachte. Im ersteren Falle war die Fettausnutzung 96,4%, in letzterem 95,9%. Diese Resultate stehen mit denjenigen von R. O. NEUMANN (Arch. f. Hyg. 58. 1; 60. 175; C. 1906. II. 1014; 1907. I. 1144; Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 12. 599; C. 1907. I. 287) nicht im Einklang. Eine irgendwie in Betracht kommende Änderung in der Ausnutzung des in der Gesamtnahrung eingenommenen Eiweißes und Fettes findet also nicht statt. (Berl. klin. Wchschr. 44. Nr. 17. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

V. Gerlach, *Der Einfluß des Fettgehaltes im Kakao auf die Ausnutzung von Stickstoffsubstanz und Fett der Nahrung.* Im Anschluß an seine früheren Ausführungen (vgl. vorsteh. Ref.) liefert Vf. weitere Beiträge zur obigen Frage. Die Verss. wurden in ähnlicher Weise, wie l. c., ausgeführt. Die Ausnutzung des Nahrungsfettes in den Kakaoperioden war um ein geringes, unwesentliches höher, als in den Normalperioden. In der Periode, in welcher täglich 25 g Kakao mit 13,2% Fettgehalt genommen wurden, stellte sich die Fettausnutzung um 0,3% besser, als in der Periode mit der gleichen Menge Kakao von 22,85% Fettgehalt. Die höchste Fettausnutzungszahl zeigt die Periode mit fettarmem Kakao. Es folgt daraus, daß die Fettausnutzung bei fettarmem Kakao ebensogut ist, wie bei fettreicherem, und mindestens ebensogut wie in den Normalperioden.

Die Behauptung JUCKENACKS (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 10. 41; C. 1905. II. 712), daß der Geschmack des Kakaos durch das starke Pressen nachteilig beeinflusst werde, wird durch die Beobachtungen des Vfs. nicht bestätigt. Man kann fettreichere und fettärmere Sorten im Handel zulassen, denn bei Einnahme von gemischter Kost ist die Ausnutzung der N-Substanz u. des Fettes der Nahrung eine gleich gute, ob täglich 25 g fettreicher Kakao oder die gleiche Menge fettarmer Kakao genommen wurden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 284—88. 15/8. [7/8.] Wiesbaden. Lab. v. Prof. MEINEKE u. Gen. Hyg. Abt.) PROSKAUER.

Eduard Pfleger, *Über den Einfluß einseitiger Ernährung oder des Nahrungs-*

mangels auf den Glykogengehalt des tierischen Körpers. Als Ergebnis der vom Vf. mitgeteilten Unterss. darf mit größter Wahrscheinlichkeit behauptet werden, daß die Leber bei vollkommener Entziehung der Nahrung bis zum Hungertode fortfährt, Glykogen zu bilden. Wird der Leber als Nahrung in überschüssiger Menge entweder nur Fett oder Eiweiß zugeführt, so hört die Glykogenbildung auf oder wird auf ein Minimum herabgedrückt. Wird aber der Leber als Nahrung in überschüssiger Menge ausschließlich Traubenzucker zugeführt, so nimmt die Glykogenbildung in außergewöhnlich starkem Maße zu. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 119. 117—26. 27/8. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

M. Ascoli und G. Izar, *Physiopathologische Wirkung kolloidaler Metalle auf den Menschen.* Aus den Unterss. ist zu entnehmen, daß die intravenöse und subcutane Zufuhr geringer Mengen (3—7 mg) stabilisierter kolloidaler Silber- und Platinklösungen eine ganz erhebliche Steigerung der N-Ausfuhr hervorruft. Insbesondere steigt die Harnsäureausscheidung bedeutend an, und zwar auch bei rektaler und stomachaler Einverleibung der kolloidalen Metalle. Ein relatives Anwachsen des Harnstoff-N kann auch nachgewiesen werden. Erhitzen im Autoklaven auf 120° hebt die physiologische Wirksamkeit des kolloidalen Pt und Ag auf. Kleine Mengen nicht stabilisierter kolloidaler Ag-Lsgg. üben keine merkliche Wrkg. auf den Stoffwechsel aus. (Biochem. Ztschr. 5. 394—409. 28/8. [16/7.] Pavia. Inst. für spez. Pathol. der K. Univ.) RONA.

Jacques Loeb, *Über die anticytolytische Wirkung von Salzen mit zweiwertigen Metallen.* In Weiterführung früherer Verss. (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 103. 503; C. 1904. II. 598) zeigt Vf., daß anscheinend alle zweiwertigen Metallionen die cytolytischen Wrkgg. einer alkal. NaCl-Lsg. (geprüft an befruchteten Eiern vom Seeigel) zu hemmen imstande sind. Die anticytolytische Wirksamkeit von MgCl₂ ist etwa 15 mal geringer als die einer CaCl₂-Lsg. (Biochem. Ztschr. 5. 351—57. 28/8. [15/7.] California. HERZSTEIN Research Lab. of the Univ.) RONA.

George Fahr, *Über die Wirkung des Kaliumchlorids auf den Kontraktionsakt des Muskels.* Aus den Beobachtungen folgt, daß bei der unvollständigen, reversiblen Kaliumlähmung des Muskels eine Verkleinerung der Zuckungshöhe, eine Verlängerung der Latenzzeit und eine Abnahme der Leitungsgeschwindigkeit unter starkem Dekrement der Erregungswelle zu gleicher Zeit in Erscheinung treten. (Ztschr. f. Biologie 50. 203—11. Würzburg. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

Gustave M. Meyer, *Vorläufige Mitteilung über die Giftigkeit einiger Anilinfarbstoffe.* Wegen der Widersprüche in den Angaben über die Giftigkeit der Anilinfarbstoffe hat Vf. Curcumin S, Tartrazin, Naphtholrot S, Carmoisin B, Naphtholgelb S, Helianthin, Ponceau 2R an Tieren auf ihre Giftigkeit im Vergleich zu K₂SO₄ untersucht. Alle diese Stoffe sind kräftige Gifte. Vf. macht an Hunden Dauerverss. u. untersucht nach Eingabe der Farbstoffe per os außer dem klinischen Allgemeinbild u. dem durch die Autopsie sich ergebenden Bilde die Ausscheidung im Urin, in der Galle, in den Fäces u. in der Milch einer Hündin, u. schließt Bemerkungen über den Einfluß der Teerfarben auf die peptische Verdauung in vitro an. Alle Farbstoffe werden unverändert mit den Fäces und zum kleinen Teil mit dem Urin ausgeschieden. Ihre Ggw. ließ sich in der Galle, aber nicht in der Milch nachweisen. Wie viele andere Substanzen, hemmen auch die Teerfarbstoffe die Peptolyse in vitro. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 892—909. Juni. [20/4.] New-York. Columbia Univ. Biol.-chem. Inst.) LÖB.

J. P., Über die Folgen der Fütterung der Bienen mit ultramarinhaltigem Zucker. Ultramarin entwickelt mit verd. SS. H_2S , CO_2 , SO_2 und S. Da der Honigmagen bei Bienen stark sauer (Ameisen-, Milch-, Äpfelsäure) reagiert, so wirkt Ultramarin in Zucker in Mengen, die vom Standpunkte der Nahrungsmittelkontrolle nicht zu beanstanden sind, bereits giftig. Zur Fütterung von Bienen muß deshalb der Zucker ganz frei von Ultramarin sein. (Pharm. Zentralhalle 48. 715—16. 29/8.) LÖB.

Hermann Hildebrandt, Über Bebeerin. Vf. stellte die physiologische Prüfung reiner Präparate von *Bebeerin* in seiner rechtsdrehenden wie linksdrehenden Modifikation, der Racemverb., des Jodmethylats der tertiären Verb. und des schwefelsauren Salzes an. Verss. an Fröschen zeigen zunächst, daß dem *Bebeerin* an sich eine curareartige Wrkg. zukommt, die durch den Übergang in die Ammoniumbase erheblich zunimmt, während gleichzeitig die Wrkg. auf das Herz verschwindet. Bei Verss. an weißen Mäusen war die Intensität der Wrkg. erheblich verschieden, je nachdem die rechtsdrehende oder die linksdrehende Modifikation angewandt wurde. Die (amorphe) Racemverb. wirkte nahezu so stark wie die rechtsdrehende kristallisierte Verb. Die beiderseitigen amorphen Modifikationen wirkten deutlich intensiver als die entsprechenden kristallisierten. Auch beim Kaninchen erwies sich die rechtsdrehende amorphe Modifikation als die am stärksten wirksame. 15 ccm der 3%ig. Lsg. der amorphen rechtsdrehenden Modifikation ruft beim Kaninchen von 1400 g nach wenigen Minuten mühsames Atmen, schließlich Atemstillstand hervor. In der gleichen Dosis hatte die rechtsdrehende kristallisierte Base keine Wrkg. — Bei innerlicher Darreichung erwies sich selbst 1,5 g des rechtsdrehenden amorphen *Bebeerins* als unwirksam. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 279—84. 29/8. Halle a. S. Pharmakol. Inst.) RONA.

D. Gurewitsch, Über das Verhalten des Kaffeins im Tierkörper mit Rücksicht auf die Angewöhnung. Bei der Prüfung der Frage, wie sich das Kaffein bei der chronischen Intoxikation im Organismus verhält, ergab es sich, daß jedenfalls eine Immunität erzielt werden kann, indem nach allmählicher Steigerung der Dosis, die sicher letal wirkende Dosis (für Kaninchen von über 2000 g eine einmalige Injektion von 0,4—0,5 g, für Ratten wie für Tauben 1—1½ ccm der 10%igen Lsg.) lange Zeit täglich eingespritzt werden konnte. In den Organen der mit Kaffein immunisierter Tiere werden ganz erhebliche Mengen von Kaffein wiedergefunden, die Ursache der Angewöhnung kann demnach nicht in einer vermehrten Zerstörungsfähigkeit der Gewebe gegenüber dem Kaffein liegen. Gerade das Gehirn, ferner auch die Muskeln, der immunisierten Tiere, beherbergen bedeutende Mengen Kaffein; es muß an eine aktiv erworbene Zellimmunität gedacht werden, wobei die Hauptmasse des Giftes gerade in dem Organ sich findet, das pharmakodynamisch am meisten auf die Wrkg. desselben reagiert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 214—21. 29/8. Zürich. Pharmakol. Inst.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. v. Behring, Sufonin, ein neues Desinfektionsmittel. Über potenzierte Leistungen kombinierter Desinfektionsmittel. Von der Erwägung ausgehend, daß durch das Zusammenwirken zweier oder mehrerer Mittel der desinfizierende Gesamterfolg größer wird, als einer einfachen Addition der Leistungsfähigkeit jedes einzelnen Mittels entspricht, und daß ferner, bei Verwendung dieser Mittel zu therapeutischen Zwecken, auch auf die Giftigkeit derselben Bedacht zu nehmen sei, empfiehlt Vf. das Sufonin. Dasselbe wird nach seiner Vorschrift vom Behringwerk in Marburg

hergestellt und besteht aus Mischungen, die außer Formaldehyd und H_2O_2 noch andere Körper enthalten. Durch letztere soll die Leistungsfähigkeit des Sufonins noch gesteigert werden. Das Zahlenverhältnis, in dem der Formaldehyd (f) mit H_2O_2 (s) im Sufonin vereinigt ist, wird durch die Formel fs ausgedrückt. Diese Mischung vermag lebende Krankheitserreger in so geringer Konzentration abzutöten, daß sie für den Organismus des Menschen und wertvoller Haustiere noch ungiftig ist.

Vf. knüpft an seine Ausführungen „*aphoristische Bemerkungen über die Wertbemessung der desinfizierenden Leistungsfähigkeit des Sufonins* und über die Nutzbarmachung dieses Mittels für die Bedürfnisse der Praxis“. Er berechnet den Wirkungswert des Sufonins nach funktionellen Einheiten, analog der Wertbemessung der sogenannten Heilsera. So wird eine kleine Einheit durch das Zeichen fs^1 gekennzeichnet; eine große oder „Normaleinheit“ heißt 1 ccm Normalsufonin oder „1 NS“ (= 100 fs^1). Das stärkste Sufonin ist 5-faches Normalsufonin (NS^5). Je nachdem 1 ccm reines W., Milch, Bouillon, Blutseram etc. eine kleine Sufonineinheit enthält, spricht Vf. von fs^1 -W., fs^1 -Milch u. s. f. Das Sufonin dient zur Desinfektion von Körperoberflächen lebender Individuen (z. B. der Hände von Melkern, von Chirurgen, des Kuheuters vor dem Melken mit fs^5 -W.), als therapeutisches Mittel, z. B. bei infektiösen Darmkatarrhen der Milchkälber, in Form von fs^1 -Milch oder fs^1 -W., als antiseptisches Mittel zur Bekämpfung von infektiösen Peritonitis-, Harnröhren-, Blasen- und sonstigen katarrhalischen Schleimhautinfektionen ($fs^{1/2}$ - bis fs^5 -W.), zur Desinfektion und nachträglichen Konservierung von Trinkwasser ($fs^{1/2}$ -W.), zur Milchkonservierung ($fs^{3/2}$ - bis fs^1 -Milch), zur Desinfektion und Konservierung einzelner Infektionsgiftlgg. (z. B. $fs^{1/2}$ -Tetanugiftlgg.), zur Konservierung antitoxischer Heilsera und zuckerhaltiger Fruchtsäfte. Vf. gibt eine ausführlichere Anweisung zur *Herst. von hepiniertes Sufoninmilch* (vgl. MUCH und RÖMER, Berl. klin. Wehschr. 43. 1004; C. 1906. II. 1859).

Die potenzierte Desinfektionswrkg. von Mischungen aus H_2O_2 und CH_2O ist von bestimmten Mengenverhältnissen beider Verb. abhängig. Es gibt Mischungen derselben, in welchen die gesamte Desinfektionsleistung geringer ist wie diejenige der beiden Komponenten. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß in Sufoninlgg. mit „potenzierter desinfizierender Leistungsfähigkeit“ des H_2O_2 durch den Zusatz von CH_2O im fs -Verhältnis eine größere Aktivität einerseits von H_2O_2 und andererseits von CH_2O bedingt wird, solange diese Verb. noch nicht irreversible chemische Verb. eingegangen sind (vgl. BAEYER und VILLIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2479; C. 1900. II. 939; NEF, LIEBIGS Ann. 298. 274; C. 98. I. 319; GEISOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 515; C. 1904. I. 786).

Zur Kontrolle der Sufonine wird die Gehaltsbest. des H_2O_2 mittels der $KMnO_4$ -Methode oder colorimetrisch mittels Jodzinkstärkelsg. bei Ggw. von $FeSO_4$ empfohlen. H_2O_2 läßt sich aber auch zusammen mit CH_2O titrieren durch $NaHSO_3$ -Lsg. $H_2O_2 + CH_2O$ ergibt sich aus der Verminderung des Jodtiters der $NaHSO_3$ -Lsg. Ferner wendet man die Säurebest. an (Indicator Phenolphthalein oder Lackmuslg. — p-Nitrophenol ist nicht so sicher). Die CH_2O -Best. geschieht nach BLANK und FINKENBEINER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2979; C. 99. I. 153; II. 686; 1901. II. 954). Die desinfizierende Wrkg. prüft man direkt mit Sporen avirulenter Milzbrandkulturen, die durch 5%ige Carbonsäure periodisch kontrolliert sind. (Behringwerk-Mitteilungen 1907. Heft 2. 1—24.)

PROSKAUER.

C. Bachem, *Über die Zusammensetzung und Giftigkeit des Harzgases*. Eine anläßlich eines tödlichen Unfalles mit *Harzgas* unternommene Analyse desselben ergab bei den verschiedenen Proben 31,6—54,2 Vol.-% CO_2 , 2,4—3,8 Vol.-% Äthylen, 0,0 u. 2,5 Vol.-% Sauerstoff, 10,6—39,1 Vol.-% CO , 22,3—23 Vol.-% schwere KW-stoffe, hauptsächlich Methan, kein Wasserstoff, kein Acetylen, keine Blausäure, 3,2—9,8

Vol.-% Stickstoff. — Spez. Gewicht des Harzgases berechnet sich zu ca. 1,17 (Luft = 1,00); es stellt ein farbloses Gas dar, von unangenehmem, an Schwefelkohlenstoff oder Mercaptan erinnerndem Geruch. — Die Todesursache in dem in Frage stehenden Falle ist dahin zu deuten, daß außer dem O-Mangel die großen CO₂- und CO-Mengen Bewußtlosigkeit und Erstickung herbeiführten. (Arch. f. exp Pathol. u. Pharmak. 57. 222—28. 29/8. Bonn. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

de Waele, Sugg und Vandevelde, *Ein Verfahren zur Gewinnung einer von lebenden Tuberkelbacillen und anderen lebensfähigen Keimen freien, in ihren genuinen Eigenschaften im wesentlichen unveränderten Kuhmilch. Eine Entgegnung auf den gleichnamigen Aufsatz von Much und Römer in Band V. 3* (vgl. Berl. klin. Wchschr. 43. 1004; C. 1906. II. 1859). Die Letztgenannten bezeichneten das von den Vf. angegebene Verf. der Milchsterilisierung mit H₂O₂ u. Beseitigung des Überschusses von H₂O₂ durch Zusatz einer Katalase in Form eines Blutderivates für die Herst. einer Säuglingsmilch als ungeeignet, weil die Farbe der Milch durch den Blutzusatz so verändert wird, daß die Milch unappetitlich aussieht. Demgegenüber weisen Vf. nach, daß ihrem Verf. zur Sterilisierung der Milch bei der Methode von MUCH und RÖMER eigentlich nichts Neues hinzugefügt sei, außer der Name „Perhydrasemilch“. Der Vorwurf, daß durch den von Vf. empfohlenen H₂O₂-Zusatz die Eiweißkörper gewisse Änderungen erleiden, ist ebenfalls nicht berechtigt, denn an diesen Änderungen sei weder das Verf., noch das H₂O₂ schuld, sondern ein proteolytisches Ferment in der Milch (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 11; C. 1904. II. 1244). Die von MUCH u. RÖMER verwendete Katalase, das Hepin, ist mit der Hämase so gut wie identisch. (Beitr. z. Klinik d. Tuberkulose 1907. 291—93. 28/8. Sep. v. Vf.)
PROSKAUER.

Ch. Girard u. Truchon, *Über die Destillation des Weines im luftleeren Raume.* In Ergänzung ihrer früheren Mitteilungen (S. 1006) geben Vf. noch die Analysen von Brantweinen, die aus Rot- und Weißweinen über freiem Feuer und im luftleeren Raume destilliert wurden (S. 1006), und von solchen Brantweinen, die aus den Rückständen von der Dest. im luftleeren Raume gewonnen wurden, nachdem diese einen Zusatz von A. erhalten hatten (1.) oder nach einem Zusatze von Zucker wieder vergoren worden waren (2.). Die Zus. der letzteren ist:

	1.		2.	
	über freiem Feuer	im luftleeren Raum	über freiem Feuer	im luftleeren Raum
Alkoh. Volumen-%	42,15	42,0	43,5	43,0
Grade SAVALLE	1,00	0	2,5	2
Säure	119,0	40,0	71,7	50,0
Aldehyd	13,6	4,5	16,3	7,0
Furfurol	0,1	—	0,2	—
Äther	113,1	54,4	145,6	81,8
Höhere Alkohole	—	—	100,0	100,0
Koeffizient der Nebenbestandteile	245,8	98,9	333,8	238,8

(Moniteur scient. [4] 21. II. 531—32. August.)

RÜHLE.

A. J. J. Vandevelde, *Über die Bestimmung der Giftigkeit von Essenz enthaltenen Spirituosen nach der hämolytischen Methode.* Als Indicium der maximalen Giftigkeit hat Vf. für Anisette mit 3 g Essenz im l in früheren Unterss. (Bull. du

Service de Surveillance de la Fabr. et du Comm. des Denrées alimentaires 1906. annexes, Examen des Denrées 17) die Zahl 8,7388 nach der hämolytischen Methode (vgl. Biochem. Ztschr. I. 1; C. 1906. II. 568) in folgender Weise ermittelt. Man bestimmt zunächst den Gehalt an A. der Spirituosen und bringt ihn durch Zugabe einer der zu untersuchenden Fl. gleichvolumigen Mischung von A. und W. auf 50 Vol.-%. Von dieser Fl. destilliert man nach Zusatz von 125 ccm W. 125 ccm ab, bestimmt in 120 ccm den Alkoholgehalt u. bringt dieselben wieder auf 125 ccm und einen Alkoholgehalt von 50 Vol.-% durch die berechnete Menge von A. und W. Diese Mischung wird mit 0,9 Grammvol.-% NaCl versehen und zur Verhinderung der Ausfällung von Essenzen noch ein gleiches Volumen A. von 50 Vol.-% mit 0,9 Grammvol.-% NaCl hinzugefügt. Mit dieser Lsg. wird der hämolytische Vers. angestellt. Da die für die Giftigkeit kritische Lsg. von reinem A. 15,4888%ig ist, so gibt die Differenz zwischen dieser Zahl und der in 100 ccm der zu untersuchenden Lsg. vorhandenen Menge A. bei der hämolytisch wirksamen Konzentration das *Indicium der Giftigkeit dieser Lsg.*

So findet Vf. in verschiedenen *Anisette*arten die Giftigkeitswerte: 2,1843, 1,7871, 2,9786. Die Verschiedenheit der Werte rührt von dem verschiedenen Gehalt an Essenz her:

Giftigkeitwert	Essenzgehalt im l	Giftigkeitwert	Essenzgehalt im l
8,7388	3 g	1,7871	0,61 g
2,1843	0,75 g	2,9786	1,02 g

Modifikationen in der Ausführung des Verf. sind im Original einzusehen. In gleicher Weise werden weitere Spirituosen (Curaçao, Kümmel etc.) untersucht. Alle untersuchten Spirituosen bleiben hinter der zulässigen Giftigkeitsgrenze weit zurück. (Bull. du Service de Surveillance de la Fabr. et du Comm. des Denrées alimentaires 1907. 63—78. Mai.)

LÖB.

Eury und Cailloux, *Verfälschung von Mehl mit Talk*. Zur Verfütterung an Schweine bestimmtes kleiehaltiges, grobes Weizenmehl enthielt etwa 10% Talk, u. zum Backen bestimmte Mehle etwa 5—10%. Es ist schwer, aus solchen Mehlen den Kleber zu gewinnen; bei einem Gehalte der Mehle an Talk von 15—20% ist dies unmöglich. Hierin liegt ein Hinweis auf eine Verfälschung eines Mehles mit Talk; auch die Chloroformprobe gibt hierfür einen Anhalt. Der Verdacht ist dann durch die Best. der Mineralstoffe nach den üblichen Verff. und deren quantitativen Zus. als berechtigt zu erweisen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 249—52. Mai. La-Rochelle.)

RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Gaubert, *Anwendung fremder, beim Wachstum die Gestalt eines Krystalles ändernder Substanzen zur Erkennung der Symmetrie*. Vom Harnstoffnitrat sind sowohl monokline, wie rhombische und rhombisch-hemimorphe Krystalle beschrieben worden. Durch Zusatz von Methylenblau, Pikrinsäure u. Pikraminsäure zur Mutterlauge gelang der Nachweis, daß das Salz tatsächlich monoklin ist ($1,1556:1:2,071$, $\beta = 56^\circ 5'$), u. daß der rhombische Habitus durch Assoziation nach einer zur Basis senkrechten Fläche erzeugt wird. Diese Verwachsung kann durch die optische Unters. nicht nachgewiesen werden, sie wurde dadurch demonstriert, daß ein auf einem Spaltblättchen verdunstender Tropfen symm. gestellte Kryställchen liefert, während diese Prismen auf dem Spaltblättchen eines einfachen Krystalles alle nach einer Richtung orientiert sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 378—80. [5/8.].)

HAZARD.

Paul Gaubert, *Doppelbrechung beim Bromargyrit*. An Bromargyrit von der Sierra Gorda (Chile) ließ sich durch Druck oder Stich mit einer Nadel Doppelbrechung erzeugen, die beim Erwärmen vollständig verschwand, bei wiederholtem Druck aber wieder erschien. (Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 266—67. Juni.) HAZARD.

W. Wernadski, *Über den Tetradymit in Rußland*. Bei der Unters. von Mineralien, die der Kaiserlichen Akademie zu St. Petersburg im 18. und 19. Jahrhundert zum Geschenk gemacht worden waren, hat der Vf. Proben eines Minerals gefunden, in welchem K. Nenadkewitsch S, Bi und Te auffand; die Proben stammen aus der im 18. Jahrhundert verlassenen Wöitzschen Grube (Gouvernement Archangel) und aus der SCHILOWO ISETSKISCHEN Grube (Ural). Die erste Probe enthielt auch etwas Selen. Das Mineral verdient sowohl als Begleiter des Goldes, als auch wegen seiner Seltenheit im europäischen Rußland Beachtung. Ebenso sind hier bisher keine selenhaltigen Mineralien entdeckt worden. — Das Gold aus der erwähnten Wöitzschen Grube hat die Zus :

Au	Ag	Cu	Pb	Unl.	Summe
89,76	9,45	0,35	Spuren	0,08	99,64%.

(Bull. Acad. St. Pétersbourg 1907. 27—28. 28/1.)

LUTZ.

G. Kasperowitsch, *Über Pyrrargyrit aus dem Perwoblagodatschen Bergwerk im Ural*. Das Mineral erwies sich bei der Unters. als Pyrrargyrit mit einer geringen Beimengung von Proustit. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1907. 171—73. 14/4. [14/3.] Moskau. Miner. Univ.-Inst.)

LUTZ.

W. Prinz, *Eine neue Fläche am Anatas*. Der Turmalinnadeln einschließende häufig auch mit Rutil verwachsene Anatas von Nil-Saint-Vincent (Brabant) weist mit großer Regelmäßigkeit die Bipyramide {449} auf. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 706—11. [8/6.*].)

HAZARD.

S. Popow, *Krystallinische Phosphate von den Ufern der Meerenge von Kertsch*. 1. Das erste Mineral, vom Vf. *Paravivianit* genannt, hat die Formel $(\text{FeMnMgCa})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; eine isomorphe Beimengung von phosphorsaurem Mangan, Magnesium und Calcium ist übrigens eine beständige und typische Erscheinung der Vivianite der Halbinseln von Kertsch und Taman (vergl. Analyse I). Das Mineral besteht aus hellblauen Krystallaggregaten, welche im auffallenden Licht fast stahlgrau erscheinen. — 2. Das zweite Mineral ist von dunkelgrüner, manchmal fast schwarzer Farbe; D^{20} 2,65. Die Analyse (cf. II.) führt zur Formel $(\text{FeMnMgCa})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Bereits STRUVE scheint dieses Mineral untersucht zu haben (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1856. 167); jedoch gibt er keinen Gehalt an Mn, Mg u. Ca an. Das Mineral ist ziemlich beständig u. scheint aus dem Paravivianit entstanden

	I.	II.	III.
P_2O_5	27,01%	28,20%	28,04%
FeO	39,12 „	9,49 „	—
Fe_2O_3	—	32,93 „	41,82 „
MnO	2,01 „	1,92 „	2,57 „
MgO	1,92 „	1,55 „	1,22 „
CaO	0,48 „	0,47 „	0,79 „
H_2O	28,75 „	24,98 „	24,98 „
Summe	99,29%	99,54%	99,42%

} 43,53%

} 46,31%

zu sein. Der Vf. nennt es *Kertschenit*. Bemerkenswert an dem Mineral ist der Umstand, daß 4 Mol. W. schon bei 100° entweichen, die übrigen 3 aber fester gebunden sind. — 3. Außer den Phosphaten, welche Eisenoxydulsalze enthalten, gibt es auch noch aus Eisenoxydverbb. bestehende. Sie stellen die letzte Stufe der Oxydation des Paravivianits vor. Ein solches Mineral wurde vom Vf. untersucht (vergl. Analyse III.) und als *Oxykertschenit* bezeichnet. Es besitzt die Formel $(\text{MnMgCa})\text{Fe}_8\text{P}_6\text{O}_{33}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ u. ist verschieden vom „Hydrophosphat des Eisenoxyds“, welches TSCHIRWINSKI (Jahresber. d. Mineralogie und Geologie Rußlands 7. 20) untersucht hat, und das derselben Gegend entstammt. Das Mineral hat braune Farbe und die D. 2,65. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1907. 127—40. 28/3. Moskau. Miner. Inst. d. Univ.) LUTZ.

B. Szilárd, *Über die wahrscheinliche Bildung des Thorianits und des Uraninits*. Der Gehalt des Thorianits an Ur schwankt von 4—11%, an Th von 65—74%, während Uraninit 65—74% Ur und 4—11% Th enthält. Vf. hatte früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1145; C. 1907. I. 612) einen Körper beschrieben, der, durch Auflösen von Thoriumhydrat in Urannitratlg. und Verdampfen der Fl. erhalten, in seiner Zus. dieselben Schwankungen zeigt, wie Thorianit. Löst man umgekehrt Uranhydrat in Thoriumnitratlg., so erhält man Verbb. von den Eigenschaften u. der Zus. des Uraninits. Vf. glaubt, daß die natürliche B. der Mineralien analog der künstlichen B. verlaufen ist. Die Salze des Th und Ur haben die Eigenschaft, auch die Hydrate der seltenen Erden und fast aller in den beiden Mineralien vorkommenden Metalle zu lösen. Die Analysen zeigen, daß Ur u. Th in den beiden Mineralien in entsprechenden, aber entgegengesetzten Beziehungen stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 463—64. 25/8. [19/8.]) LÖB.

Eugen Hussak, *Über Hussakit*. In prismatischem Xenotim von Dattas hatte GORCEIX (Ztschr. f. Krystallogr. 13. 424) 35,64 P₂O₅ und 63,75 Yttererden gefunden und Vf. (Ztschr. f. Krystallogr. 24. 429) das Achsenverhältnis bestimmt. 1901 bezeichneten KRAUS u. REITINGER (Ztschr. f. Krystallogr. 34. 268; C. 1901. I. 1239) die gleiche Substanz auf Grund eines angeblichen SO₃-Gehaltes als neues Mineral, das sie Hussakit nannten, letzterer hielt in seiner Dissertation 1902 diese Bestimmung aufrecht. 1905 sprach sich bereits BRÖGGER (Nyt Magazin for Naturvidenskaberne 42. 1; C. 1905. II. 697) gegen die Selbständigkeit des Hussakits aus, doch ist der Name in alle Lehrbücher übergegangen u. von RÖSLER als weitverbreiteter accessoirischer Gemengteil besonders kaolinisierter Granite auch der Hussakit angegeben worden (Ztschr. f. Krystallogr. 36. 258; C. 1902. II. 817). Jetzt fand FLORENCE in Material von Dattas 35,99 P₂O₅, 63,25 Yttererden, 0,11 SO₃, 0,52 Unlösliches, auch TSCHERNIK sowie PRIOR erhielten nicht mehr SO₃, als in den Reagenzien enthalten sein kann. Vf. konnte sich überzeugen, daß von RÖSLER als Hussakit bezeichnete Substanz Zirkon war. Nach alledem ist Hussakit kein selbständiges Mineral, sondern ein gewöhnlicher, nur prismatisch ausgebildeter Xenotim. (Zentralblatt f. Min u. Geol. 1907. 533—36. 1/9. Sao Paulo.) HAZARD.

Hermann Credner, *Die Genesis des sächsischen Granulitgebirges*. Für den Granulit wird statt der während der letzten 30 Jahre angenommenen sedimentären wieder eruptive Entstehung behauptet und bewiesen. Damit ist die alte Anschauung NAUMANNs als richtig anerkannt worden, nur ist an Stelle von dessen Erhebungskrater der moderne Begriff eines Lakkolithen getreten, durch den der umhüllende, vom Cambrium bis zum Devon reichende Glieder umfassende Schiefermantel kontaktmetamorph beeinflußt worden ist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 513—25. 1/9. Leipzig.) HAZARD.

Frank B. Wade, *Über die Radioaktivität von „Kalksalz“*. Das bei der Verdampfung des Meerwassers unter dem Einfluß der Sonne sich ausscheidende Salz — Kalksalz — ist hauptsächlich Gips mit etwa 0,65% CaCO_3 . Proben dieses Salzes zeigten eine Aktivität von 18×10^{-16} derjenigen des Ra, während der gesamte Seewasserrückstand ca. $0,15 \times 10^{-12}$, also höhere Aktivität, zeigt. Vf. findet, daß beim Kochen des Kalksalzes mit NaOH , Auswaschen des Unlöslichen mit W. und Auflösen in HCl bei mehrfacher Wiederholung dieses Prozesses ein stärker aktives Prod. resultiert. Es scheint also annähernd das ganze radioaktive Material bei dieser Behandlung in den unl. Teilen zurückzubleiben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 941—42. Juni. [16/4.] Shortbridge. Hochschule.) LÖB.

A. Lacroix, *Die Fumarolenmineralien des Vesuvausbruches im April 1906*. Bei der Abkühlung des Magmas entstehen nacheinander Fumarolen 1. mit K- und Na-Salzen, 2. saure, 3. mit Chlorammonium u. 4. sulfhydratische. — Zu Gruppe 1 gehören Mineralien mit hohem F. So haben sich an den Kraterwänden Krusten von Sylvin, Steinsalz, Apthitalit mit Hämatitlamellen gebildet. Durch Lösen derselben u. Wiederauskrystallisieren wurden Alkalichlorüre, Kaliumsulfat, Mirabilit, Chalkanthit, Cyanochroit, von ZAMBONINI auch Pikromerit u. Metavoltit erhalten. Das Kupfer scheint aus der Tiefe als Cu_2Cl_2 (Nantokit) zu kommen, außerdem ist es im Eriochalcit ($\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), im Melanothallit (?), Tenorit enthalten. Von Pb-Mineralien fanden sich hier Cotunnit, Pseudocotunnit, Bleiglanz (Pyrit, Pyrrhotin, Magnetit u. Hämatit in dessen Begleitung), Palmierit (S. 627) u. Anglesit. — In den Auswurfblöcken wurden gefunden: Sylvin, Steinsalz, Chloromanganokalit, Anhydrit, Trona, u. rhomboedrische oder monokline Pseudomorphosen nach einem nicht bestimmbar Mineral. Die sauren Fumarolen lieferten Chlorüre (Erythrosiderit, Chloroaluminit, Chlorocalcit etc.), Sulfüre und Schwefel (Realgar). Die Prodd. der übrigen Fumarolen ergeben sich aus deren Namen, schließlich wurde noch Opal beobachtet, der eine Hyalitkruste überzog. (Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 219—66. Juni.) HAZARD.

Raymond Foss Bacon, *Die Kraterseen des Taal-Vulkans*. Es werden die quantitativen Analysen von drei aus heißen Kraterseen entnommenen Wasserproben mitgeteilt, auf Grund deren der Mineralgehalt in der Hauptsache aus Fe- und Al-Chloriden u. -Sulfaten besteht. Von Bedeutung namentlich im Hinblick auf neuerdings geäußerte Meinungen über die Ursache vulkanischer Eruptionen ist, daß sich nur in einem dieser Wässer eine schwache Spur von Radium nachweisen ließ, und alle selteneren Elemente fehlten. (The Philippine Journal of Science 2. 115—26. Mai. Manila.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

B. J. Manning und W. R. Lang, *Die Bestimmung von Borsäure und von Boraten in Nahrungsmitteln und Handelsprodukten*. Das bereits früher (Journ. Soc. Chem. Ind. 25. 397; C. 1906. II. 819) von den Vff. beschriebene Verf. ist zur Best. von Borsäure in Milch, Methylalkohol und Kochsalz weiter ausgearbeitet worden. 1. Milch. 300 ccm davon werden mit 400 ccm Äthyl- oder Methylalkohol in einem Destillierkolben gemischt, 70 ccm konz. H_2SO_4 hinzugefügt und destilliert; von Zeit zu Zeit ist noch mehr A. hinzuzufügen, um die Dest. der Borsäureester sicher zu Ende zu führen. Im Destillate ist dann, wie früher angegeben, die Borsäure entweder als Ba-Borat zu fällen oder nach dem Auffüllen auf 1 l mit W. in 100 ccm dieser Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH und Glycerin (30 ccm) zu titrieren. Die Vff. finden, daß 50 Teile Borsäure in 10000 Teilen Milch noch einen deutlichen Nd. von Ba-

Borat geben, während 10 Teile nur eine schwache Trübung veranlassen. Steigt bei der Dest. die Temperatur auf etwa 80°, so kann es vorkommen, daß geringe Mengen Fettsäuren (Ölsäure) mit übergehen; diese machen sich nach dem Zusatz der BaCl₂-Lsg. durch das Entstehen eines Nd. kenntlich, von dem vor dem Titrieren abzufiltrieren ist. Kontrollverss. ergaben, daß bei Verwendung von 1,5 g Borsäure nach beiden Verf. wieder gefunden wurden 99,4, bzw. 99,55%; bei Verwendung von 0,12 g Borsäure entsprechend 91,1 und 92,1% und von 0,03 g Borsäure 63,3 und 69,2%. — 2. Methylalkohol. 300 ccm davon werden nach Zusatz von 25 ccm konz. H₂SO₄ destilliert, bis die Temperatur auf 75° gestiegen ist, und im Destillat die Borsäure nach einem der beiden oben angegebenen Verf. bestimmt. Es wurden in 1 l Methylalkohol 0,0183 g und 0,0160 g Borsäure nachgewiesen. — 3. Kochsalz. Etwa 5 g Salz werden in der nötigen Menge konz. H₂SO₄ gel. und mit 300 ccm Methylalkohol abdestilliert. Mit dem Destillat ist wie oben angegeben zu verfahren. In 100 g Kochsalz wurden 0,88 g und 0,874 g Borsäure gefunden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 803—4. 31/7. [16/5.*]) RÜHLE.

F. Foerster, *Über den Einfluß der Temperatur auf die elektrolytische Metallabscheidung.* (Nach Verss. von F. Blankenberg, A. Brunner, H. Lee u. W. Römmler.) Die bekannte Beschleunigung der elektroanalytischen Metallfällung durch Temperaturerhöhung wird gewöhnlich durch die Begünstigung der Diffusion erklärt, doch ist dieser Umstand sicher nicht der einzig maßgebende. SPITZER hatte nämlich beobachtet (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 361; C. 1905. II. 106), daß die Kathodopotentiale von Cu u. Zn bei ihrer Abscheidung aus stark cyankalischer Lsg. wider Erwarten mit wachsender Stromdichte stark ansteigen; es scheinen daher in diesen Lsgg. der Metallabscheidung Reaktionswiderstände entgegenzustehen. Zur weiteren Unters. wurden ähnliche Verss. mit Silber u. Cadmium in cyankalischer Lsg. unter starker Rührung der Elektrolyte ausgeführt, doch zeigten hier die Potentialstromkurven das normale Verhalten; dasselbe ergab sich mit Cu u. Zn bei 75°. Die Temperaturerhöhung beseitigt also den Reaktionswiderstand und beschleunigt den Zerfall des Cu- und Zn-Cyankomplexes. Auch LE BLANC und SCHICK hatten gefunden, daß der Zerfall des Cu- und Zn-Cyankomplexes längere Zeit beansprucht als der des Ag- und Cd-Komplexes (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 8; C. 1905. I. 421). Dementsprechend ist auch die Stromausbeute bei der Cu-Fällung in stark cyankalischer Lsg. bei 18° viel geringer als bei 75° (0,7% gegen 80,5% bei 5·10⁻³ Amp/qcm). Einen ähnlich langsamen Verlauf nimmt auch die Abscheidung von Nickel aus dem NH₃-Komplex, während sich der Fällung von Cu und Zn aus diesem keine Widerstände entgegensetzen. Dieser Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit erlaubt unter Umständen eine quantitative Trennung zweier Metalle, auch wenn ihre Gleichgewichtspotentiale nicht sehr verschieden sind, z. B. die von Cu und Cd in cyankalischer Lsg. Umgekehrt verhindert er die Trennung von Ni u. Zn in ammoniakal. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur, ermöglicht sie aber bei erhöhter (90°). Eisen und Nickel werden auch aus den nicht komplexen schwachsauren Sulfat- u. Chloridlsgg. bei höherer Temperatur mit wachsender Stromausbeute abgeschieden. Gleichzeitig nimmt beim Fe der H-Gehalt des Nd. ab. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 561—67. 16/8. [12/5.*] Votr. Hauptversamml. Deutsch. Bunsengesellsch. Hamburg.) SACKUR.

G. v. Knorre, *Über die Chrombestimmung im Stahl, insbesondere bei Anwesenheit von Wolfram.* Vf. hat das früher (Ztschr. f. angew. Ch. 16. 1097—1107; C. 1904. I. 120) beschriebene Persulfatverf. bei der Best. des Chromgehaltes in Stählen durchgeführt. — 1. Bei Abwesenheit von Wolfram. Es werden je nach dem Cr-Gehalt 1,5—10 g Stahl in Arbeit genommen, ebenso richtet sich nach dem Cr-Gehalt die Stärke der zum Lösen der Probe zu verwendenden H₂SO₄ (vgl. BURGER,

Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4068; C. **1907**. I. 393), die Temperatur wird dabei bis zum Sieden gesteigert. Nach der Oxydation mit Persulfat wird die Fl. auf ca. 500 ccm verd., mit 20 ccm verd. H_2SO_4 versetzt und ca. 20 Minuten lang gekocht. Hierbei scheidet sich eventuell vorhandenes Mn als Mangandioxydhydrat aus. Dasselbe ist abzufiltrieren und kann zu einer Mn-Best. benutzt werden. Im Filtrat bestimmt man das Cr maßanalytisch. Vor der Titration des Überschusses von Ferrosalz muß stark verd. werden. — 2. Bei Anwesenheit von Wolfram. Zum Lösen der Probe wird eine 50%ige H_2SO_4 verwendet. Das zurückbleibende, schwarze, metallische W oxydiert man durch Zusatz von kleinen Mengen HNO_3 (D. 1,2) zu gelbbraunem Wolframsäurehydrat. Durch Hinzufügen von Natriumphosphat und überschüssiger konz. KOH oder NaOH führt man das Wolframsäurehydrat in lösliches Wolframat über. Diese alkal. Fl. wird darauf langsam wieder mit verd. H_2SO_4 angesäuert, es muß eine klare Lsg. entstehen. Im übrigen wird die Best. wie bei 1 ausgeführt. Infolge der Anwesenheit reichlicher Mengen von H_3PO_4 wird das Mn zweckmäßig in einer gesonderten Probe nach früheren (Stahl u. Eisen **27**. 380—83; C. **1907**. I. 1354) Angaben des Vfs. bestimmt. (Stahl u. Eisen **27**. 1251—56. 28/3. [30/4.] Charlottenburg.) HEIDUSCHKA.

W. A. Hargreaves und W. T. Rowe, *Der Nachweis von Quecksilber in Explosivstoffen*. Da $HgCl_2$ schon in kleinsten Mengen (1 : 200 000) das Eintreten der ABELschen Wärmeprobe bereits um mehrere Minuten verzögern kann, ist es wichtig, zu wissen, ob ein Sprengstoff, wie Gelignit, Sprenggelatine und ähnliche, solches enthält oder nicht. Vf. empfehlen hierzu ein Verf., das auf der Sublimierbarkeit des $HgCl_2$ bei ziemlich niedriger Temperatur beruht. Zu dem Zwecke werden 100 g eines Sprengmittels mit 100 g Kreide gemischt und in einem mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Erlenneyer in einem Wassertrockenschranke erhitzt, nachdem jener durch das Ableitungsrohr mit einer außerhalb des Trockenschrankes stehenden WOLFFSchen Flasche, die 50 ccm W. und 0,75 ccm konz. H_2SO_4 enthält, verbunden wurde. Durch den App. wird ein mäßiger Luftstrom gesaugt. Nach 2 Stunden ist etwa vorhandenes $HgCl_2$ in die verd. H_2SO_4 sublimiert, aus welcher es durch Elektrolyse niedergeschlagen wird. Man bedient sich hierzu einer Goldblattkathode und einer Pt-Anode, eines Stromes von etwa 0,5 Ampère und 2 Volt Spannung. Größere Mengen Hg sind ohne weiteres auf der Kathode zu erkennen, kleinere sind u. Mk. nachzuweisen. Zu dem Zwecke wird die trockene Kathode zusammengerollt, in ein kleines Probegläschen von 6 mm Durchmesser und 35 mm Länge getan und mit diesem in einer Metallhülse vorsichtig erwärmt, nachdem die Öffnung des Probegläschens durch ein genau darauf passendes Glasplättchen bedeckt worden war, an welches das Hg sublimiert. In einigen Geligniten kann Hg auch leicht nach dem Verbrennen kleiner Mengen im Rückstand davon nachgewiesen werden durch Digerieren desselben mit verd. H_2SO_4 und Elektrolyse dieser Lsg. wie oben. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 813. 31/7. [24/6.] Port Adelaide, Süd-Austr.) RÜHLE.

H. Pellet, *Über die Einflußlosigkeit der Verdünnung auf die Polarisierung der Flüssigkeiten der Rohrzuckerfabrikation*. Die Beobachtungen von DEERE (Sugar Cane **1907**. Januar), daß die Polarisierung von Säften und Melassen mit der Verdünnung zunimmt, sind nicht einwandfrei und konnten zudem bei einer in 3 Laboratorien vorgenommenen Wiederholung der Verss. nicht bestätigt werden. Nur bei Anwendung der Methode SCHEIBLER zur Best. des Einflusses des Bleind. muß der Einfluß der Verdünnung berücksichtigt werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. **24**. 1627—29. Juni.) MACH.

H. Pellet, *Über die Einflußlosigkeit des Bleiniederschlages bei der Analyse von Produkten der Rohr- und Rübenzuckerfabrikation. Über die Einflußlosigkeit des Kaliumacetats auf die Polarisation des Zuckers.* Entgegen den Befunden von SACHS und DEBARRIERE konnte Vf. bei neuen Verss. irgend einen Einfluß von Kaliumacetat, welches bei der Bleifällung durch doppelte Umsetzung entsteht, nicht ermitteln. Vf. stellt von neuem ausdrücklich fest, daß der in den zuckerhaltigen Filtrats der Rohr- und Rübenzuckerfabrikation erzeugte Bleind. die Polarisation des Filtrats nicht beeinflußt; es ist anzunehmen, daß der Nd. eine Zuckermenge einschließt, die dem Volumen des Nd. nahezu proportional ist, so daß der durch das Volumen des Nd. bedingte Polarisationszuwachs kompensiert wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1630—33. Juni.) MACH.

Cecil Revis, *Schnelle Bestimmung der Milchtrockensubstanz.* Nach dem Verf. von STOKES wird die in Porzellanschälchen befindliche Milch durch Zusatz einiger Tropfen einer 10%ig. alkoh. Essigsäurelsg. koaguliert, wodurch einer Hautbildung beim Eindunsten vorgebeugt und ein schnelles Trocknen ermöglicht wird. SEGIN (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 2. 115; C. 1906. I. 1190) hat gezeigt, daß hiernach Ergebnisse erhalten werden, die um 0,4% zu hoch ausfallen können. Gewöhnlich werden durchschnittlich 0,2% zuviel gefunden. Vf. benutzt deshalb Aceton; er fügt zu 2,5 g Milch, die in einem flachen Milchsälchen nach STOKES ausgewogen oder in ein solches ausgemessen wurden, 1 ccm Aceton und erhitzt 12 Minuten auf dem Wasserbade. Das Aceton siedet langsam, wobei die Eiweißstoffe ausfallen; schließlich verbleibt die Trockensubstanz in 2 Schichten getrennt oder als wabenförmige M., die nach 2-stdg. Trocknen im Wassertrockenschrank vollkommen getrocknet ist. Die so erhaltenen Ergebnisse sind höher als nach dem Verf. der „Gesellschaft Öffentlicher Chemiker“ erhaltene (The Analyst 13. 26), der Unterschied ist also konstant und beläuft sich im Durchschnitt auf etwa 0,09%. (The Analyst 32. 284—85. August. [5/6.*]) RÜHLE.

Cecil Revis und George Arthur Payne, *Die Bestimmung der Salicylsäure in Milch und Rahm.* Da das bei dem bisherigen Verf. verwendete $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ neben Eiweißstoffen auch einen Teil der Salicylsäure mit fällt, und diese infolge ihrer geringen Löslichkeit in W. bei Benutzung wss. Lsgg. auch von den Eiweißstoffen selbst mit niedergerissen wird, benutzen Vf. folgendes Verf.: 20 ccm Milch oder 20 g Rahm werden in einer Stöpselflasche oder in einem Wägegölchen von wenigstens 75 ccm Inhalt mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gegen Lackmuspapier genau neutralisiert und nach Zusatz von 40 ccm neutralem, absol. oder rektifiziertem A. in h. W. von etwa 95° erhitzt, wobei in Zwischenräumen von 15 Minuten zu schütteln ist. Nach Beendigung der Fällung und Abkühlen der Flasche wird so viel W., als dem Volumen der ausgefällten Eiweißstoffe und des Fettes entspricht, abzüglich der ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zugefügt. Bei 20 ccm Milch sind hierfür etwa 2 ccm W. erforderlich, bei Rahm richtet sich die Menge des zu 20 g zuzufügenden W. nach dem Fettgehalte; ein solcher von 55, 50, 40, 30% macht einen Zusatz von W. von entsprechend 12,5, 11,4, 9,3, 7,2 ccm nötig. Nun wird der Inhalt der Flasche durch Filtration, besser durch Zentrifugieren von Nd. getrennt und 40 ccm des Filtrats in einer 500 ccm-Flasche mit 100 ccm W. verd. und mit NaOH deutlich alkalisch gemacht. Nachdem hiervon 60 ccm langsam abdestilliert worden sind, wird der Rückstand in eine 250 ccm-Flasche übergeführt, mit 2 ccm einer Lsg. von Kaliumquecksilberjodid (1,35 g HgCl_2 und 3,32 g KJ werden in 64 ccm W. gel. und hierzu 20 ccm starke H_2SO_4 gefügt) versetzt und zur Marke aufgefüllt. Nach wenigen Minuten wird filtriert; 100 ccm des Filtrats werden 3 mal mit je 200 ccm Ä. ausgezogen, die Ätherauszüge in einem Scheidetrichter 2 mal mit wenig W. gewaschen, mit

20 ccm W. und Phenolphthalein versetzt und nun unter Zusatz von $\frac{1}{10}$ -n. NaOH geschüttelt, bis das W. dauernd rot gefärbt erscheint. Nach 2—3 maliger Wiederholung dieser Verrichtung werden die wss. Auszüge in einer 100 ccm-Flasche mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 neutralisiert und zur Marke aufgefüllt. Die Lsg. dient dann in üblicher Weise zur colorimetrischen Best. der Salicylsäure. Kontrollverss. zeigen, daß das Verf. sehr genau ist. (The Analyst 32. 286—88. Aug. [5/6.*]) RÜHLE.

Georg Gregor, *Über den Blutnachweis mittels Benzidins*. Vf. prüft die von SCHUMM (S. 746) u. UTZ (S. 850) empfohlene Methode mit den gleichen Resultaten nach. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 45. 477—78. 31/8. Czernowitz. Kreisapotheker.) LÖB.

Oscar Dinglinger, *Untersuchungen einiger Handelsfaktisse in ihrem Zusammenhange mit Kautschuk*. Der acetonunl. Anteil der Faktisse wurde durch 3-stg. Extraktion mit Aceton im SOXHLETSchen App. mit Rückflußkühler bestimmt. Der Rückstand wurde dann 2 Stunden bei 102° getrocknet und gewogen; der in ihm enthaltene gebundene S wurde durch Verbrennung nach DENNSTEDT bestimmt, indem das PbO_2 , das den S aufgenommen hatte, in einem Kolben 2 Stunden mit 250 ccm 4% ig. Sodalg. geschüttelt und in 200 ccm dieser Lsg. hierauf die H_2SO_4 mit $BaCl_2$ wie üblich gefällt wurde. Der Gehalt des Faktis an Gesamtschwefel wurde in gleicher Weise bestimmt; die Differenz hieraus und des im Faktis enthaltenen gebundenen S ergibt die Menge des freien S. Die Oxydationsfähigkeit der Faktisse wurde im „Laboratoriumsvakuumtrockenapp.“ von DITMAR (Gummi-Ztg. 20. 945) bestimmt; es ergaben sich hierfür zum Teil negative Werte, wohl als Folge der gleichzeitigen mehr oder minder beträchtlichen Oxydation des freien S. Oxydationsverss. an Gemischen aus Kautschuk und Faktissen (100 : 10) und 5 Teilen S zeigten, daß Oxydation im O-Strome beträchtliche, aber schwankende (von 0,93 bis 2,26%) Gewichtszunahmen verursachte, während die Ergebnisse bei Verwendung trockener (Gewichtszunahme zwischen 0,39 und 0,62%) oder feuchter (Gewichtszunahme zwischen 0,48 und 0,61%) Zugluft recht gleichmäßig ausfielen. Trockene schein stärker zu oxydieren als feuchte, da der Kautschuk aus letzterer auch Feuchtigkeit aufnimmt, die ihn anscheinend gegen Oxydation schützt; denn nach dem Trocknen der der Einw. feuchter Luft ausgesetzt gewesenen Proben zeigen sie eine geringere Zunahme (zum Teil negative Werte hierfür) als mit trockener Luft behandelte Proben. (Chem.-Ztg. 31. 736—37. 24/7. Graz. Kautschuklab. Dr. DITMAR.) RÜHLE.

E. Marckwald, *Untersuchungen einiger Handelsfaktisse in ihrem Zusammenhange mit Kautschuk*. Vf. bemerkt, daß das Verf. DINGLINGERS (vgl. vorst. Ref.) der Best. des acetonlöslichen Teiles der Faktisse fehlerhaft sei, da sich diese mit Aceton verschieden schwer ausziehen ließen, und die Extraktion nach 3 Stunden kaum jemals beendet sei. Nicht selten wären 20 und mehr Stunden hierzu erforderlich, und es erschiene zweifelhaft, ob sie in manchen Fällen überhaupt in dieser Weise zu Ende geführt werden könne. (Chem.-Ztg. 31. 818. 17/8. [25/7.] Berlin.) RÜHLE.

R. Ditmar, *Untersuchungen einiger Handelsfaktisse in ihrem Zusammenhange mit Kautschuk*. Vf. erwidert auf die Einwendungen MARCKWALDS (vgl. vorstehendes Referat) gegen die Arbeit DINGLINGERS, daß die Angabe einer 3-stgd. Extraktion nur eine ungefähre sei, und daß sie bei den verwendeten guten Handelsfaktissen zur völligen Erschöpfung vollkommen ausgereicht habe. Die Einwände MARCKWALDS erschienen somit hinfällig. (Chem.-Ztg. 31. 818—19. 17/8. [9/8.] Brunnen.) RÜHLE.

Technische Chemie.

J. Tillmans, *Die Abwasserkläranlage in Frankfurt a/M. und die dort bezüglich der Abwasserreinigung, Beseitigung und Verwertung der Rückstände gemachten Erfahrungen.* Die Frankfurter Kläranlage besteht aus einem Sandfang, dahinter eingebauten Rechen nach dem System UHLFELDER u. mit daran anschließenden Kammern (Klärbecken). Vergleichende Verss. mit 82 und 41 m langen Becken ergaben beim Frankfurter Abwasser keine erheblichen Vorteile, so daß die Verkürzung der Becken unbedenklich erschien. 10% der suspendierten Stoffe des in die Kammern einlaufenden Abwassers sind so fein, daß sie sich mechanisch überhaupt nicht absetzen. Außer den suspendierten Stoffen ward auch ein kleiner Teil der gel. organischen Bestandteile durch die Kläranlage beseitigt; man kann diese letztere Wrkg. auf die Tätigkeit der im Abwasser enthaltenen Organismen zurückführen. Die Vorreinigung im Sandfang und durch die Rechen beseitigt insgesamt 101 mg pro l suspendierte Stoffe, darunter 61 mg organische und 40 mg mineralische. Von diesen betragen die Sandfangrückstände etwa $\frac{2}{3}$, u. bestehen etwa zur Hälfte aus organischen, zur anderen Hälfte aus mineralischen Substanzen, während die Rechenrückstände $\frac{1}{3}$ der Gesamtrückstände betragen und zum allergrößten Teil organ. Natur sind.

Vf. geht auf die Zus. des Frankfurter Abwassers ein u. stellte ferner fest, daß die durch die Einleitung des letzteren nach seiner Klärung hervorgerufene Verunreinigung des Mains eine sehr geringe ist u. durch die selbstreinigende Wrkg. des Flusses schnell beseitigt wird.

Die Sandfangrückstände, die täglich 12—15 cbm betragen, bestehen hauptsächlich aus Sand u. mineralischen Stoffen, daneben finden sich auch Knochen, Lumpen, Eingeweide, Gemüsereste etc.; die Rechenrückstände machen 10—18 cbm täglich aus und setzen sich vorwiegend aus Fäkalien, Papier, daneben aus Korken, Blättern etc. zusammen. Die Sandfangrückstände trocknen an der Luft ziemlich schnell ein und nehmen keinen größeren Raum ein. Die Rechenrückstände bilden ein gutes Düngemittel. Der Klärbeckenschlamm stellt eine breiig-flüssige M., meist aus zerriebenen Fäkalien bestehend, vor; seine tägliche Menge beträgt ca. 250 cbm. Er enthält beträchtliche Mengen N (2,85% der Trockensubstanz) u. 57% organische Stoffe mit 17% Fett.

Die für die Beseitigung, bezw. Verwertung des Schlammes erforderliche *Entwässerung* bietet Schwierigkeiten. Mit mehr Erfolg, als die Trocknung auf Boden in dünner Schicht oder mittels Filterpressen, gelingt die Entwässerung mit Zentrifugen. Dabei erhält man Schlamm mit 30—35% Trockensubstanz, der vollkommen stichfest ist. Es wurden auch Verss. angestellt, das *elektroosmotische Verfahren* des Grafen v. SCHWEBIN anzuwenden; dasselbe beruht darauf, daß beim Leiten eines elektrischen Stromes durch den Schlamm eine Osmose in dem Sinne auftritt, daß die Flüssigkeitsteilchen zur Kathode, die festen Teilchen zur Anode wandern. Nach Vf. findet dabei aber zugleich ein Schrumpfen der Kolloide unter dem Einflusse des elektrischen Stromes statt. Die Verss. über den Wert dieses Verf. sind noch nicht abgeschlossen. Vf. geht weiter auf die etwaige *Fettgewinnung aus dem Klärschlamm*, sowie auf die *Vergasung* desselben ein. Wenn man die Vergasung des Schlammes unter Einleiten von gespanntem Wasserdampf vornimmt, kann N quantitativ als NH_3 gewonnen werden. Die Stadt Frankfurt wird den entwässerten Schlamm mit dem Müll verbrennen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 121—46. 15/7. Frankfurt a/M.)

PROSKAUER.

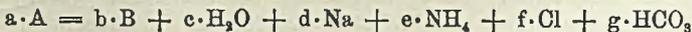
Gilbert John Fowler und Percy Gaunt, *Die gegenseitige Wirkung von verdünnten Ammoniumsalzen und verschiedenem Filtermaterial.* Die Verss. strebten die

Erforschung der Frage an, welches Füllmaterial für Oxydation der Abwasserbestandteile in sog. Bakterienfiltern am geeignetsten sei. Die Absorption von NH_3 in biologischen Filtern ist zwar nicht unbedingt erforderlich, um eine Nitrifikation der N-Verbindungen herbeizuführen, jedoch ist sie nicht ganz ohne Einfluß, namentlich in den ersten Stadien der Nitrifikation, wenn die Organismen in verhältnismäßig geringer Zahl auftreten. Unter Umständen kann, wie dies schon BOULANGER und MASSOL gezeigt haben, ein Überschuß von NH_3 die Entw. der Organismen hindern; dieser aber tritt nicht auf, wenn gleich von vornherein ein reichliches Wachstum nitrifizierender Bakterien stattgefunden hat. Daß geringe Unterschiede in der Struktur und Zus. der Füllung der Oxydationsbetten auf die Oxydationsvorgänge ohne Einfluß sind, geht aus den Verss. hervor, die Vf. mit Quarz einerseits u. mit Sand andererseits, die beide gleiche Korngröße hatten, angestellt haben; diese Verss. ergaben, daß, ebenso wie dies LÜBBERT für Klinker fand, eine den genannten Materialien beim Reinigungsprozeß zugefügte alkoh. Dimethylanilinlsg. zu Methylviolett oxydiert wird. Die Dauer der Einw. und der Belüftung ist für den Grad der Nitrifikation gleichfalls von Belang. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 740—46. 15/7. [3/5.*] Manchester.)
PROSKAUER.

Ernst Jänecke, *Der Ammoniaksodaprozeß vom Standpunkt der Phasenlehre*. OST (Chem.-Ztg. 31. 67; C. 1907. I. 1359) rechnet bei seiner räumlichen Darst. dieses Prozesses mit Grammen Salz auf 100 g W. Da man hierbei je nach dem zugrunde gelegten Salzpaar zwei verschiedene Darst. erhält, ist die Darst. von OST nur dann unzweideutig, wenn man immer das von ihm verwandte Salzpaar (NaHCO_3 und NH_4Cl) benutzt. Bei Rechnung nach Grammolen fallen die beiden Darst. in eine zusammen. Vf. erörtert dann die von ihm (Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 132; C. 1907. I. 82) für die Darst. der Unterss. VAN'T HOFFS über ozeanische Salzablagerungen vorgeschlagene Form der Darst. und zeigt unter Zugrundelegung der Unterss. FEDOTIEFFS (Ztschr. f. physik. Ch. 49. 162; Ztschr. f. anorg. Ch. 17. 1644; C. 1904. II. 861. 1484) die Verwendung für den Ammoniaksodaprozeß. Alle Lsgg. und Salzmischungen lassen sich durch die Formel:



darstellen (x und y variieren zwischen 0 und 1; $m = \infty$ gibt reines W., $m = 0$ reine Salzmischungen). Die Gleichung:



beherrscht sämtliche Änderungen der Lsgg. (A u. B zwei Lsgg. verschiedener Zus.; a u. b sind stets positiv oder Null; die übrigen großen Größen können auch negativ sein, doch muß immer $d + e = f + g$ sein). Zum Schluß wird gezeigt, daß theoretisch die Möglichkeit besteht, durch Innehalten der Temperatur von 32° u. Zusatz von festem Kochsalz bei stärkerer Sättigung der Kochsalzlsg. an NH_3 die Ausbeute an NaHCO_3 beträchtlich zu erhöhen. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1559—64. 6/9. [8/3.] Hannover. Techn. Hochschule.)
GROSCHUFF.

B. Neumann, *Die Erzeugung von Roheisen im elektrischen Ofen*. Vf. bespricht eine Reihe von elektrischen Öfen, insbesondere die Schmelzverss. von HÉROULT. Als wichtigstes Resultat ergab sich hierbei, daß der S des Erzes leicht zu entfernen ist, u. daß der P ganz in das Eisen geht. Es lassen sich also im elektrischen Ofen auch phosphorreiche Eisensorten erzeugen. (Stahl u. Eisen 27. 1256—63. 28/8. Darmstadt.)
HEIDUSCHKA.

J. Weisberg, *Zusatzbemerkung zu der Studie über die Zunahme der Alkalität in saturierten Säften während der Verdampfung* (siehe S. 951). Infolge eines von

H. PELLET brieflich erhobenen Einwandes sieht sich Vf. zu der Feststellung veranlaßt, daß es für die von ihm gezogenen Folgerungen belanglos ist, wenn bei seiner Studie die Alkalitäten auf Volumen, die Grade Brix aber auf Gewicht bezogen sind. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24, 1652—53, Juni.)
MACH.

Otto Sachs, *Über das bei der Veredelung von Cocosnußfett gewonnene Abgangsprodukt*. Dieses Abgangsprod. kommt unter der Bezeichnung *Cocosölfettsäure* in den Handel und ist natürlich verschieden, je nach der Art der Raffination des Cocosnußfettes. Das in dem Abgangsöl noch vorhandene Neutralfett wird zweckmäßig durch die sogen. Filtrierzentrifugen wiedergewonnen. Zur Abscheidung der Fettsäuren aus den gebildeten Seifen und zur Auslösung des noch durch Seife umhüllten Neutralfettes aus den Emulgierungen werden die alkal. Fl., deren Alkali- und Seifengehalt vorher bestimmt wird, gekocht und mit überschüssiger HCl oder besser H_2SO_4 versetzt. Direkte Berührung der Fettsäuren mit Eisen ist wegen der sonst leicht eintretenden Rotfärbung zu vermeiden. Die erstarrte Cocosfettsäure ist hell- bis rotgelb, von Butterkonsistenz und stechendem Geruch, D^{40} etwa 0,88, Jodzahl meist höher als 9,5, F. meist zwischen 19—22°, E. 13—18°. Der Neutralfettgehalt der Cocosfettsäuren des Handels schwankt in sehr weiten Grenzen; im Mittel kann ein solcher von etwa 40% angenommen werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14, 211—13, Sept.)
ROTH-Cöthen.

A. Zoffmann, *Die Behandlung der Milch für Margarine*. Vf. gibt auf Grund 19-jähriger Erfahrungen Regeln über das Melken, über die Aufbewahrung der Milch, Beschaffenheit und Reinhaltung der Transportkannen und -wagen u. dgl. Zur Prüfung der Milch wird ein Tropfen derselben auf dem Objektglas mit einer geringen Menge Jodjodkaliumlg. (2 g KJ, 25 g dest. W. und 25 cg Jod) behandelt, wobei u. Mk. die Bakterien bei einer Vergrößerung von 650—750-mal linear erkennbar werden. Ob Saccharomyces, Oidium lactis, Penicillium, Aspergillus, Mucor etc. in Form von Mycel oder Sporen vorhanden sind, erkennt man schon bei 400-facher Vergrößerung. Vf. geht dann auf die Behandlung und Verwendung der Milch für Margarinezwecke ein, doch muß bezüglich dieser rein technischen Ausführungen auf das Original verwiesen werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14, 218—20, Sept. Kopenhagen.)
ROTH-Cöthen.

Hans Aron, *Die Einwirkung von Farbstofflösungen auf die Hitzeoagulation von Eiweißlösungen*. Ein Beitrag zur Kenntnis des Färbeprozesses. Die Verss. zeigen, daß saure Farbstoffe oder ihre freien Farbsäuren, zu Eiweißlgg. in genügender Menge zugesetzt, diese ihrer Hitzeoagulierbarkeit berauben. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der Annahme, daß sich Eiweißkörper u. Farbstoffe nach Art von (entgegengesetzt geladenen) Kolloiden zu Komplexen vereinigen, wobei der Farbstoff auf das Eiweiß als „Schutzkolloid“ im weitesten Sinne wirkt. (Biochem. Ztschr. 5, 413—18, 28/8. [24/7.] Berlin. Physiolog. Inst. d. Kgl. tierärztl. Hochschule.)
RONA.

H. Dicke, *Über Wassergas*. Bericht über die Geschichte des DELLWIK-FLEISCHERSchen Systems u. seine Anwendungen. Die Zus. des DELLWIK-FLEISCHERSchen Wassergases ist: H_2 49%, CO 39%, CO_2 5%, CH_4 0,7%, N 6,3%. Seine hauptsächlichsten Anwendungen sind die beim Schweißprozeß, zum Ereschmelzen von Stahl im Martinofen, zum Betrieb von Gasmotoren (Herst. von Kraftgas aus Steinkohle; Zus. CO_2 6,4%, O 0,2%, C_nH_m 0,3%, CH_4 0,9%, CO 15,7%, H 13,7%, N 62,8%) und für Beleuchtungszwecke (Beimischung zum Leuchtgas = Mischgas;

Autocarburationsverf. und Herat. von ölcarburiertem Wassergas). (Stahl u. Eisen 27. 1181—87. 14/8. 1223—28. 21/8. Frankfurt a/M.) BLOCH.

Foix, *Theorie der Strahlung der Glühstrümpfe*. Vf. leitet mathematisch eine Formel ab, aus der hervorgeht, daß die Lichtausbeute sowohl durch Verdünnen des Ceriumoxyds im Thoriumoxyd, als auch durch Verringerung der Schichtdicke des Ceriumoxyds gesteigert werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 461—63. [26/8.*].) LÖB.

Patente.

Kl. 4r. Nr. 188427 vom 11/3. 1906. [11/9. 1907].

Hans Carl Albrecht, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern unter Verwendung von Wasserstoffsperoxyd*. Bei der Herst. von Glühkörpern aus künstlichen Fäden hat man zur Erhöhung der Leuchtkraft des Strumpfes bereits Wasserstoffsperoxyd, und zwar in der Weise benutzt, daß in einer Thoriumlag. durch Füllen von Thoriumlagg. mit Wasserstoffsperoxyd erhaltenes Thoriumsperoxyd aufgelöst wird. Nunmehr wird Wasserstoffsperoxyd in der Weise verwendet, daß man mit letzterem die Thorsalze des imprägnierten, nicht abgebrannten Glühkörpers behandelt. In der Glühhitze werden die so behandelten Glühkörper in ein Thoriumoxyd verwandelt, das sich nicht aufbläht, sondern fest zusammensintert und infolgedessen dem Glühkörper eine große Festigkeit verleiht, indem es ihn weich und elastisch und äußerst zähe macht.

Kl. 5a. Nr. 187881 vom 1/8. 1905. [30/7. 1907].

H. Mehner, Friedenau, und Carl Plock, Charlottenburg, *Verfahren zur Beseitigung der Kalisalzendlaugen durch Verwendung zum Bergeversatz, bei dem das Wasser der Endlauge durch wasserentziehende Stoffe teilweise beseitigt wird*. Um das bereits vorgeschlagene, durch die Verwendung von Kalisalzendlaugen, Kalk und Magnesiumsulfat zum Bergeversatz gekennzeichnete Verf., bei dem das W. der Endlaugen durch die gebildeten wasserentziehenden Stoffe teilweise beseitigt wird, billiger zu gestalten, werden nun die wasserentziehenden Stoffe, z. B. ganz oder teilweise entwässertes Chlormagnesium, $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, den Endlaugen unmittelbar zugesetzt. Hierbei verwandelt sich sowohl dieses, als auch das Chlormagnesium der Endlauge in $MgCl_2 + 6H_2O$, infolgedessen ein Brei entsteht, der einerseits für sich in die Grubenräume eingespült werden kann, andererseits aber auch andere Versatzmassen, z. B. Sand, Steine u. dgl., in die Grubenräume einzuspülen vormag, in denen er zu einer gegen Gebirgsdruck widerstandsfähigen M. erstarrt.

Kl. 6a. Nr. 188694 vom 28/1. 1906. [11/9. 1907].

Carl J. Somló, Temesvár, Ung., *Verfahren zur Behandlung der zur Malzbereitung bestimmten Getreidekörner vor der eigentlichen Weiche*. Um die eigentliche Weichzeit wesentlich abzukürzen und die kostspielige und zeitraubende Anwendung des Kalkwassers und der Luftwasserweiche völlig zu ersparen, werden die Getreidekörner nun mit wenigstens 33° warmem oder aber h. W. oder Wasserdampf kurze Zeit (bei 33° etwa 4 Stunden, bei 50° etwa 25 Minuten, bei 70° etwa 1 Minute usw.) behandelt und hierauf in k. W. bis zur Quellreife belassen. Dabei werden die Körner vor der Behandlung mit h. W. oder h. Dampf vorteilhaft in k. W. vorgeweicht.

Kl. 8m. Nr. 186692 vom 18/1. 1905. [1/7. 1907].

Heinrich Lunge, Crefeld, und Richard Escalles, München, *Verfahren zum Niederschlagen von Chromoxyd auf tierische oder pflanzliche Fasern*. An Stelle der bisher als Beize benutzten Chromsalze sollen nunmehr mit Vorteil die Fasern mit Lsgg. der *Tetrrhodanodiaminchromisäure* (vgl. C. 1903. II. 945) oder ihrer Salze, event. in Ggw. von Alkali, S. oder sauren Salzen benutzt werden.

Kl. 8m. Nr. 186933 vom 26/5. 1905. [22/7. 1907].

Ernst Robert Louis Blumer, Zwickau i. S., *Verfahren zur Herstellung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser*. Zur Erzeugung unl. Azofarbstoffe auf der Faser dient das bekannte, in verd. Natronlauge l. *Kondensationsprodukt aus Phenol und Formaldehyd*, indem die Faser zunächst mit alkal. Lsgg. desselben behandelt und dann mit Lsgg. diazotierter Amine entwickelt wird. Vor den bisher unter Anwendung von *Eisfarben* erhaltenen Ausfärbungen zeichnen sich die neuen durch größere Echtheit in vieler Beziehung aus.

Kl. 8m. Nr. 187322 vom 13/4. 1906. [19/7. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zum Färben von Haaren, Pelzen und dergleichen*. Zum Färben von Haaren mit p-Diaminodiphenylamin wird nach Pat. 98 431 (vgl. C. 98. II. 110) aus der Lsg. des Chlorhydrats oder des Sulfats kurz vor dem Färben die Base mittels Natriumacetats in Freiheit gesetzt. Es hat sich nun ergeben, daß das Färben von Pelzen u. dgl. auch mittels des *salzsauren Salzes* des p,p-Diaminodiphenylamins erfolgen kann, indem man die zu färbende Ware entweder ohne oder nach vorheriger Beizung mit Tonerdesalzen mit einer wss. Lsg. des salzsauren Salzes und *Wasserstoffsperoxyd* behandelt. Die auf diese Weise erzeugten grauen Färbungen zeigen nicht den roten Stich wie die nach Pat. 98 431 erhaltenen und eignen sich daher besser zur *Imitation natürlicher Pelze*.

Kl. 8m. Nr. 187681 vom 13/4. 1906. [10/9. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zum Färben von Pelzwerk u. dgl.* Auch das Verf. des Patentes 92006 (vgl. C. 97. II. 512), wonach Pelzwerk mit einer alkoh. Lsg. des freien p-Aminodiphenylamins unter Beigabe von *Wasserstoffsperoxyd* dunkel grünlich u. braun gefärbt werden kann, läßt sich nun auch mit dem salzsauren Salz der Base und Wasserstoffsperoxyd unter Erzeugung sehr schöner grauer Nuancen ausführen, wenn die Ware vorher mit *Tonerdesalzen* gebeizt wird.

Kl. 8m. Nr. 187787 vom 25/4. 1906. [10/9. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Färben tierischer Fasern mit Sulfinfarbstoffen*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die *Sulfinfarbstoffe* tierische Faser, insbesondere Wolle oder Halbwolle färben, wenn man die Faser in neutralem oder schwach saurem Bade mit einer feinen Suspension diese Farbstoffe behandelt, wobei eine energische mechanische Behandlung, wie z. B. *Walken* vorteilhaft ist. Solche feine Schwefelfarbstoffauspensionen erhält man z. B., wenn man die verd. Lsgg. der Farbstoffe in mit Glucose versetzter Natronlauge mit SS. oder sauer reagierenden Salzen versetzt. Die Lsgg. in Schwefelalkali sind wegen des freiwerdenden Schwefelwasserstoffs weniger geeignet.

Kl. 8m. Nr. 188699 vom 19/9. 1906. [11/9. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren, Baumwolle in halbwollenen Waren mit Schwefelfarbstoffen zu färben*. Baumwolle

läßt sich in halbwoollenen Geweben nicht mit Schwefelstoffen färben, da die Wolle durch das schwefelalkalische Bad stark angegriffen wird; es läßt sich dies nun vermeiden, wenn man dem Färbebad an Stelle der allgemein verwendeten Salze (Soda u. Kochsalz oder Glaubersalz) *phosphorsaure oder kieselsaure Salze* zusetzt, welche schützend und reservierend auf die Wollfaser wirken, welche danach mit sauren Wollfarbstoffen nachgefärbt werden kann.

Kl. 8m. Nr. 189211 vom 19/3. 1904. [11/9. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung licht- und walkechter blauer, bezw. blauschwarzer Färbungen auf Wolle*. Wie das Palatinchromschwarz F nach Pat. 185277 (vgl. S. 564) läßt sich nun auch der *o-Oxyazofarbstoff* des Pat. 156440 und dessen Zus. 157325 (vgl. C. 1904. II. 1675 u. 1905. I. 481) sowie der nach Pat. 160536 (vgl. C. 1905. I. 1678) aus α -Naphthylamin-disulfosäure-1,2,4 und β -Naphthol erhaltene *o-Oxyazofarbstoff* mit chrombeständigen Farbstoffen vom Typus des *Alkali- und Säureviolett*s in der im Pat. 185277 angegebenen Weise zur Darst. licht- und walkechter blauer, bezw. blauschwarzer Färbungen auf Wolle verwenden.

Kl. 8n. Nr. 186979 vom 24/6. 1906. [9/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 176426 vom 6/7. 1905; vgl. frühere Zus.-Pat. 183668 S. 564.)

Paul Ribbert, Haus Hünenpforte b. Hohenlimburg, Westf., *Verf. zur Herstellung von Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittels Hydrosulfiten ätzbaren Färbungen*. Zu brauchbaren Ätzreserven gelangt man nun auch, wenn man säurebeständige Alkalisalze von Sulfoxylsäurederivaten, z. B. die amidierten, bezw. arylierten *Alkalisulfoxylate* (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1905. 1069–80) in Verb. mit Ammoniumsalzen mit oder ohne Hinzufügung organischer SS. oder saurer Mineralsalze zur Anwendung bringt.

Kl. 8n. Nr. 188700 vom 25/8. 1906. [11/9. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verbesserung im Ätzen von Azofarbböden mit den Aldehyd- oder Ketonverbindungen von Hydrosulfiten und Sulfoxylaten*. Um die Ätzwirkung der *Aldehyd- oder Ketonverb.* von *Hydrosulfiten u. Sulfoxylaten* zu verstärken u. sie dadurch zum Ätzen schwer ätzbarer, auf der Faser erzeugter Azofarbstoffe, wie z. B. *Naphthylamingranat*, geeignet zu machen, werden den Ätzfarben nun *Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd)* und dessen Substitutionsprodukte) und solche *Triphenylmethan- oder Pyroninfarbstoffe* zugesetzt, welche im Kern orthoständig zum bindenden Methan-kohlenstoff eine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten.

Kl. 10b. Nr. 186774 vom 31/1. 1906. [4/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184802 vom 4/10. 1905; vgl. S. 646.)

Julius Benk, Nikolassee, Kr. Teltow, *Heizmittel aus Metall und Sauerstoff- oder Schwefelträgern*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß zwischen den einzelnen Schichten der losen Schüttung oder der Briketts Zwischenlagen aus *verbrennlicher Folie (Celluloid, Kollodiumwolle)*, welche die verschiedenen Reaktionsgemische oder einzelne von ihnen für sich einhüllen können, angeordnet sind. Außer der Sicherung der einmal vorgenommenen Schichtung wird hierdurch erreicht, daß auch besonders stark hygroskopische Teilgemenge für sich gegen die Luftfeuchtigkeit geschützt sind und brennfähig bleiben.

Schluss der Redaktion: den 16. September 1907.