Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II. Nr. 15. 9. Oktober.

Apparate.

A. E. Andrews, *Ein automatischer Vakuumregulator.* Bei Destillationen unter vermindertem Druck und anderen Verss. ist es häufig erwünscht, einen bestimmten Druck konstant zu halten. Zu diesem Zwecke beschreibt der Vf. einen einfachen App., dessen Prinzip in folgendem besteht: An dem zu evakuierenden App. wird mittels eines seitlichen Ansatzes ein Glasrohr gesetzt, dessen eines Ende durch ein Stück Kautschuk verschlossen wird, welches seinerseits durch eine federnde Spirale an die Öffnung angepreßt wird. Sinkt nun während des Pumpens der Druck im Inneren des Gefäßes über das gewünschte Maß, so überwindet der äußere Luftdruck die Kraft der Feder, u. es strömt Luft ein, bis sich der Gummistopfen wieder automatisch schließt. Durch Justieren der Feder kann man diesen Regulator für jeden gewünschten Druck einstellen. Der App. wird von der Firma Griffin und Sons, London, in den Handel gebracht. (Chem. News **96**. 76. 16/8.) Sackur.

H. Rebenstorff, *Ein gefüllt bleibender Heber.* Mit dem früher beschriebenen, aus einer U-förmigen $CaCl_2$-Röhre mit verschließbarem Rohransatz an der Krümmung bestehenden Saugheber (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 161; C. **1906**. II. 81), der dadurch viel wirksamer gemacht ist, daß man über den Rohrenden je 3 Mullschichten festbindet, so daß die Fäden der ersten und dritten einander parallel, die der mittleren diagonal laufen, ist eine annähernde Best. von Flüssigkeitsdichten in der Weise möglich, daß man den senkrecht gehaltenen Heber mit dem einen Schenkel in eine gefärbte Fl., die schwerer als W. ist, z. B. $CuSO_4$-Lsg., taucht (s. Fig. 35). Die farbige Lsg. nimmt eine scharfe Gleichgewichtsstellung ein, so, daß die Längen der Flüssigkeitssäulen *a c* und *d f* umgekehrt proportional ihren D.D. sind. Ist die gefärbte Salzlsg. durch Senken des Hebers höher gestiegen, sinkt sie auch beim Höherstellen des Hebers nicht zurück, da sich die Mullbedeckung wie ein Ventil verhält. Nach dem Herausnehmen geht durch die auf diese Weise gut demonstrierbare Diffusion die Flüssigkeitsgrenze allmählich verloren. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 242—43. Juli. Dresden.) Busch.

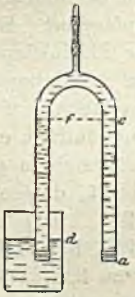


Fig. 35.

Fig. 36.

H. Rebenstorff, *Nachweis der Hygroskopie chemischer Stoffe.* Ein Gelatinehygroskop, bestehend aus einem 3 mm breiten und wenige cm langen Abschnitt eines auf der einen Seite mit Lack überzogenen Gelatineblattes, das an einem Glasstab befestigt ist, wird im Innern eines bauchig erweiterten Trockenröhrchens mittels eines nicht luftdicht schließenden Korkstopfens befestigt (s. Fig. 36); auf

den Kork kommt Watte und $CaCl_2$. Durch vermehrte Feuchtigkeit krümmt sich das Blättchen stärker zusammen, so wenn man durch das obere Röhrchen Zimmerluft saugt, nach der entgegengesetzten Seite, wenn man am anderen Ende saugt. Zur Demonstration der Hygroskopie von Fll. verfährt man so, daß man von unten eine Flasche mit etwas Fl. über das Einströmungsrohr emporschiebt, bis dieses in den Luftraum tief hineinragt, und dann die Luft ansaugt, von festen Körpern, indem man entweder ein kurzes Röhrchen mit Schlauchstück auf das Einströmungsrohr schiebt und das Röhrchen in die zu untersuchende Substanz steckt, oder indem man mit dem zu untersuchenden Stoff ein zweites Trockenrohr füllt, dieses mit dem Hygroskop verbindet und so Luft durchsaugt. — Eine der beschriebenen ähnliche Vorrichtung mit Glasschliffen liefert GUSTAV MÜLLER, Ilmenau. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 243—44. Juli. Dresden.) BUSCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. **Wald**, *Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich?* Der Vf. verteidigt seine Anschauungen und seine früheren Ausführungen gegen die Angriffe von O. KUHN (S. 437). Es sollen hypothesenfreie Denkprozesse gefunden werden, welche durch logisch richtige Schlüsse zu den bekannten, aber als unbekannt vorausgesetzten stöchiometrischen Grundgesetzen führen. Dabei muß man von den gewohnten atomistischen Vorstellungen ganz abstrahieren, was die Gegner des Vfs. nicht getan haben. Die Atomhypothese ist ihrer Natur nach so unbestimmt, daß man sie allen neuen Tatsachen anpassen konnte. Die innere Harmonie liegt aber in den Tatsachen, nicht in der Atomhypothese. (Chem.-Ztg. **31**. 756—58. 31/7. Kladno i. Böhmen.) W. A. ROTH-Greifswald.

Gervaise Le Bas, *Beziehung zwischen Valenz und Energie.* Vf. wendet sich gegen einige Angriffe von REDGROVE (S. 677). (Chem. News **96**. 58. 2/8. Municipal School of Technology, Manchester.) SACKUR.

Kurt Arndt, *Zähigkeitsmessungen bei hohen Temperaturen.* Da die Leitfähigkeit eines Elektrolyten von der Zähigkeit des Mediums abhängt, sah sich der Vf. bei seinen Unterss. über die Leitfähigkeit von geschmolzenen Salzen genötigt, auch deren Zähigkeit zu bestimmen, und zwar zunächst von Mischungen von *Borsäure* und *Natriummetaphosphat.* Es wurde die Geschwindigkeit bestimmt, mit der ein geeignet geformter Platinkörper, der durch einen Schnurlauf mit Gegengewicht gehemmt wurde, in der Schmelze herabfiel. Die Bewegung des Schnurlaufes wird mit einem leichten Hebel auf eine Winkelteilung übertragen und die Zeit für eine bestimmte Weglänge mittels einer Rennuhr gemessen. Der Fallraum betrug 4,6 mm; die Schmelze befand sich in einem vertikalen elektrischen Ofen. Zur Eichung des App. diente Ricinusöl, dessen innere Reibung durch KAHLBAUM und RÄBER (Act. Acad. Leop. **84**. 204. 1905) bekannt ist. Für *Borsäureanhydrid* wurde die Zähigkeit bei 750° zu 436, bei 1115° zu 35 gefunden, für *Natriummetaphosphat* bei 643° zu 14,2, bei 845° zu 2,2. Die Zähigkeit nimmt in dem untersuchten Temperaturintervall sehr gleichmäßig ab. Ferner wurden noch die Temperaturzähigkeitskurven von Mischungen mit 50% und 5% $NaPO_3$ bestimmt. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 578—82. 23/8. [14/7.] Charlottenburg. Elektrochemisches Lab. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

The Svedberg, *Über die Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**. Nr. 29. 1—17. Nr. 34. 1—4. — C. **1907**. I. 148. 399.) BLOCH.

The Svedberg, *Zur Kenntnis der Stabilität kolloidaler Lösungen.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**. Nr. 30. 1—8. — C. **1907**. I. 1088.) BLOCH.

The Svedberg, *Quantitative Untersuchungen über die elektrische Kolloidsynthese.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**. Nr. 40. 1—51. — C. **1907**. I. 1089.) BLOCH.

G. H. Martyn, *Die Entladung von Elektrizität durch erhitzte Körper.* H. A. WILSON hat gefunden (Trans. Roy. Soc. A. **1903**. 352), daß die von heißem Platin abgegebene Elektrizitätsmenge in Wasserstoff viel größer ist als in Luft. WEHNELT hat andererseits nachgewiesen (Ann. der Physik [4] **14**. 3; C. **1904**. II. 580), daß Bedecken des Pt mit CaO oder BaO denselben Effekt hat. Der Vf. untersucht, ob diese beiden Wrkgg. sich addieren können, u. findet dies bestätigt. Ein feiner Pt-Draht wurde durch einen Strom erhitzt u. seine Temperatur aus dem Widerstande berechnet. Er befand sich umgeben von einer Kupferröhre, die auf ein hohes Potential geladen wurde. Der Strom zwischen Draht und Röhre wurde durch ein Galvanometer gemessen. Die Temperatur wurde zwischen 865 und 1600° variiert. Es ergab sich, daß eine Wasserstoffatmosphäre die Entladung ebenso fördert wie eine Temperaturerhöhung um 360°, das Umhüllen mit CaO [durch Eintauchen des Drahtes in eine Lsg. von $Ca(NO_3)_2$ und Erhitzen], wie eine Temperatursteigerung von 340°. CaO und Wasserstoff erhöhten gemeinsam den Effekt wie eine Temperatursteigerung von 670°. Bei sehr hohen Potentialdifferenzen durchläuft die Stromstärke ein Maximum, wahrscheinlich weil die Geschwindigkeit der fortgeschleuderten Ionen infolge der Zerstäubung von Pt oder CaO sinkt. Die Temperaturabhängigkeit ist dieselbe, wie sie RICHARDSON gefunden hat (Phil. Trans. Roy. Soc. A. **1903**. 323). Kalk und Wasserstoff erhöhen demnach bei allen Temperaturen die Stromstärke einzeln um das 10^5-fache, zusammen um das 10^{10}-fache. (Philos. Magazine [6] **14**. 306—12. August. WHEATSTONE Lab. Kings College. London.) SACKUR.

I. O. Griffith, *Die Beziehung zwischen der Intensität von ultraviolettem Licht, das auf eine negativ geladene Zinkplatte fällt, und der Elektrizitätsmenge, die von ihrer Oberfläche abgegeben wird.* Man nimmt allgemein an, daß der Betrag der im Photoeffekt abgegebenen Elektrizitätsmenge E der auffallenden Lichtstärke I proportional sei. Die in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten Verss. beweisen jedoch, daß E/I mit wachsender Lichtintensität zunimmt. Als Lichtquelle diente eine Funkenstrecke zwischen Al- oder Fe-Elektroden, die in variabler Entfernung von der Zn-Platte aufgestellt war. Die teilweise Absorption des ultravioletten Lichtes durch Luft oder Wasserstoff ändert an diesem Resultat qualitativ nichts. (Philos. Magazine [6] **14**. 297—306. August. St. JOHNS College. Oxford.) SACKUR.

Emil Reiss, *Versuche zum Gesetz der Wirkung des Wechselstroms auf organisierte Gewebe.* (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 474—77. 26/7. [29/6.]. — C. **1907**. II. 8.) SACKUR.

Wilh. Palmær, *Über das absolute Potential der Kalomelelektrode.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**. Nr. 38. 1—78. — C. **1907**. II. 121.) BLOCH.

Richard Lorenz, *Metallnebel, Stromausbeute und die Theorie der Zuschläge bei der Elektrolyse geschmolzener Salze.* Als Ursache der großen Stromverluste bei Schmelzelektrolysen hatte sich der Konvektionsstrom ergeben, der durch die von der Kathode ausgehenden Metallnebel verursacht wird. Diese Störung kann durch die Anwendung von Diaphragmen vermindert werden, ebenso aber bei der Elektrolyse von Blei aus Bleichlorid durch den Zusatz von Chlorkalium. Weitere Verss. ergaben denselben günstigen Einfluß von Zusätzen anderer Alkali- oder Erdalkali-

halogenide auf die Abscheidung des Bleis und Cadmiums aus ihren geschmolzenen Halogensalzen. Die Wrkg. erhöht sich mit steigender Masse des Zusatzes, sie wächst mit seinem Mol.-Gew. Am auffallendsten ist die Erscheinung beim Cadmium. Die Stromausbeute steigt von Null auf 73% beim Zusatz von 3 Mol. KCl auf 1 Mol. $CdCl_2$. Gleichzeitig verschwindet die Nebelbildung vollständig. Die Metallnebel entstehen auch ohne elektrischen Strom beim Schmelzen von z. B. Blei in Ggw. von geschmolzenem Bleichlorid. Auch hier werden sie durch die gleichen Zusätze zum Verschwinden gebracht. Offenbar handelt es sich um eine Art Ausflockung von kolloidalen Teilchen, die mit der Oberflächenspannung des geschmolzenen Metalls zusammenhängt. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 582—85. 23/8. [10/7.] Zürich.) SACKUR.

A. Battelli und **L. Magri**, *Verhalten der Metalldämpfe im elektrischen Funken.* Nach HEMSALECH ist das Leuchten des Metalldampfes im Funken harmonischen Schwingungen in der Entladung zuzuschreiben. Nach den Unterss. der Vff. ist das Leuchten der abgestoßenen Metalldämpfe von den Schwingungen im wesentlichen unabhängig. Das *Spektrum der Metalldämpfe* vereinfacht sich mit der Entfernung von den Elektroden; man kann auch außerhalb der Entladungsbahn und wenn die Stromstärke durch Minima geht, Linien nachweisen, während die der leuchtenden Luft zukommenden Linien nur während der Maxima zu beobachten sind. Die Entsendung von Metalldampf aus den Elektroden ist unregelmäßig, diskontinuierlich, namentlich während der ersten Schwingungen. Von derselben Elektrode können gleichzeitig in verschiedenen Richtungen mehrere leuchtende Dampfstrahlen ausgehen. Im einzelnen sind die Erscheinungen noch nicht geklärt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 12—15. 7/7.*) W. A. ROTH-Greifswald.

H. A. Wilson und **G. H. Martyn**, *Über die Rotationsgeschwindigkeit der elektrischen Entladung in Gasen bei niedrigen Drucken in einem radialen elektrischen Felde.* Es ist bekannt, daß die elektrische Entladung in verdünnten Gasen in einem Magnetfelde wie ein beweglicher Leiter sich verhält. Um die Rotationsgeschwindigkeit des positiven Glimmlichtes im radialen Felde eines Elektromagneten zu messen, beobachteten die Vff. dieses durch ein Stroboskop, dessen Umdrehungsgeschwindigkeit so eingestellt wurde, daß die Entladung in einem der Löcher still zu stehen schien. Bedeutet p den Gasdruck, H die Stärke des Feldes u. n die Anzahl der Umdrehungen in der Sek., so wurde zwischen 4 u. 11 mm Druck im Stickstoff $n = \frac{2{,}5\ H}{p}$ gefunden, in Luft $n = \frac{2{,}8\ H}{p}$ u. in Wasserstoff zwischen 6 u. 4 mm $n = \frac{32{,}5\ H}{p}$. Hieraus wird berechnet, daß die Geschwindigkeit der positiven Ionen bei 760 mm Druck in Luft 2,2 cm/sek. pro Volt/cm Spannungsgefälle, in Wasserstoff 25 cm/sek. beträgt. Diese Geschwindigkeiten sind dem Druck umgekehrt proportional. Bei vermindertem Druck sind die mittleren Geschwindigkeiten der negativen Ionen viel größer als die der positiven, wahrscheinlich weil die ersteren zum Teil aus freien Elektronen bestehen. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 417—27. 2/8. [6/6.*] WHEATSTONE Lab. Kings College.) SACKUR.

Philippe A. Guye, *Untersuchungen über die Dichte der Gase.* Nach einigen Bemerkungen über die angewandten Methoden und über die Art der Berechnung der Resultate bespricht Vf. die in den Jahren 1904, 1905 u. 1906 in seinem Laboratorium in Gemeinschaft mit JAQUEROD, PINTZA, DAVILA, TER-GAZARIAN und BAUME (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 129; **141**. 51. 826; **143**. 1233; C. **1904**. II. 583; **1905**. II. 439; **1906**. I. 176; **1907**. I. 690) ermittelten Werte u. vergleicht

dieselben mit den Resultaten anderer Experimentatoren. Die zurzeit als die wahrscheinlich richtigen, mit einer Genauigkeit von $^1/_{10000}$ ermittelten Werte sind die folgenden:

	O_2	H_2	N_2	CO	NO	Ar
I.	1,429 00	0,089 87	1,250 7	1,250 4	1,340 2	—
II.	1,000 00	0,062 890	0,875 23	0,875 02	0,927 86	1,2463

	CO_2	N_2O	HCl	NH_3	SO_2	Luft
I.	1,9768	1,9777	1,6398	0,770 8	2,9266	1,292 6
II.	1,3833	1,5840	1,1475	0,539 40	2,0480	0,904 69.

Die Werte unter II. sind auf O als Einheit bezogen. Vorzuziehen ist, wie dies bei den Werten unter I. geschehen ist, direkt das Gewicht des Normalliters des Gases zu berechnen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **24**. 34—62. 15/7. Genf. Lab. f. physikal. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. F. Eijkman, *Refraktometrische Untersuchungen.* Schon früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 160; C. **93**. II. 900) hat Vf. auf Grund eines großen Untersuchungsmaterials darauf hingewiesen, 1. daß die Molekulardispersionen von Atomen und Atomgruppen in verschiedenen Verbb. nur dann als konstant betrachtet werden können, wenn sie darin ganz identische Funktionen erfüllen; und dasselbe gilt auch für die Mol.-Refrr., wenigstens soweit diese die Dispersion für ein bestimmtes Strahlengebiet in sich schließen. — 2. Daß, soweit von Atom- (bezw. Atomgruppen-) konstanten die Rede sein kann, diese bis jetzt noch zu wenig genau bestimmt sind, selbst für die meist additive Homologiegröße CH_2. — 3. Daß es nicht möglich ist, eine allgemein gültige einfache Formel zu finden, die die Mol.-Refrr. und Molekulardispersionen von der Temperatur unabhängig macht, und daß dafür die LORENZsche Formel die wenigst brauchbaren Resultate liefert.

In vorliegender Arbeit beschäftigt sich Vf. a) mit der Refraktion der Homologie für verschiedene Strahlen des sichtbaren Spektrums, b) mit der Gültigkeit der CAUCHYschen Formel, c) mit der Beziehung der Dispersionsquotienten, d) mit dem Einfluß von Ringschließung, e) von Kohlenstoffdoppelbindung auf Dispersion u. Refraktion.

Er bestimmt für C_8H_{18} und $C_{32}H_{66}$ und für die Strahlen H_α, H_β, H_γ die Werte n und berechnet daraus $n_{\lambda-r}$, die Mol.-Refrr. nach GLADSTONE und DALE (G. & D.) $n-1$, nach LORENZ (L.) $n^2-\frac{1}{n^2}+2$ und (E.) $n^2-\frac{1}{n}+0{,}4$, bringt an den Werten (G. & D.) die Temperaturkorrektion $+0{,}003$ und an den Werten (L.) $-0{,}003$ an und erhält durch Subtraktion der für C_8H_{18} gefundenen Werte von den für $C_{32}H_{66}$ gefundenen und durch darauffolgende Division der Differenz durch 24 die Mol.-Refr. für CH_2: (G. & D.) 7,7664, (L.) 4,6101, (E.) 10,253 bei rotem Licht r. Die Dispersion, von r aus gemessen, beträgt aber (G. & D.) für α: $+0{,}0053$, β: $+0{,}1443$, γ: $+0{,}2238$, (L.) ebenso: 0,0031, 0,0750, 0,1156, (E.) ebenso: 0,007, 0,179, 0,278. Vom Octan ausgehend, findet man dann mittels dieser Werte für CH_2 die entsprechenden Werte für die beiden endständigen H_2: (G. & D.) r 2,143, α 2,144, β 2,158, γ 2,172, (L.) ebenso 2,121, 2,120, 2,148, 2,170, (E.) 3,727, 3,726, 3,759, 3,792, vom Methan ausgehend, aber in naher Übereinstimmung: (G. & D.) 2,12, (L.) 2,0, (E.) 3,85.

Die mit Hilfe der CAUCHYschen zweigliedrigen Formel für CH_2 berechneten optischen Konstanten stehen mit den gefundenen im Strahlengebiet $\gamma-r$ in sehr guter Übereinstimmung, was als Beweis der optischen Additivität der Homologie angesehen werden kann. In dem Maße aber, in dem in einer Verb. konstitutive

Funktionen, die die Dispersion abnormal erhöhen, stärker hervortreten, hört auch die Gültigkeit der CAUCHYschen Formel mehr oder minder auf. Das Verhältnis der Dispersionen $H_{\beta-a} : H_{\gamma-a}$ nach dieser Formel ist 1 : 1,563. Während für CH_2 gefunden wird 1 : 1,572, ist das Verhältnis bei p-Methoxyzimtsäureäthylester 1 : 1,786, bei Cinnamenylacrylsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$, aber 1 : 1,828. Je nachdem nun diese „Dispersionsquotienten" von der Norm abweichen, werden auch die Mol.-Refrr. anormal erhöht sein und von den mittels der sog. Atomkonstanten berechneten Werten abweichen. Da die Ursache dieser Abweichungen in konstitutiven Funktionen zu suchen ist und die chemische Refraktometrie in erster Linie der Erkennung solcher konstitutiver Funktionen dienen soll, so folgt daraus, daß die Vergleichung verschiedener Verbb. unter Zuhilfenahme von mittleren Atomrefraktionswerten wenig Bedeutung hat.

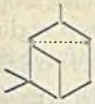
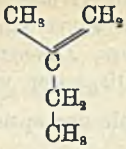
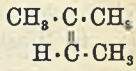
Eine Erniedrigung wird der Dispersionsquotient einer Verb. erfahren, wenn man zwischen stark aufeinander einwirkende Gruppen CH_2 einführt, und wird die Beantwortung konstitutiver Fragen ermöglichen, da sie um so bemerkbarer sein wird, je näher die CH_2-Gruppe an der stärker dispergierenden Gruppe eintritt. So schließt Vf. z. B. aus den Dispersionsquotienten von Acetothymol, $C_6H_2(CH_3)(COCH_3)(OH)(C_3H_7)$, wie es beim Behandeln von Thymol mit Acetylchlorid und des gebildeten Acetats mit $ZnCl_2$ in der Kälte entsteht (Chemisch Weekblad 1. 453; C. 1904. II. 1597. Vgl. auch Chemisch Weekblad 2. 59; C. 1905. I. 814), und von Methyl- und Äthylacetothymol, daß die OH-Gruppe darin wohl in p-, aber nicht in o-Stellung zur Acetylgruppe stehen kann. Der hohe Dispersionsquotient der Oxyacetophenonderivate kann nur wenig auf Rechnung des Phenolhydroxyls gesetzt werden, weil er sich durch Verätherung nur wenig ändert, und muß hauptsächlich durch die Bindung der $COCH_3$-Gruppe an den Benzolkern verursacht werden.

Das Refraktionsincrement für Doppelbindungen ist entgegen der von BRÜHL vertretenen Anschauung keine Konstante. Vergleicht man die optischen Werte für Cyclopentan, Cyclohexan, Dicyclononan, Tricyclodecan mit denen der korrespondierenden Paraffine C_{5-10} (aus Octan berechnet), so findet man als Folge der Ringbildung unter Austritt von (H_2), daß bei mehrfacher Ringschließung die Vermehrung der Refraktion für jedes (H_2) nahezu dieselbe ist. Als mittlere Werte fanden sich: (G. & D.) 3,03, (L.) 2,20, (E.) 4,41, sie weichen also von den oben gefundenen Refraktionswerten für (H_2) 2,14, 2,12, 3,73 mit Ausnahme des Wertes (L.) sehr stark ab, von den für freien H_2 gefundenen 3,09, 2,06, 4,40 besonders deutlich im Wert (L.), fast gar nicht im Wert (E.). Ein Schluß auf den größeren Wert dieser oder jener Formel kann daraus aber nicht gezogen werden. Auf die Dispersion wirkt die Ringbildung nach den Beobachtungen an cyclischen KW-stoffen nicht erhöhend ein.

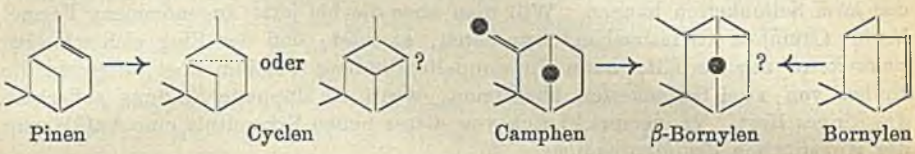
Vf. hat dann auch die optischen Werte für Methylcyclohexan, m-Dimethylcyclohexan und Menthan bestimmt, also für Verbb., in denen außer den C-Atomen des Ringes auch noch extracyclische C-Atome anwesend sind, und hat beim Vergleich mit den Werten für die korrespondierenden Paraffine gefunden, daß sich konstitutive Einflüsse geltend machen, indem die Methylgruppe am 6-Ring die Refraktion, vor allem aber die Dispersion erhöht. Eine ähnliche Erhöhung zeigt auch Hydrodiphenylmethan, bei dem eine extracyclische CH_2-Gruppe zwei Ringe verbindet, und um so auffallender erscheint darum, daß Verbb. mit einem 5-Ring wie Hydrocampholen, Hydrolaurolen, Hydroisolaurolen trotz ihrer extracyclischen C-Atome für CH_2 ganz normale Dispersions- und nur wenig niedrigere Refraktionswerte zeigen.

Deutliche Abweichungen in den Mol.-Refrr. u. Dispersionen zeigen dann auch die optischen Werte von Cyclen (II.) und Tricyclodecan (I.) und finden leicht ihre

Erklärung in der verschiedenen Konstitution der Verbb. Aus den optischen Werten,

I. II.  III.  IV. 

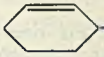
besonders aus den Werten der Dispersion, konnte dann auch noch geschlossen werden, daß β-Bornylen drei Ringbindungen und keine Doppelbindung enthält. Dazu kam dann noch die Beobachtung, daß der Betrag um den die Mol.-Refr. von β-Bornylen kleiner als die von Cyclen ist, nämlich $^5/_{1000}$, derselbe ist wie bei Camphen gegenüber Pinen, daß aber die Dispersionen in beiden Fällen nahezu gleich sind, u. Vf. macht sich folgende Bilder der Kohlenstoffskelette der 4 Verbb.:



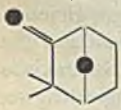
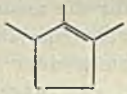
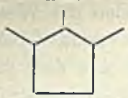
Zur Unters. über den Einfluß der Kohlenstoffdoppelbindung auf Refraktion u. Dispersion hat Vf. Verbb. benutzt, bei denen entweder keine der mehr oder minder stark dispergierenden Gruppen COH, COOH, NH_2, CN, C_6H_5, —CH : CH— etc. anwesend waren, oder bei denen sie in ihrer Wrkg. durch dazwischen liegende CH_2-Gruppen möglichst eingeschränkt wurden. Trotzdem ergibt sich ein deutlicher Unterschied in dem optischen Wert der einzelnen Doppelbindungen. Wenn nur eine einzige Seitenkette an jedem doppelt gebundenen C-Paar hängt, wie bei Diallyl, γ-δ-Pentensäure, Allylmalonsäureäthylester, so ist der Mittelwert für die Mol.-Refr. (G + D.) um 0,63 kleiner, als bei den entsprechenden gesättigten Verbb., bei Hexylen, Octylen u. β-γ- u. γ-δ-Hexensäuren mit zwei Seitenketten um 0,30 kleiner, während er für Methylheptenon mit drei Seitenketten um 0,01 größer ist. Jede Seitenkette mehr läßt also die Werte für die austretenden Wasserstoffatome um einen gleichen Betrag von rund 0,32 abnehmen. Daraus läßt sich dann noch schließen und die Berechnung aus dem Brechungsindex bestätigt es, daß, wenn gar keine Seitenkette da ist, d. h. beim Äthylen das Inkrement beim Übergang von der ungesättigten zur gesättigten Verb. 0,94 beträgt, woraus sich dann durch Subtraktion dieses Wertes von dem oben bei Gelegenheit der Ringbildung erhaltenen Refraktionswert 3,03 für H_2 ergibt, daß das wahre Inkrement für die doppelte Bindung 2,09 ist.

Auf Grund der eben abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten sucht Vf., Konstitutionsfragen zu lösen und findet, daß *Allylcyanid* nicht, wie man auf Grund von chemischen Tatsachen annimmt, die Konstitution $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CN$ besitzt, sondern $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CN$. *Crotonylsulfocyanat* hat ebenso wie *Allylsulfocyanat* eine endständige Doppelbindung, wie aus den optischen Konstanten des Allyl- und Crotonylthiobarnstoffs hervorgeht; die *Undecylensäure* hat die Konstitution $CH_3 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, wie sie mit der von GOLDSOBEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 3121; C. 95. II. 17) für Ricinolsäure aufgestellten Formel übereinstimmt. In der *Eruca-* und *Brassidinsäure*, beide $C_{22}H_{42}O_2$, müssen, nach den optischen Konstanten zu schließen, an der Doppelbindung zwei Seitenketten hängen. Für das *Hexadecylen*, $C_{16}H_{32}$, ergibt sich die Formel des Cetens $CH_2 : CH \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH_3$. Die optischen Werte für *Trimethyläthylen* würden am leichtesten mit der Formel III. erklärt werden. Sollte aber die gewöhnlich angegebene Formel die richtige sein, so müßte man den für das Inkrement der Doppelbindung erhaltenen Wert in Ab-

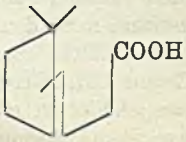
hängigkeit von stereometrischen Symmetrieverhältnissen zu deuten suchen u. sich die Konstitution wie in IV. vorstellen.

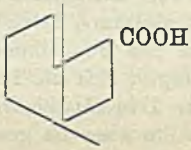
Bei der Unters. von alicyclischen Verbb. mit Doppelbindungen wie *Cyclohexen*, *Methylcyclohexen*, *Menthen*, *Limonen* und *Pinen* ergibt sich, daß sich der Ring vor allem in Hinsicht der Dispersion wie eine einfache Seitenkette verhält. Außerdem scheint aus dem Ergebnis der optischen Unters. zu folgen, daß, wenn übergeht in und vermutlich auch in  , das kleine Inkrement der Methylgruppe bestehen bleibt, daß es aber beim Übergang in verloren geht, während das höhere Inkrement für CH_3 an doppeltgebundenem Kohlenstoff an seine Stelle tritt. Der für die Dispersion von *Camphen* gefundene Wert würde darauf hindeuten, daß eine Doppelbindung im Molekül vorhanden ist, an der zwei Seitenketten hängen. Will man aber die bis jetzt angenommene Formel V. für Camphen als feststehend betrachten, so folgt, daß der Ring sich wie eine Seitenkette nur verhält, wenn die doppelte Bindung in ihm liegt, dagegen die Rollen von zwei Seitenketten übernimmt, wenn die doppelte Bindung außerhalb des Ringes liegt. Vf. verspricht sich von dieser neuen Erkenntnis eine Aufklärung der Konstitution der Menthadiene.

Von Verbb. mit konjugierten Doppelbindungssystemen hat Vf. das *Myrcen* untersucht. Die Werte für die Dispersion sind hier bedeutend größer, als nach der Formel berechnet wurde. Dasselbe gilt, wenn auch in geringerem Maße, für *Cyclopentadien* (VI.). Die Unters. von *Dicyclopentadien* (VII.) ergibt. daß der 5-Ring sich ebenso wie oben der 6-Ring als einfache Seitenkette verhält. Aus einem Vergleich der Konstanten von *Laurolen* (CROSSLEY, RENOUF, Journ. Chem. Soc. London **89**. 34; C. **1906**. I. 907) u. *Dihydrolaurolen* in Verbindung mit der B. des *Laurolens* aus Camphersäure ergibt sich als einzig mögliche Formel für Laurolen VIII., also für Hydrolaurolen IX., ein Vergleich der Konstanten der

V. 
VI.
VII.
VIII. 
IX. 
X.

Isoverbb. aber läßt schließen, daß das Isolaurolen von CROSSLEY und RENOUF wahrscheinlich nicht ganz rein war, sondern eine Mischung aus X. und XI. Zur Entscheidung über die Konstitution der *β-Campholensäure* vergleicht Vf. ihre optischen Werte mit den aus den Konstanten der Decylsäure berechneten Werten der Dihydrocampholensäure. Danach müssen an der Doppelbindung der S. drei Seitenketten hängen; von den bis jetzt vorgeschlagenen Konstitutionsformeln kann also nur die von BLANC u. BOUVEAULT (XII.) (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 357. 565; C. **98**. I. 1278; II. 347) in Betracht kommen. Möglich aber wäre noch, nach refraktometrischen Gesichtspunkten beurteilt, die Konstitution XIII. Wie dem aber auch sei, für das aus β-Campholensäure dargestellte *Campholen* folgt die Konstitution XIV.

XI.
XII. 

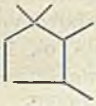
XIII. 

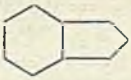
XIV.

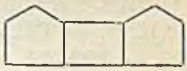
u. für das *Dihydrocampholen* XV. Ein großer Teil der Einzelheiten der optischen

Beststt. muß im Original nachgelesen werden. Hier seien nur noch die wichtigsten Konstanten der untersuchten Verbb. angeführt. Die Temperaturen für die Best. der optischen Konstanten und des Molekularvolumens sind dieselben, wie sie bei der D. angegeben sind.

Octan, C_8H_{18}. $D.^{20,6}_{vac.}$ 0,7019. Mol.-Volumen 162,42. n_α = 1,39599. n_β = 1,40292. n_γ = 1,40692. — *KW-stoff* $C_{32}H_{66}$. $D.^{79,4}_{vac.}$ 0,7754. Mol.-Vol. 580,35. n_α = 1.43094. n_β = 1,43859. n_γ = 1,44299. — *p-Methoxyzimtsäureäthylester*, D^{78}. 1,0508. Mol.-Vol. 196,04. n_α = 1,54726. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,03514 $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,06276. — *Cinnamenylacrylsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$. $D^{79,8}$. 0,9985. Mol.-Vol. 202,30. n_α = 1,57683. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,04737. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,08660. — *Acetothymol*, $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_2(CH_3)(COCH_3)(OH)(C_3H_7)$. $D^{139,2}$. 0,9700. Mol.-Vol. 197,94. n_α = 1,50558. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,02141. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,03638. — *Acetothymolmethyläther*, $C_{13}H_{18}O_2$. $D^{14,1}$. 1,0242. Mol.-Vol. 201,13. n_α = 1,52477. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,02043. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,03442. — *Acetothymoläthyläther*, $C_{14}H_{20}O_2$. $D^{16,0}$. 0,9991. Mol.-Vol. 220,20. n_α = 1,52386. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,01967. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,03293. — *Cyclopentan*, C_5H_{10}. $D^{20,1}$. 0,7543. Mol.-Vol. 93,92. n_α = 1,40464. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00709. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01125. — *Cyclohexan*, C_6H_{12}. $D^{13,5}$. 0,7844. Mol.-Vol. 107,09. n_α = 1,42777. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00754 $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01195. — *Dicyclononan* (XVI.). D^{23}. 0,8759. Mol.-Vol. 141,56. n_α = 1,46667. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00824. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01314. $D^{81,2}$. 0,8284. Mol.-Vol. 149,69. n_α = 1,43955. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00780. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01249. — *Tricyclodecan* (XVII.). F. 9°. $D^{20,8}$. 0,9492. Mol.-Vol. 143,28.

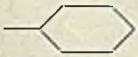
XV. 

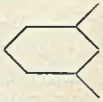
XVI. C_9H_{16} = 

XVII. $C_{10}H_{16}$ = 

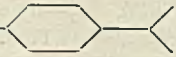
n_α = 1,49308. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00876. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01398. $D^{78,2}$. 0,9027. Mol.-Vol. 150,66. n_α = 1,46705. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00833. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01316. — *Tricyclodecan*, F. 77°. D^{79}. 0,9128. Mol.-Vol. 148,99. n_α = 1,47258. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00843. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01334.

Methylcyclohexan (XVIII.). $D^{16,3}$. 0,7725. Mol.-Vol. 126,86. n_α = 1,42330. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00758. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01203. $D^{78,3}$. 0,7174. Mol.-Vol. 136,30. n_α = 1,39116. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00700. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01114. — *m-Dimethylcyclohexan* (XIX.).

XVIII. C_7H_{14} = 

XIX. C_8H_{16} = 

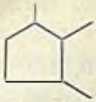
$D^{25,4}$. 0,7661. Mol.-Vol. 146,19. n_α = 1,42060. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00757. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01199. D^{81}. 0,7208. Mol.-Vol. 155,38. n_α = 1,39405. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00708. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01123. — *Menthan* (XX.). $D^{20,1}$. 0,7904. Mol.-Vol. 177,13. n_α = 1,43418. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00778. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01233. $D^{79,2}$. 0,7448. Mol.-Vol. 187,97. n_α = 1,40789. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00732. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01165. — *Hydrodiphenylmethan* (XXI.). $D^{19,7}$. 0,8765. Mol.-Vol. 205,36. n_α = 1,47475. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00853.

XX. $C_{10}H_{20}$ = 

XXI. $C_{13}H_{24}$ =

$n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01353. $D^{79,5}$. 0,8342. Mol.-Vol. 215,77. n_α = 1,45053. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00809. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01283. — *Hydrocampholen* (XXII.). $D^{14,1}$. 0,7820. Mol.-Vol. 161,13. n_α = 1,42781. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00760. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01205. — *Hydrolaurolen* (XXIII.). $D^{19,8}$. 0,7588. Mol.-Vol. 147,60. n_α = 1,41424. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00738.

$n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01167$. — *Hydroisolaurolen* (XXIV.). $D^{16,2}$. 0,7746. Mol.-Vol. 144,59. $n_\alpha = 1{,}42244$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00754$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01154$.

XXII. C_9H_{18} = XXIII. C_8H_{16} =  XXIV. C_8H_{16} =

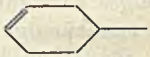
Cyclen, $C_{10}H_{16}$. Große Krystalle. F. 66,5°. Kp_{747}. 152,5°. $D^{80,2}$. 0,8268. Mol.-Vol. 164,49. $n_\alpha = 1{,}42963$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00781$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01243$. — *β-Bornylen*, $C_{10}H_{16}$. F. 117,5°. $D^{120,8}$. 0,7948. Mol.-Vol. 171,11. $n_\alpha = 1{,}40996$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00747$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01199$. — *Pinen*, $C_{10}H_{16}$. $D^{16,2}$. 0,8635. Mol.-Vol. 157,50. $n_\alpha = 1{,}46736$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00995$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01596$. $D^{70,6}$. 0,8108. Mol.-Vol. 176,74. $n_\alpha = 1{,}43707$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00932$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01485$. — *Camphen*, $C_{10}H_{16}$. D^{78}. 0,8223. Mol.-Vol. 165,39. $n_\alpha = 1{,}44115$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00946$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01499$.

Diallyl, $C_6H_{10} = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Kp_{744}. 57,8°. $D^{15,9}$. 0,6872. Mol.-Vol. 119,33. $n_\alpha = 1{,}39780$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00962$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01532$. — *n-Valeriansäure*, $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$. Kp_{23}. 96°. $D^{19,1}$. 0,9397. Mol.-Vol. 116,02. $n_\alpha = 1{,}40703$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00720$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01136$. $D^{76,6}$. 0,8878. Mol.-Vol. 114,89. $n_\alpha = 1{,}38327$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00675$ $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01069$. — *γ,δ-Pentensäure*, $C_5H_8O_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. B. durch Erhitzen aus reiner krystallisierter Allylmalonsäure. $D^{17,7}$. 0,9842. Mol.-Vol. 101,61. $n_\alpha = 1{,}42888$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00920$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01462$. $D^{77,0}$. 0,9306. Mol.-Vol. 107,46. $n_\alpha = 1{,}40408$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00870$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01373$. — *Äthylmalonsäureäthylester*, $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$. Kp_5. 77°. $D^{14,8}$. 1,0099. Mol.-Vol. 186,16. $n_\alpha = 1{,}41802$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00723$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01151$. — *Allylmalonsäureäthylester*, $C_{10}H_{16}O_4 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$. Kp_6. 93°. $D^{19,6}$. 1,0065. Mol.-Vol. 198,71. $n_\alpha = 1{,}42746$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00824$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01310$. — *Hexylen*, $C_6H_{12} = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. D^{16}. 0,6849. Mol.-Vol. 122,65. $n_\alpha = 1{,}39550$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00877$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01399$. — *Octylen*, $C_8H_{16} = CH_3 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$. $D^{16,3}$. 0,7226. Mol.-Vol. 155,00. $n_\alpha = 1{,}41292$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00860$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01380$. $D^{78,8}$. 0,6687. Mol.-Vol. 167,49. $n_\alpha = 1{,}38055$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00801$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01229$.

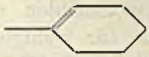
β-γ-Hexensäure, $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$. B. aus Sorbinsäure mit Na-Amalgam. $D^{22,6}$. 0,9610. Mol.-Vol. 118,62. $n_\alpha = 1{,}43562$ $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00957$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01538$. — *γ-δ-Hexensäure*, $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. F. 13°. Kp_{10}. 100°. D^{21}. 0,9630. Mol.-Vol. 118,38. $n_\alpha = 1{,}43634$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00958$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01521$. — *Methylhexylketon*, $C_8H_{16}O = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_{13}$. D^{19}. 0,8191. Mol.-Vol. 156,27. $n_\alpha = 1{,}41439$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00745$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01172$. — *Methylheptenon*, $C_8H_{14}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$. Kp_{750}. 173°. Kp_4. 51°. D^{22}. 0,8489. Mol.-Vol. 148,43. $n_\alpha = 1{,}43635$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00976$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01555$. D^{78}. 0,7996. Mol.-Vol. 157,57. $n_\alpha = 1{,}40982$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00914$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01462$.

Allylcyanid, C_3H_5CN. Kp. 117,8. D^{16}. 0,8368. Mol.-Vol. 80,08 $n_\alpha = 1{,}40793$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00915$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}01467$. — *Propionitril*, C_2H_5CN. $D^{20,5}$. 0,7835. Mol.-Vol. 70,20. $n_\alpha = 1{,}36453$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00620$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}00982$. — *Allylthioharnstoff*, $C_4H_8N_2S = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot N_2H_3CS$. $D^{78,1}$. 1,1100. Mol.-Vol. 104,50. $n_\alpha = 1{,}59362$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}02475$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}04092$. — *Crotonylthioharnstoff*, $C_4H_7 \cdot N_2H_3CS$. $D^{78,1}$. 1,0638. Mol.-Vol. 122,20. $n_\alpha = 1{,}57176$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}02235$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}03673$. — *Hexadecylen* (Ceten), $C_{16}H_{32}$. $D^{14,6}$. 0,7849. Mol.-Vol. 285,38. $n_\alpha = 1{,}44123$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00838$. $D^{70,8}$. 0,7394. Mol.-Vol. 302,95. $n_\alpha = 1{,}41426$. $n_\beta - n_\alpha = 0{,}00782$. — *Trimethyläthylen*. Kp. 37,7°. $D^{13,1}$. 0,6678. Mol.-Vol. 104,82.

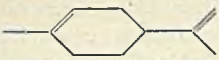
n_α = 1,38837. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00893. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01430. — *Isopentan*, C_5H_{12} = $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. $D^{19,1}$. 0,6206. Mol.-Vol. 116,02. n_α = 1,35310. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00615. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,00969. — *Cyclohexen* (XXV.). B. 1. durch Erhitzen von Cyclohexanol mit $K_2S_2O_7$. Kp_{765}. 83,5°. $D^{18,4}$. 0,8120. Mol.-Vol. 100,99. n_α = 1,44516. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00959. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01523. B. 2. *durch Erhitzen von Monochlorcyclohexan mit Chinolin.* $D^{17,8}$. 0,8138. Mol.-Vol. 100,76. n_α = 1,44617. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00963.

XXV. C_6H_{10} = XXVI. C_7H_{12} = 

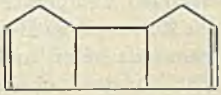
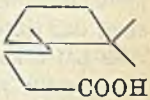
Δ^3-Methylcyclohexen (XXVI.). B. aus p-Methylcyclohexanol. Kp_{750}. 102,5°. $D^{17,6}$. 0,8023. Mol.-Vol. 119,66. n_α = 1,44138. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00931. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01482. — *Δ^1-Methylcyclohexen* (XXVII.). D^{14}. 0,8123. Mol.-Vol. 118,18. n_α = 1,44931. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00986. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01585. — *Δ^3-Menthen* (XXVIII.). Kp_{88}.

XXVII. C_7H_{12} =  XXVIII. $C_{10}H_{18}$ =

100°. Kp_{26}. 72°. Kp_7. 46°. $D^{16,8}$. 0,8132. Mol.-Vol. 169,70. n_α = 1,44970. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00936. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01490. $D^{70,8}$. 0,7632. Mol.-Vol. 180,82. n_α = 1,42042. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00878. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01390. — *Limonen* (XXIX.). $D^{16,6}$. 0,8450. Mol.-Vol. 160,94. n_α = 1,47172. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,01119. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01789. $D^{78,3}$. 0,7962. Mol.-Vol. 170,81. n_α = 1,44279. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,01049. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01686. — *Myrcen* (XXX.). Kp_{26}. 70°. $D^{15,8}$. 0,8028. Mol.-Vol. 169,41. n_α =

XXIX. $C_{10}H_{16}$ =  XXX. $C_{10}H_{16}$ =

1,46684. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,01377. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,02239. — *Cyclopentadien* (XXXI.). B. durch Erhitzen von Dicyclopentadien. Kp. 41,5°. $D^{14,1}$. 0,8083. Mol.-Vol. 81,65. n_α = 1,44443. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,01289. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,02096. — *Dicyclopentadien* (XXXII.). $D^{77,25}$. 0,9302. Mol.-Vol. 141,91. n_α = 1,48031. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,01090. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01735. — *βCampholensäure* (XXXIII.). $D^{79,5}$. 0,9409. Mol.-Vol. 178,65. n_α =

XXXI. C_5H_6 = XXXII. $C_{10}H_{12}$ =  XXXIII. $C_{10}H_{16}O_2$ = 

1,44541. $n_\beta - n_\alpha$ = 0,00960. $n_\gamma - n_\alpha$ = 0,01534. (Chemisch Weekblad **3**. 653 bis 662. 27/10. [1/10.] 1906. 685—93. 10/11. [Okt.] 1906. 701—15. 17/11. [Nov.] 1906. **4**. 41—52. 26/1. 1907. [Dez. 1906.] Groningen. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

A. Pochettino, *Über den photoelektrischen Effekt einiger Substanzen, welche in den elektrochemischen Aktinometern verwendet werden.* Man hat den BECQUEREL-Effekt mit dem HERTZ-LENARD-Effekt in Verbindung gebracht. Der Vf. untersucht Platten aus folgenden Materialien, die den BECQUEREL-Effekt besonders stark zeigen, auf den photoelektrischen Effekt: Kupferoxyd, Chlorür, Bromür, Jodür und Fluorür. Die Platten werden auf einen gut isolierten Teller gelegt, dem ein über ein empfindliches Galvanometer geerdetes Netz aus Eisendraht in der Entfernung von einigen mm gegenübersteht; der Teller wird auf ein gemessenes Potential geladen und durch das Netz hindurch mit einer konstanten Lichtquelle, die ihr Licht durch eine Quarzlinse auf einen geerdeten Stahlspiegel wirft, bestrahlt.

Bei Platten aus Kupferjodür ist die Analogie zwischen dem aktino-elektro-

chemischen und dem photoelektrischen Effekt am deutlichsten; beide Effekte werden erst nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stdn. konstant. Die Abhängigkeit des Effekts von der Potentialdifferenz zwischen Netz und Platte und ihrer Entfernung wird untersucht. Das Kupferjodür gibt etwa 6 mal so starke Ströme als frisch amalgamiertes Zink und zeigt kaum Ermüdungserscheinungen. Die Stromintensität ist innerhalb eines gewissen Gebietes von der angelegten Potentialdifferenz unabhängig und nur eine Funktion des Plattenabstandes. Mit Kupferbromür, -chlorür und -fluorür erhält man weniger konstante Resultate als mit Jodür. Der von der angelegten Potentialdifferenz unabhängige Wert der Stromstärke ist, auf die Einheit von 8×10^{-10} Amp. bezogen, für Jodür 39, für Bromür 32, für Chlorür 20, für Fluorür und Oxyd 3. Für den BECQUEREL-Effekt ist die Reihenfolge Bromür, Jodür, Oxyd, Chlorür und Fluorür. Die Substanzen, die den einen Effekt geben, zeigen also auch den anderen, aber ihre Reihenfolge ist nicht dieselbe. Ebenso werden beide Effekte durch Färbung mit gewissen organischen Farbstoffen stark verändert, aber der HERTZ-LENARD-Effekt ist für die stärker brechbaren Strahlen am größten, und der BECQUEREL-RIGOLLOT-Effekt hat sein Maximum für weniger brechbare Strahlen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 58—66. 7/7.*) W. A. ROTH-Greifswald.

Léon Guillet, *Über die Erzielung hoher Temperaturen bei Laboratoriumsuntersuchungen.* Auf die Mitteilungen von CHABRIÉ (S. 1048) bezug nehmend, teilt Vf. mit, daß er das von CHABRIÉ vorgeschlagene Erhitzungsverf. bereits 1901 und 1902 bei seinen Unterss. über die Aluminiumlegierungen angewandt und in seinem Werk „Étude théorique des alliages métalliques" beschrieben habe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 334. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

B. Saklatwalla, *Über die Erzeugung hoher Temperaturen durch stufenweise elektrische Heizung von Oxyden.* Zur Erzeugung hoher Temperaturen über 1500° dienen bis jetzt das Knallgasgebläse, der Lichtbogen oder Widerstandsmaterialien, wie Kohle, Kryptol, Platinmetalle. Alle diese Hilfsmittel geben Gase ab, die die zu untersuchenden Rkk. häufig stören, oder sie sind wenig haltbar. Es wäre daher wichtig, ein Heizmaterial herzustellen, das von diesen Übelständen frei und außerdem billig ist. In erster Linie könnten diesen Bedingungen die Metalloxyde genügen, die allerdings erst bei hohen Temperaturen den Strom leiten. Es ergab sich, daß unterhalb 1100° nur das Zinnoxyd zu Heizzwecken geeignet ist, da es bereits bei etwa 500° den Strom ganz gut leitet, und sein Widerstand mit steigender Temperatur regelmäßig und nicht zu stark abnimmt. Bei 1500° fängt auch das Magnesiumoxyd an hinreichend leitend zu werden. Man kann daher diese Oxyde zu einer stufenweisen Heizung benutzen. Der vorläufig konstruierte Ofen besteht aus drei konzentrisch angeordneten Heizsystemen. Außen befindet sich eine Spirale aus Nickeldraht, die die Anwärmung besorgt; dann kommt ein von 2 Quarzröhren begrenzter Zylinder aus gepreßtem SnO_2, der auch bei hoher Temperatur mit Quarz nicht reagiert, und im Inneren ein Zylinder aus Magnesiumoxyd. Der Strom wird, wenn die erforderlichen Temperaturstufen erreicht sind, nacheinander von außen nach innen geschaltet. Die obere Temperaturgrenze wird nur durch den F. des an dem Magnesiumoxyd befestigten Zuleitungsdrahtes aus Pt oder Ir bestimmt. Über den Stromverbrauch und Nutzeffekt des Ofens werden spätere Mitteilungen in Aussicht gestellt. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 589—92. 30/8. [22/7.] Charlottenburg. Metallhüttenmännisches Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Richard Loebe, *Über eine neue Drahtmethode zur Schmelzpunktbestimmung von Metallen und zur Eichung von Thermoelementen.* Der Vf. diskutiert eingehend die Nachteile der bisher üblichen Methoden zur Eichung von Thermoelementen bei

hohen Temperaturen und schlägt eine neue Methode vor. Der durchzuschmelzende Draht ist nicht, wie bei HOLBORN und DAY (Ann. der Physik [4] 2. 524; C. 1902. I. 249) innerhalb des Thermoelementes selbst angebracht, sondern befindet sich neben ihm und ist mittels angeschmolzener Pt-Drähte in einen Stromkreis geschaltet, der einen Elektromagneten durchfließt. Schmilzt der Draht durch, so läßt der Magnet eine Feder los, die an eine Glocke anschlägt. In diesem Augenblick kann man die Temperatur des Thermoelements an einem Galvanometer ablesen. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 592—93. 30/8. [24/7.] Berlin.) SACKUR.

The Svedberg, *Über die Bedeutung der Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen für die Beurteilung der Gültigkeitsgrenze des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 3. 1—10. — C. 1907. II. 372.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

W. Spring, *Über die Dichte und den allotropen Zustand von einigen Arten von Schwefel. Bemerkungen über die Bestimmung der Dichte von feinpulverigen Substanzen.* Der Vf. prüfte den Nd., welcher sich in W. bildet bei Einw. von SS. auf Alkalipolysulfide oder bei Einw. von $FeCl_3$ auf H_2S (Schwefelmilch) und untersuchte, ob die Schwefelmilch ihre verhältnismäßig große Beständigkeit allein der Kleinheit der Schwefelpartikel oder etwa einer wasserhaltigen Schwefelart, einem Schwefelhydrat (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 253; C. 1906. II. 1036. 1302) verdanke. Ferner suchte er die (noch nicht bestimmte) Dichte von in CS_2 löslichem S u. von Schwefelhydrat und deren molekularen Zustand festzustellen. Zu diesem Zweck zersetzte er etwa 500 g Kaliumpolysulfid in verd. Lsg. mit verd. HCl u. behandelte 1200 g gelöstes $FeCl_3$ mit einem Strom H_2S, ließ die trüben Fll. an einem kühlen Ort bis zum Absetzen des größten Teils des S stehen, dekantierte, befreite den Nd. durch Dialyse in entfetteten Gefäßen von KCl, $FeCl_3$ etc., trocknete den Inhalt des Gefäßes im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur u. erhielt so aus Polysulfid 65 g fast weißen, in CS_2 vollständig l. S (Schwefel A) u. 40 g etwas gelberen (aber noch heller gefärbten als gewöhnlichen) Schwefel aus $H_2S + FeCl_3$ (Schwefel B), der ein Gemisch aus 96,8% in CS_2 l. und 3,2% in CS_2 unl. S vorstellte; keiner von beiden (A oder B) entwickelte beim Erhitzen eine Spur W. Von diesen drei Arten, A, B und in CS_2 unl. S bestimmte der Vf. die Dichte und die Wärmekapazität (letztere auch vom rhombischen, prismatischen und plastischen Schwefel) und kam zu folgenden Resultaten:

1. Der aus Alkalipolysulfiden oder aus H_2S freigemachte Schwefel ist nicht hydratisiert. B. und Beständigkeit der Schwefelmilch sind nur eine Folge der außerordentlichen Feinheit der Partikel. — 2. Die Dichte dieser S-Arten kann als gleich angesehen werden; sie unterscheidet sich auch nicht merklich von der Dichte der beständigsten S-Art, der des rhombischen S. — 3. Der aus H_2S abgeschiedene S enthält etwa 3% einer in CS_2 unl. S-Art von kleinerer Dichte. Das spezifische Volumen dieses S ist ungefähr um $^1/_{10}$ größer als das des rhombischen S. — 4. Der aus Alkalipolysulfiden abgeschiedene S ist identisch mit dem S aus H_2S; beide verhalten sich gleich in bezug auf Dichte u. Wärmekapazität. — 5. Trotz der Gleichheit der Dichte des S aus Polysulfiden und der des rhombischen S und ihrer Löslichkeit in CS_2 existiert ein tatsächlicher Unterschied im molekularen Zustand dieser Körper: die Wärmekapazität des rhombischen S ist kleiner als die des S aus Polysulfiden. — 6. Der S aus Polysulfiden ist unbeständig; er geht langsam, schon in der Kälte, in rhombischen S über; die Umwandlung erfolgt um so rascher, je höher die Temperatur gesteigert wird, ohne daß sich ein fester Umwandlungspunkt be-

merken läßt. — 7. Bei der Wägung des feinen S-Pulvers im W. (zur Best. der Dichte) nimmt man während mehrerer Tage, selbst nachdem das Absetzen des Pulvers scheinbar vollständig zu Ende ist, eine Vermehrung des Gewichtes um etwa 8 ‰ vom Gesamtgewicht wahr. Am Anfang hat diese Gewichtsvermehrung mit einer keinem Gesetze folgenden Geschwindigkeit statt, aber bald zeigt sich, daß diese Geschwindigkeit in jedem Augenblick proportional ist dem Gewicht des S, welcher noch im W. suspendiert geblieben ist. Sie ist also einem Gesetz der Art unterworfen, wie sie die Geschwindigkeit chemischer Umwandlungen in einer monomolekularen Rk. regelt.

Bei der *Best. der Dichte* der S-Arten wandte der Vf. gepulverten und durch einen Druck von mehreren Tausend Atmosphären zusammengepreßten S an. Er wog zuerst (in einer Platinschale) eine beliebige Menge S-Pulver in W., setzte das Ganze dem Vakuum aus bis zur vollständigen Vertreibung der okkludierten u. gel. Luft und wollte nach der Wägung in W. letzteres verdunsten und so das Gewicht an der Luft feststellen. Dabei bemerkte er, daß das Gewicht des Schwefels im W. nach der 1. Wägung eine bedeutende Zunahme aufwies u. erst am 11. Tage konstant wurde. Diese fortdauernde Vermehrung des Gewichtes des S im W. dürfte wohl auf eine außerordentlich langsame Senkung der Teilchen im W. zurückzuführen sein und zeigt, daß der Augenblick des vollständigen Absetzens der Partikel sich der direkten Beobachtung entzieht, u. daß sich eine Fl., welche klar geworden ist, noch in voller Arbeit des Absetzens befinden kann. Es erfolgt dann, z. B. mit dem im W. befindlichen S-Pulver, eine triebsandartige Erscheinung; man hat nicht zwei Körper vor sich, deren jeder sich nach seinem besonderen spez. Gewicht verhält (S und H_2O), sondern vielmehr eine gleichmäßige Fl., deren Dichte die Resultante aus den Dichten ihrer Bestandteile sein würde. Wirft man in diese Pseudoflüssigkeit einen festen Körper, so wird dessen Dichte bedeutend vermindert erscheinen. — Die Ursache der geringen Geschwindigkeit des Absetzens liegt wohl im Ausgleich von zwei antagonistisch wirkenden Kräften, der loslösenden Wirkung des W. auf die Partikel einerseits, der Schwere andererseits, welche die Partikel zusammenhält und die Fl. abstößt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 357—72; Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 684—706; Bull. Soc. Chim. Belgique **21**. 243—57; Journ. de Chim. physique **5**. 410—26. August. [Mai.] Lüttich. Inst. f. allgem. Chemie.)

BLOCH.

A. Grau und **F. Russ**, *Über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Stickstoffverbrennung in der Hochspannungsflamme.* In einer früheren Abhandlung (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **115**. Abt. IIa. 1; C. **1907**. I. 1171) war mitgeteilt worden, daß die beim Absaugen aus der innersten Zone eines feststehenden, auf gleiche Stromstärke gehaltenen Flammenbogens ermittelten *Stickoxyd*konzentrationen dem Massenwirkungsgesetz nicht zu gehorchen scheinen, weil bei steigendem O_2-Gehalt die NO-Konzentration mehr, als zu erwarten war, wuchs. Es ergab sich jedoch, daß gleichzeitig mit dem O_2-Gehalt auch die Temperatur und entsprechend der Wattverbrauch der Flammen anstieg. Bei allen Verss. bedienten sich die Vff. der Durchströmungsmethode, oxydierten nach dem Austritt aus den Flammen das NO in einem großen Mischraum zu NO_2 und absorbierten dieses in konz. H_2SO_4, die ihrerseits wieder im LUNGEschen Nitrometer zersetzt wurde. Messungen der Stromspannungskurve ergaben, daß bei gleicher Stromstärke ein hälftiges N_2/O_2-Gemisch einen viel höheren Wattverbrauch besitzt als Luft. Um die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes zu prüfen, darf man nur die Ausbeuten verschiedener Anfangskonzentrationen bei gleichem Wattverbrauch der Flammen vergleichen. Das Stickoxyd nahm stets mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit der Gase zu. Daraus folgt, daß das Gleichgewicht nicht erreicht ist; dieses kann man jedoch durch Extrapolation auf die Strömungsgeschwindigkeit Null berechnen. Es ergab

sich dann, daß das Gleichgewicht vom Energieverbrauch des Bogens unabhängig ist. Die Konstante $k = \frac{\sqrt{[N_2][O_2]}}{NO}$ wurde in Luft zu 8,68, in einem Gemisch mit 50% O_2 zu 8,59, und mit 55% O_2 zu 8,36 bestimmt. Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes ist also für die Stickoxydbildung in der Hochspannungsflamme bewiesen. Die Ausbeute ist auch der Theorie entsprechend vom Drucke, zwischen 760 und 850 mm, unabhängig. Die Ausbeute in kg HNO_3 pro Kilowattjahr beträgt in Luft 446, in einem Gemisch mit 51% O_2 548. Aus den Werten von NERNST über die Abhängigkeit des Stickoxydgleichgewichtes von der Temperatur (Ztschr. f. anorg. Ch. **49**. 213; C. **1906**. II. 89) folgt die Temperatur der Hochspannungsflamme zu etwa 3500° absol. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 573—78. 23/8. [3/7.] Technolog. Gewerbemuseum. Wien.) SACKUR.

J. Boeseken, *Über den Erstarrungspunkt und die Dichte des weißen Phosphors.* (Vgl. Chemisch Weekblad **4**. 200; C. **1907**. I. 1772.) Durch Erhitzen im Vakuum und nachfolgende Destillation gereinigter *weißer Phosphor* hat F. 44,77° und D^{18}. 1,831; die von anderen Beobachtern gefundenen niedrigeren Werte finden ihre Erklärung darin, daß mit W. behandelter weißer P selbst nach mehrtägigem Trocknen im evakuierter Exsiccator stets H_2O eingeschlossen enthält. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 289—92. August) HENLE.

E. Jungfleisch, *Über die direkte Oxydation des Phosphors.* Reiner, trockner Phosphor wird durch reinen O unter gewöhnlichem Druck in der Kälte ausschließlich zu P_2O_5 oxydiert, während unter vermindertem, z. B. unter 18—20 mm Druck, als Oxydationsprodd. P_2O_3 u. ein lebhaft gelb gefärbter Körper entstehen. Letzterer ist in alkoh. Kalilauge l.; HCl fällt aus dieser Lsg. P_4O aus. Diese eigenartige Oxydation in verd. O kann den P an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur selbstentzündlich machen. Bringt man z. B. in eine mit CO_2 gefüllte Röhre, deren Enden durch mit Glashähnen versehene Kautschukstopfen verschlossen sind, Phosphorstangen mit reiner, trockner Oberfläche u. läßt die Röhren dann an der Luft liegen, so beobachtet man, daß der P in der Nähe der Stopfen nach einiger Zeit matt wird, während der von den Stopfen weiter entfernte P glänzend bleibt. Der O der Luft ist durch den Stopfen diffundiert, langsam bis zum P gelangt und hat diesen mit P_2O_3 und dem gelben Körper überzogen. Von diesem Augenblick an fangen die äußersten Phosphorstangen, wenn sie der Luft ausgesetzt werden, infolge der Ggw. von selbstentzündlichem P_2O_3 Feuer. — Diese eigenartigen Oxydationserscheinungen ermöglichen es, die Phosphorescenz zu erklären und die Natur der Emanation des an der Luft liegenden P festzustellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 325—27. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

E. Baud, *Über die Ortho- und Pyroarsensäuren.* (Vergl. V. AUGER, C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1059; C. **1902**. I. 1346.) Läßt man das Hydrat $As_2O_5 \cdot 4H_2O$ mehrere Tage über H_2SO_4 liegen, so bleibt es unverändert, solange die Temperatur 10° nicht übersteigt, dagegen verliert es, sobald die Temperatur auf 15—20° steigt, genau 2 Mol. H_2O und geht in *Pyroarsensäure*, $As_2O_5 \cdot 2H_2O = H_4As_2O_7$, über. Die Lösungswärme der letzteren in W. beträgt bei 10° +2,766 Cal., die mittlere Acidität +51,87 Cal., während diese für die Orthoarsensäure +47,92, für die Pyrophosphorsäure +54,15, für die Orthophosphorsäure +49,38 Cal. beträgt. Die Lösungswärme des Hydrats $As_2O_5 \cdot 4H_2O = H_4As_2O_7 \cdot 2H_2O$ in W. beträgt bei 9° —2,514 Cal. Die Pyroarsensäure und ihr Hydrat befinden sich höchst wahrscheinlich im gleichen Kondensationszustand. Bei 60° verliert das Hydrat langsam, bei 140° rasch von neuem W. und geht in das Hydrat $As_2O_5 \cdot 1,5H_2O =$

$2As_2O_5 \cdot 3H_2O$ über; dieser Wasseraustritt ist von einer molekularen Kondensation begleitet. Lösungswärme des Hydrats $As_2O_5 \cdot 1,5H_2O$ in W. bei 10° = +2,306 Cal. Die Bildungswärmen der verschiedenen Hydrate aus fl. W. und festem As_2O_5 berechnen sich für das Hydrat $As_2O_5 \cdot 1,5H_2O$ zu +3,694 Cal., für das Hydrat $As_2O_5 \cdot 2H_2O$ zu 3,234 Cal. und für das Hydrat $As_2O_5 \cdot 4H_2O$ zu +8,514 Cal. Die Zahl 3,694 Cal. umfaßt die Hydratations- und Polymerisationswärme; die Verb. $2As_2O_5 \cdot 3H_2O$ ist wahrscheinlich durch Vereinigung von 2 Mol. Pyroarsensäure unter Austritt von 1 Mol. W. entstanden.

Die Orthoarsensäure scheint also nur in Lsg. zu existieren. Beim Krystallisieren der Lsg. scheidet sich das Hydrat der Pyroarsensäure ab, welches über H_2SO_4 bei 15° verwittert und in Pyroarsensäure übergeht. Letztere zeigt in thermischer Beziehung sehr große Analogien mit der Pyrophosphorsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 322—24. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

Gerh. Stein, *Über die Darstellung einiger Silicate.* Da die Anwendung von Pt-Tiegeln bei Silicatschmelzen mit Nachteilen verknüpft ist, hat **G. Tammann** durch die Firma Gebrüder SIEMENS in Charlottenburg *Probierzylinder aus Kohle* anfertigen lassen, in denen die zu untersuchenden Stoffe mit dem elektrischen Kohlerohrofen leicht auf 2100° erhitzt werden können. Um das Einsaugen der Schmelze zu verhindern, sind die durch Pressung hergestellten Probierzylinder an der Oberfläche noch mit einer besonders dichten Kohleschicht bedeckt worden.

1. Über das *Schmelzen von Quarz.* SiO_2 wird bei 1600° zähflüssig, bei 1750° dünnflüssig und sublimiert (von 5 g in $^1/_2$ Stunde 3,5 g). Das Sublimat setzte sich in mehreren Ringen ab: Der oberste bestand aus *Tridymit* (D. 2,4), der unterste enthielt etwas Kalk, dazwischen befand sich ein breiter Ring aus glasiger SiO_2 (D. 2,28). Die SiO_2 krystallisierte auch bei langsamer Abkühlung (in 1 Stunde von 1700° auf 1500°) nicht.

2. Über den *Umwandlungspunkt des Quarzes.* Nach MALLARD und LE CHATELIER (Bull. Soc. franç. Minéral. **13**. 128. [1890]; C. **1890**. II. 713), sowie v. SAHMEN und TAMMANN (Ann. der Physik [4] **10**. 879. [1903]) zeigt Quarz bei 570°, resp. 500—550° beim Erhitzen eine diskontinuierliche Ausdehnung. Vf. fand bei Aufnahme von Erhitzungs- und Abkühlungskurven an *Quarzsand* (100 g), sowie *Sandstein* (600—1000 g) stets bei 552° einen Haltepunkt, an *Chalcedon* (250 g) bei 173°, an (500 g) *Feuerstein* (aus Helgoland) zwischen 100 und 600° keinen Haltepunkt.

3. Die *Metasilicate der alkalischen Erden, des Zinks, Mangans* und *Eisens.* Diese (ca. 5 g) wurden synthetisch aus den Oxyden (hergestellt durch Glühen der Carbonate oder Hydroxyde) und reinem Quarzsand durch Schmelzen (bei ca. 1600°) dargestellt ($ZnSiO_3$ im Porzellan-, die übrigen im Kohlerohr; $BaSiO_3$ und $FeSiO_3$ benetzen Kohle nicht [Meniscus konvex]). Das Porzellanschutzrohr des Thermoelementes konnte bei Sr, Ba, Zn direkt in die Schmelze eingeführt werden; bei Ca und Mg wurde es mit einer Paste (2 mm dick) aus Graphit und Teer überzogen. Bei Be, Mn, Fe geschah die Temperaturbest. mit WANNER-Pyrometer. *Berylliummetasilicat*, $BeSiO_3$ (Krystallkörner, kann nicht glasig erhalten werden), F. oberhalb 2000°, D. 2,35. — *Magnesiummetasilicat*, $MgSiO_3$ (dem *Enstatit* ähnlich), F. 1565°, D. 3,06. — *Calciummetasilicat*, $CaSiO_3$ (kleine Täfelchen), F. 1512°, D. 2,92 (glasig 2,90). — $FeSiO_3$ (Sphärokrystalle), F. zwischen 1500 und 1550°, D. 3,44. — $MnSiO_3$ (nadelförmig; rosa), F. zwischen 1470 und 1500°, D. 3,58 (glasig 3,36). — $ZnSiO_3$ (erstarrt leichter glasig als krystallisiert; weiß; 2 Krystallarten: längliche Säulen in fächerförmiger Anordnung, körnige, doppeltbrechende M.), F. 1479°, D. 3,42 (glasig 3,86). — *Strontiummetasilicat*, $SrSiO_3$ (kann nicht glasig erhalten werden; Krystallkörner), F. 1287°, D. 3,91 (schnell abgekühlt 3,89). — *Bariummetasilicat*,

$BaSiO_3$ (2 Krystallarten: eine stark und eine schwach doppeltbrechende), F. 1368,5°, D. 3,77 (glasig 3,74).

Mit wachsendem Mol.-Gew. sinkt der F., doch nur bis $SrSiO_4$, um bei $BaSiO_3$ wieder zu steigen. Die D.D. wachsen im allgemeinen mit steigendem Mol.-Gew.; Ausnahmen $CaSiO_3$, $ZnSiO_3$ und $BaSiO_3$. Die D.D. der krystallisierten Silicate sind, $ZnSiO_3$ ausgenommen, größer als die der amorphen.

4. Die *Orthosilicate der alkalischen Erden* und *des Zinks*. Bei Ca, Sr, Ba entstanden, im Kohlerohr geschmolzen, Carbide; für Zn und Sr wurden Porzellanrohre, für Be und Mg Kohlerohre verwandt. *Beryllium*orthosilicat, $2BeO \cdot SiO_2$ (kann nicht als Glas erhalten werden), F. oberhalb 2000°, D. 2,46. — *Magnesium*orthosilicat, $2MgO \cdot SiO_2$ (bildet ebenfalls kein Glas; Säulen), F. unter 1900°, D. 3,2 (wie bei *Forsterit*). — $2ZnO \cdot SiO_2$ (Krystallfasern), F. 1484°, D. 3,7 (wie bei *Willemit*). — *Strontium*orthosilicat, $2SrO \cdot SiO_2$ (stark doppeltbrechend, optisch zweiachsig), F. 1593°, D. 3,84 (als Glas 3,57).

5. Über die Bildung von *Ca-, Sr- und Ba-Carbid* in Gegenwart von Kieselsäure. Beim Vers. der Darst. der Orthosilicate hatte sich bei Ca 0,8%, bei Sr 2,1%, bei Ba 2,0% Carbid gebildet; ein Teil Oxyd und SiO_2 war ungebunden geblieben. Zusatz von 2 Atomen Kohlenstoff hindert die Silicatbildung nicht. Die Metasilicate werden durch Kohle zers. unter B. von Carbid. CaC_2, mit SiO_2 auf 1950—2000° erhitzt, zersetzte sich vollständig unter B. von 9,6% C, 14,3% Si, 43,3% CaO, 32,3% SiO_2.

6. Darstellung einiger *Tonerdedoppelsilicate*. Durch direktes Zusammenschmelzen der Oxyde mit SiO_2 im Kohlerohr wurde hergestellt: *Natriumnephelin*, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (körnig, doppeltbrechend), D. 2,50. — *Kaliumnephelin*, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (Nädelchen), D. 2,6 (wie der natürliche Nephelin). — *Anorthit*, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (Glas), D. 2,81. — *Spodumen*, $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (oktaederförmige Krystallkörner, deren Flächen parallele Streifung zeigen), D. 2,42 (D. des natürlichen Spodumens 3,4—3,7). — *Natriumleucit*, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (Glas), D. 2,43. — *Kaliumleucit*, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (Glas), D. 2,44. — Die beiden letztgenannten, sowie der *Rhodonit*, $MnSiO_3$, lassen sich im dickflüssigen Zustande zu Fäden ausziehen. Um die Prodd. blasenfrei zu erhalten, müssen die Schmelzen ca. ½ Stunde auf 1600° erhitzt werden.

7. Über Schmelzen, die Tonerde und SiO_2 in verschiedenen Verhältnissen enthalten, sowie über die analogen Ce_2O_3- und SiO_2-Schmelzen. Al_2O_3, bezw. Ce_2O_3 wurden mit SiO_2 bei 1900, bezw. 1700° zusammengeschmolzen. Dünnschliff von $1Al_2O_3 + 0,5SiO_2$: große, durchsichtige Krystallkörner, von feinkörniger, dunkel erscheinender M. umgeben. — $1Al_2O_3 + 1SiO_2$: kurze Säulchen, D. 3,03 (wie bei *Andalusit*, während D. von *Sillimannit* 3,23, von *Disthen* 3,5—3,7). — $1Al_2O_3 + 1,5SiO_2$ und $1Al_2O_3 + 2SiO_2$: feine Nadeln. — $1Al_2O_3 + 2,5SiO_2$ und $1Al_2O_3 + 3SiO_2$: grobkörnige, doppeltbrechende Grundmasse, von Bündeln feiner Nadeln durchsetzt. — Bei den Dünnschliffen dieser *Aluminiumsilicate* läßt sich nicht mit Sicherheit feststellen, ob nur eine oder zwei Krystallarten vorliegen.

Bessere Resultate gab die Unters. der Ce-Schmelzen. Es existieren sicher zwei *Cersilicate*, deren Zus. wahrscheinlich $Ce_2O_3 \cdot SiO_2$ und $Ce_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Dünnschliff von $1Ce_2O_3 + 0,5SiO_2$: dünne Nadeln, von feinkörniger, gelber M. umgeben. — $1Ce_2O_3 + 1SiO_2$: völlig homogen: langgestreckte, stark doppeltbrechende Krystalle. — $1Ce_2O_3 + 1,5SiO_2$: eutektisches Gemenge von langgestreckten Krystallen und Krystallkörnern. — $1Ce_2O_3 + 2SiO_2$: je nach der Richtung des Schliffes sieht man Krystallkörner (zwischen gekreuzten Nicols hellblau) oder lange Krystallfasern. — $1Ce_2O_3 + 2,5SiO_2$: zwischen den Krystallen $1Ce_2O_3 + 2SiO_2$ sieht man Streifen von dunkler Körnung (im polarisierten Licht braun).

8. *Silicate der seltenen Erden* von der Formel $Me_2O_3 \cdot SiO_2$. Die Oxalate von

Y, La, Pr, Di, Nd, Sa, Gd und Er wurden geglüht und mit Quarzsand bis auf 1700° erhitzt. Die *Yttrium-*, *Lanthan-*, *Praseodym-* (grün), *Gadolinium-* u. *Erbium-silicat*schmelze (rosa) gab nur eine Krystallart; bei der *Neodym-* (violett) und *Samarium*schmelze blieb dies fraglich; die *Didym*schmelze gab außer $Pr_2O_3 \cdot SiO_2$ noch eine sehr feinkörnige, wohl eutektische M. Die Silicate der seltenen Erden sind gegen W. beständig; h. konz. NaOH zers. nur sehr langsam, verd. S. schnell. Die La-, Pr-, Di-, Nd-Konglomerate zerfallen mit der Zeit auch unter Luftabschluß zu Pulver.

9. *Wirkung von geschmolzener Kieselsäure auf Titan-, Zirkon-, Thoriumdioxyd, Molybdän- und Wolframtrioxyd.* $ZrO_2 + SiO_2$ und $ThO_2 + SiO_2$ bilden bei 2000° noch keine dünnflüssige Schmelze. Die geschmolzene SiO_2 dringt capillar in die Oxyde ein. — MoO_3 und WO_3 wurden durch das Kohlerohr (zu niederen Oxyden, sowie Metall oder Carbiden) reduziert. — $TiO_2 + SiO_2$, bei 1750° dünnflüssig, netzt Kohle nicht. Der glänzendschwarze Dünnschliff zeigte u. Mk. amorphe, nicht doppeltbrechende Grundmasse (glasige Kieselsäure) mit großen, undurchsichtigen Nadeln (vielleicht eine Ti-C-N-Verb.), an denen sehr kleine, blaue Krystalle (vielleicht ein Silicat von Ti_2O_3) klebten. Beim Schmelzen mit NaOH entwickelt sich NH_3. (Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 159—74. 27/8. [23/6.] Göttingen. Inst. f. anorgan. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

M. Padoa u. **L. Cambi**, *Über die Fällungsbedingungen der Metallsulfide.* (Gaz. chim. ital. **37**. II. 111—22. — C. **1907**. I. 933.) ROTH-Cöthen.

Otto Rabe, *Studien über Thalliumoxyde.* III. Teil. (Vergl. Ztschr. f. anorg. Ch. **48**. 427 u. **50**. 158; C. **1906**. I. 1321 u. **1906**. II. 1161.) 1. Verhalten des braunen Thallioxyds beim Erhitzen auf 110—500°. Das krystalline, nach der in der ersten Abhandlung angegebenen Vorschrift dargestellte, braune Tl_2O_3 erleidet beim Erhitzen einen der Temperatur proportionalen Gewichtsverlust; vgl. Diagramm und Tabelle im Original. Dieser Gewichtsverlust wird beim 1—2-stdg. Erhitzen praktisch konstant, gleichgültig, ob in trockner, kohlensäurefreier Atmosphäre oder in feuchtem Luftstrom mit n. CO_2-Gehalt erhitzt wird. Die Farbe wird dabei immer dunkler. — Gewogene Mengen des erhitzten Oxyds ändern, vor Staub geschützt, ihr Gewicht nicht. — 2. Direkte Wasserbest. in dem braunen Thallioxyd. Der unter 1. beobachtete Gewichtsverlust steht mit dem berechneten in guter Übereinstimmung 0,73 % 0,75 % (berechnet 0,77 %). Durch drei direkte Wasserbestst. wurde die Richtigkeit der Annahme bewiesen, daß der etwas zu niedrig gefundene Tl-Gehalt der braunen, krystallinen Tl_2O_3 von einem Wassergehalt herrührt, u. daß der Gewichtsverlust bis 500° nur auf Abgabe von W. zurückzuführen ist. Durch mehrstündiges Erhitzen auf 500° wird das Oxyd wasserfrei. — 3. Verhalten des braunen Tl_2O_3 beim Erhitzen über 500°. In diesem Falle nimmt das Gewicht des Oxyds bei ein und derselben Temperatur dauernd ab, und zwar, wie sich herausgestellt hat, infolge der lebhaften Verdampfung bei dieser Temperatur.

4. Aufklärung der beim Erhitzen von braunem Thallioxyd eintretenden Dunkelfärbung. Durch Best. der D. wurde festgestellt, daß die bei andauerndem Erhitzen entstehende schwarze Form und die früher durch Einw. von H_2O_2 auf Thallosalz erhaltene schwarze identisch sind. — 5. Verhalten des schwarzen Oxyds bei höheren Temperaturen. Das zu diesen Verss. verwandte Oxyd war nach der in der ersten Abhandlung beschriebenen Methode dargestellt u. zeigte ebenfalls einen kleineren Wassergehalt, den es aber bei 500° verliert. Darüber hinaus verdampft es gleichfalls mit einer mit der Temperatur wachsenden Geschwindigkeit. — 6. Schmelzpunkt vom Thallioxyd. Der F. des Tl_2O_3 ist von T. CARNELLEY u. L. T. O'SHEA bestimmt worden zu 759°. ABEGG

hält diese Temperatur für die des Thalliumoxyduls, u. Vf. glaubt, in einer Arbeit von CARNELLEY u. WALKER diese Ansicht bestätigt zu sehen. Vf. fand beim Erhitzen des Tl im Glasrohr (eingehängt in ein zweites) den F. = 725° ± 10°. Diese Best. ist nicht einwandsfrei, weil die Verb. das Hartglas bei dieser Temperatur stark angreift. Wird die schwarze Schmelze auf helle Rotglut erhitzt, so tritt starke O_2-Entw. u. Reduktion ein. Der F. des Oxyduls liegt wesentlich höher als der des Oxyds. Es blieb bei 870° noch ungeschmolzen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 130—46. 27/8. [10/7.] München. Chem. Lab. d. mineral. Staatssammlung.) MEUSSER.

D. Zavrieff, *Über die Dissoziation des Calciumcarbonats.* Seit LE CHATELIERS klassischer Unters. (1886) ist die Messung und die Chemie hoher Temperaturen so weit vervollkommnet, daß sich eine Neubest. empfiehlt. Der Vf. achtet besonders darauf, daß die Temperatur im ganzen App. möglichst gleichförmig ist. In einigen Verss. wird das $CaCO_3$ mit einem geschmolzenen Gemisch von Alkali- und Erdalkalicarbonat benetzt, um die Erreichung des Gleichgewichtes zu erleichtern. 5 g $CaCO_3$ werden benutzt; stets werden sowohl zu hohe, wie zu niedrige Drucke angewendet.

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
926°	1022 mm	840°	342 mm
910°	755 „	815°	230 „
892°	626 „	725°	67 „
870°	500 „		

Der Gang der Abweichungen gegenüber LE CHATELIER erklärt sich zwanglos aus den Fehlerquellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 428—29. 19/8.*) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Bredig, W. Fraenkel u. E. Wilke, *Über Kalkstickstoff.* II. Forts. von Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 69; C. **1907**. I. 1095.) Die Versuchsanordnung war die früher beschriebene, es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß Temperatursteigerungen durch die Reaktionswärme verhütet wurden. Neue Verss. mit Berylliumchlorid, Magnesium- u. Strontiumchlorid bestätigen im Vergleich mit den früheren, daß in derselben Gruppe des periodischen Systems die Stickstoffabsorption durch CaC_2 bei gleicher Grammenge Zusatz von den Chloriden mit niederem Molekulargewicht mehr beschleunigt wird, als von denjenigen mit hohem. Fluoride, Oxyde, Phosphate und Sulfate wirken weit weniger bescheunigend als Chloride. Neben der Gesamtstickstoffbindung wurde auch die *Cyanid*bildung bestimmt; diese wächst im Gegensatz zu ersterer mit steigendem Molekulargewicht des betreffenden Zusatzes. Bei den Metallchloriden mit niedrigem Mol.-Gew. wird überhaupt kein Cyan gebildet. Die freien Metalle Ca, Mg u. Na katalysieren viel weniger als die Chloride. Hierdurch werden alle Hypothesen, die bei der Stickstoffbindung eine primäre Metallabscheidung seitens des Carbids oder des Zusatzes behandeln, widerlegt. Der Einfluß von Feuchtigkeit ist jedenfalls gering, wenn auch unter Umständen eine kleine Zunahme der Ausbeute beobachtet wurde. Der Zusatz von niedrig schmelzenden Gemischen von KCl u. LiCl erhöht zwar die Stickstoffbindung, aber nicht in dem Maße, daß man den F. des Zusatzes allein für die katalytische Wirkung als maßgebend bezeichnen könnte, vielmehr handelt es sich offenbar darum, wie weit der F. des Carbids durch den Zusatz vermindert wird; auch die spez. Natur des Zusatzes ist sicherlich von Bedeutung.

Zum Studium der Kinetik der Rk. wurde die Geschwindigkeit der Druckänderung bei konstanten Volumen verfolgt. Es ergab sich, daß sie ceteris paribus in jedem Augenblicke dem Drucke des N_2 proportional ist. Die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gibt somit ein Mittel, den Einfluß der Zusätze

quantitativ zu messen. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 605—12. 6/9. [13/8.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) SACKUR.

Em. Vigouroux, *Einwirkung von Silicium auf reines Aluminium; seine Einwirkung auf unreines Aluminium.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 789—92. 20/7. — C. **1906**. I. 321.) DÜSTERBEHN.

Binet du Jassonneix, *Über die Darstellung und Eigenschaften einer neuen Abart des Chroms.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 820—23. 5/8. — C. **1907**. II. 19.) DÜSTERBEHN.

Arthur Jaques, *Über die Reaktion zwischen Äthylbromid und Silberchromat.* In Ggw. von W. reagieren *Äthylbromid* u. *Silberchromat* unter B. einer roten Lsg., die A. und Chromtrioxyd enthält, während Silberbromid sich abscheidet. Bei Abwesenheit von W. ist die Rk. sehr langsam, nach einigen Wochen entsteht Silberbromid und ein rotbrauner Nd. Nach dem Abfiltrieren wurde das AgBr in Cyankalium gelöst und der Rückstand getrocknet, wobei er seine Farbe nicht änderte. Beim Erhitzen zers. er sich unter Licht und Wärmeentw., es entstand Chromoxyd, Kohlendioxyd, W. und andere Dämpfe. Beim Behandeln mit Natronlauge ergab er eine Lsg. von A. und Natriumchromat. Beim Behandeln mit alkoh. Lithiumcyanidlsg. löst er sich ganz auf; aus dieser Lsg. scheidet sich jedoch ein rotbrauner Körper aus, der rein zu sein scheint. An diesem Punkte mußte die Unters. abgebrochen werden. (Chem. News **96**. 77. 16/8.) SACKUR.

F. Fraenckel, *Über die Existenzgebiete der Ferrosulfathydrate.* Die Arbeit soll den ersten Teil einer Unters. über die Gleichgewichtsbedingungen des Ferroammoniumsulfats bilden.

1. Das Ausgangsmaterial wurde durch Fällen einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lsg., der Spuren H_2SO_4 zugesetzt waren, mit absol. A. dargestellt. Die von JORDIS und VIERLING (Ztsch. f. Elektrochem. **10**. 679; C. **1904**. II. 940; Diss. Erlangen 1904. 19) gemachte Beobachtung, daß $FeSO_4$ stets etwas Fällungsmittel einschließt, konnte nicht bestätigt werden, wenn das Salz genügend getrocknet war.

2. Der kryohydratische Punkt wurde durch Best. der Gefrierpunkte von Lsgg. verschiedener Konzentration im BECKMANNschen App. zu —1,821° ± 0,002° ermittelt; Zus. des voluminösen, käsigen Eutektikums 14,92% $FeSO_4$ und 85,08% H_2O. Gefrierpunkt einer Lsg. von 1,0156 g $FeSO_4$ in 100 g W. —0,172°; von 2,5974 g —0,370°; von 5,1684 g — 0,651°; von 10,461 g —1,247°; von 17,364 g —1,824°; von 23,437 g —1,828°.

3. Löslichkeitskurve. Die Löslichkeit wurde in einem dem MEYERHOFFERschen ähnlichen App. von beiden Seiten her bestimmt. An der genau achsialen Rührvorrichtung war ein Hg-Verschluß; da Glasmehl die Zers. der $FeSO_4$-Lsgg. außerordentlich beschleunigte, bewegte sich dabei nur Pt auf Pt. Behufs Vermeidung der Zers. war weiterhin ein elektrolytisch mit H_2 beladenes Pt-Blech in die Lsg. gehängt. Zur Probenahme diente eine MEYERHOFFERsche Pipette mit Filter aus Pt-Watte. Der Gehalt der Lsg. wurde titrimetrisch mit $KMnO_4$ unter CO_2 bestimmt. 100 g W. lösen bei 0° 15,65 g $FeSO_4$, bei 20,13° 26,56, bei 50,21° 48,60, bei 60,01° 54,95, bei 68,02° 52,31, bei 90,13° 37,27. Die Löslichkeitskurve zeigt Knicke bei 56,7 u. 64,0°; die Kurve des mittleren Hydrats ließ sich noch 6° über den zweiten Knick verfolgen.

4. Die Zusammensetzung der Bodenkörper wurde nach der VAN BIJLERTschen Methode unter Zusatz von NaCl als Fremdstoff [bei der Cl-Best. nach VOL-

HARD ist der Indicator (Ferriammoniumsulfat) vor dem $AgNO_3$ zuzusetzen, da sonst letzteres reduziert wird], sowie durch Best. der Verdampfungsgeschwindigkeit des W. nach VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER zu $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 4H_2O$, $FeSO_4 \cdot H_2O$ ermittelt.

5. Dilatometerversuche nach VAN'T HOFF ergaben die Umwandlungspunkte 56,56 und 64,80°.

In der Literatur sind noch fünf andere Hydrate erwähnt; es erscheint so gut wie ausgeschlossen, daß diese bis zu 100° mit W. im stabilen, vollständigen Gleichgewicht sein können. (Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 223—32. 27/8. [3/7.] Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Edward C. Franklin, *Kalium-Ammonozinkat. Ein Vertreter einer neuen Klasse von Verbindungen.* Das Kalium-Ammonozinkat ist durch die Einw. von überschüssigem, in fl. NH_3 gel. KNH_2 auf wasserfreies, ammoniakalisches Zinkjodid nach der Gleichung: $ZnJ_2 \cdot 4NH_3 + 4KNH_2 = Zn(NHK)_2 \cdot 2NH_3 + 2KJ + 2NH_3$ hergestellt worden. Reines K wurde mit wenig Pt-Schwarz in den einen Schenkel des App. gebracht, worauf dieser mit dem Gebläse geschlossen wurde. In den anderen Schenkel kam das Zinksalz, das in einem NH_3-Strom zu einer klaren Fl. geschmolzen, worauf die Röhre zugeschmolzen wurde. Wenn die Menge des KNH_2 vermehrt wurde, so bildete sich schließlich ein farbloser Nd. von gut ausgebildeten Krystallen. Zu den Apparaten vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **46**. 1 oder Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 820; C. **1905**. II. 603. Das Salz ist in fl. NH_3 wl., sll. in verd. SS. Durch Einw. von W. entsteht NH_3, $Zn(OH)_2$ u. KOH. Über 160° schmilzt die Substanz und verliert NH_3. Aber selbst bei 325° wird in vielen Stunden nicht alles NH_3 ausgetrieben. Die Verss. weisen auf die Existenz einer Verb. $Zn(NHK)_2 \cdot {}^1/_2 NH_3$ hin. (Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 195—99. 27/8. [6/7.] Stanford Univ. California.) MEUSSER.

W. P. Jorissen und **W. E. Ringer**, *Die Wirkung von Kathodenstrahlen auf einige Stoffe.* Vff. haben ihre Verss. mit *Uranoxyduloxyd* (Chemisch Weekblad **4**. 242; C. **1907**. I. 1773) wiederholt u. dies Mal gefunden, daß die Aktivitätszunahme des U_3O_8 unter der Wrkg. der Kathodenstrahlen 9% betrug, während die früheren Verss. auf 45% Aktivitätszunahme geführt hatten. (Daß l. c. 30% angegeben worden war, beruhte auf einem Rechenfehler). Der große Unterschied der Versuchsergebnisse ist auf eine große Verschiedenheit in der Intensität der angewandten Kathodenstrahlen zurückzuführen. Die früher ausgesprochene Ansicht, daß die stärkere Aktivität der bestrahlten Substanz mit einem Übergang von U_3O_8 in Uran zusammenhängen könne, hat sich nicht bestätigt und auch die bestrahlte Substanz hatte die Zus. U_3O_8. — Bei der Unters. des metallischen *Urans* zeigte es sich, daß die Aktivität der bestrahlten Substanz mehr als doppelt so groß war als die Aktivität der unbestrahlten, von 0,1 g Uran aber waren nur noch 13,0 mg übrig geblieben. Für Thoriumoxyd betrug die Aktivitätszunahme 25%, u. 0,1003 g hatten 11,5 mg an Gewicht verloren, für Pb- und Bi-Pulver aber wurde keine Aktivität beobachtet, an Gewicht hatten 1,5 g Pb 4 mg verloren. (Chemisch Weekblad **4**. 476—79. 20/7. [Juli.] Helder.) LEIMBACH.

Eduard Riecke, *Über einige Eigenschaften des Radiumatoms.* Die Zerfallskonstante des Radiums kann man nach drei verschiedenen Methoden berechnen; 1. aus dem Volumen der von 1 g Radium in der Sekunde entwickelten Emanation, 2. aus der Wärmemenge und 3. aus der in Form von β-Strahlen abgegebenen Elektrizitätsmenge. Aus 1. folgt nach den Messungen von RAMSAY für die mittlere Lebensdauer eines Atoms 1040 Jahre, aus 2. nahezu übereinstimmend 1590 Jahre

nach Messungen von PRECHT. Die 3. Methode liefert dagegen nach Messungen von WIEN einen ganz abweichenden u. daher wahrscheinlich unzuverlässigen Wert.

Den Schluß der Abhandlung bilden einige Überlegungen über den Energiegehalt des Radiumatoms. Aus der Annahme, daß das Radiumatom aus positiven Ionen und negativen Elektronen besteht, wird abgeleitet, daß die beim Zerfall frei werdende Energie vorher in Form potentieller Energie im Atom vorhanden war. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1907**. 163—70.) SACKUR.

L. Kolowrat, *Über die Entwicklung von Emanation aus Radiumsalzen bei verschiedenen Temperaturen.* Gel. und geschmolzenes Ra-Salz lassen alle Emanation entweichen, während festes einen von der Temperatur abhängigen Teil zurückhält. Der Vf. untersucht diese Abhängigkeit an einem schwachen Ba-$RaCl_2$ (Aktivität = 250 gegen U = 1); die Menge der Emanation wird piezoelektrisch gemessen. Aus geschmolzenem Salz entweicht bei Zimmertemperatur nur ca. 1% der Gesamtemanation, erst oberhalb 350° wächst die Menge und erreicht bei 830° 90%, bei 920° ist sie 60%, um plötzlich beim F. (945°) auf 100% anzusteigen. Ähnliches gilt für das Fluorid, wo die Entw. bei 960—1130° anomal ist (F. 1212°), und erst bei ca. 600° eine erhebliche Entw. einsetzt. Bei längerer Versuchsdauer werden die in verschiedenen Zeiten absorbierten Emanationsmengen berechnet und durch eine Interpolationsformel dargestellt. Es scheint, daß man bei allen Temperaturen, auch im Gebiet der Anomalität, mit einer Gleichung auskommt:

$$\frac{dx}{dt} = C - \mu x \; (t = 0, \; x = 0),$$

wo C eine Funktion der Temperatur und bei gewöhnlicher Temperatur gleich der Entwicklungsgeschwindigkeit der Emanation ist. Will man den Ra-Gehalt eines Minerals oder dergl. durch Ermittlung der Emanationsmenge bestimmen, so muß man stets bis zum Schmelzen erhitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 425—28. 19/8.*) W. A. ROTH-Greifswald.

Frederick Soddy u. Thomas D. Mackenzie, *Die Beziehung zwischen Uranium und Radium.* SODDY hatte festgestellt, daß in einer von Radium mittels wiederholten Fällens mit Sulfat befreiten Uranlsg. der Gehalt an Radium zwar zunimmt, aber viel langsamer als aus der Zerfallsgeschwindigkeit des Urans berechnet werden kann (Philos. Magazine [6] **9**. 769; C. **1905**. II. 105). Zur weiteren Unters. dieser Frage wurden genauere Verss. angestellt, mit Berücksichtigung der mehrfach in der Literatur erwähnten Möglichkeit, daß Aktinium ein Zwischenprod. zwischen Uran und Radium ist. 1 kg Uranylnitrat wurde durch mehrfaches Auflösen in Ä. und nachheriges Abdampfen so weit wie möglich vom Ra befreit, zur Analyse auf Ra wurde die wss. Lsg. mehrfach im Vakuum gekocht und die ausgepumpte Emanation in dem früher benutzten Elektroskop untersucht. Zur Eichung des Instrumentes diente die Emanation, die von einer abgewogenen Menge Pechblende entwickelt wird. Bei 2 Verss. wurde in 600 und in 200 Tagen ein sehr geringes Anwachsen des Radiumgehaltes, in einem 3. Versuche jedoch keine Spur einer Aktiniumbildung beobachtet. Aus Aktiniumemanation wurde allerdings eine kleine Menge einer Restaktivität hergestellt, doch besteht diese nicht aus Ra u. hat auch bis jetzt noch kein Ra erzeugt, doch wird der Körper zur weiteren Prüfung aufbewahrt. Auch ein gasförmiges Zwischenprod. zwischen U und Ra konnte bisher noch nicht gefunden werden. Alle bei der Reinigung des Urans erhaltenen Rückstände werden aufgehoben und sollen nach längeren Zeitabschnitten auf Radium untersucht werden. (Philos. Magazine [6] **14**. 272—95. August.) SACKUR.

Prafulla Chandra Rây, *Mercurohyponitrit.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 23.) *Mercurohyponitrit* (Journ. Chem. Soc. London **71.** 348; C. **97.** I. 965) wird in ziemlich reiner Form erhalten, wenn man Mercuronitrat mit sorgfältig neutralisiertem Natriumhyponitrit (Darst. nach DIVERS, Journ. Chem. Soc. London **75.** 95; C. **99.** I. 820) oder Mercurosomercurinitrit (Journ. Chem. Soc. London **81.** 644; C. **1902.** II. 100) mit rohem alkal. Hyponitrit oder schließlich Mercuronitrat mit saurem Kaliumhyponitrit fällt. (Journ. Chem. Soc. London **91.** 1404—5. August. Calcutta. Presidency College.) FRANZ.

Prafulla Chandra Rây u. Atul Chandra Gañguli, *Die Zersetzung des Mercuro- und des Silberhyponitrits durch Hitze.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. London s. S. 23.) Die Zers. des *Mercurohyponitrits* beginnt sehr langsam bei 80° u. ist bei 150° beendet. Das entweichende Gas besteht hauptsächlich aus NO und N_2O, daneben werden kleine Mengen von elementarem N und salpetrigen Dämpfen beobachtet; der Rückstand ist metallisches Hg und HgO neben etwas Mercuronitrat. Da HgO bei 150—200° noch beständig ist, läßt sich der Schluß ziehen, daß nur ein Teil des Salzes nach der Diazoformel (vgl. DIVERS, Journ. Chem. Soc. London **75.** 95; C. **99.** I. 820) HgO·N : N·OHg reagiert hat:

$$Hg_2(ON)_2 = N_2O + Hg_2O(Hg + HgO).$$

Die B. von NO deutet aber auf eine Tautomerisierung des Salzes während des Erhitzens in eine Imidverb., die dann nach der Gleichung Hg·N : O = Hg + NO zerfällt. Die geringe Menge Mercuronitrat scheint das Prod. einer komplizierteren Rk. zu sein, vielleicht der folgenden:

$$4(HgON)_2 = 2HgNO_3 + 6Hg + N_2 + 2N_2O.$$

Die Zers. des *Silberhyponitrits* verläuft ähnlich; nur weist die große Menge von NO auf die überwiegende Menge von Imidverb. hin. Ein weiterer Unterschied ergibt sich aus dem Zerfall des Ag_2O, da der freiwerdende O salpetrige Dämpfe erzeugt, die mit metallischem Ag Silbernitrat u. NO bilden. Die B. von freiem N erfolgt wahrscheinlich nach: $5AgNO = AgNO_3 + 4Ag + 2O + 4N$. (Journ. Chem. Soc. London **91.** 1399—1403. August. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

Ernst Beckmann, *Zur Formulierung von Mercurochlorid, -bromid, -jodid, Cuprochlorid, sowie von Chloriden des Thalliums und der Alkalien.* (Nach Verss. mit **F. Junker.**) (cf. BECKMANN, GEIB und JUNKER, Ztschr. f. anorg. Chem. **51.** 96; C. **1906.** II. 1636.) 1. Versuchsanordnung. Als Bad diente konz. H_2SO_4 in einem Glasmantel mit 2 Tuben zur Aufnahme eines Thermometers, bezw. eines $CaCl_2$-Rohres und mit Luftraum für das Gefriergefäß.

2. Molekulare Erniedrigung des Mercurichlorids. *Anthrachinon*, aus Eg. umkrystallisiert (F. 277°, Kp. 384°) gab für $HgCl_2$, durch Dest. gereinigt (F. 265°), $K = 340$; latente Schmelzwärme für 1 g $HgCl_2$ 16,9 cal.

3. Beststt. in Mercurichlorid bestätigten für *Mercurochlorid* (*Kalomel*) die Formel Hg_2Cl_2. Bei *Cuprochlorid* ist das Mol. Cu_2Cl_2 teilweise in CuCl gespalten. *Thallo-*, *Natrium-*, *Kalium-*, *Rubidium-*, *Cäsium-*, *Ammoniumchlorid* lösen sich mit n. Mol.-Gew. ohne merkbare Dissoziation.

4. Beststt. in Mercuribromid und -jodid. *Phenanthrenchinon* (F. 203°, Kp. 361°), sowie Anthrachinon gaben für $HgBr_2$, aus A. umkrystallisiert (F. 235°) $K = 367$ (latente Schmelzwärme für 1 g 13,9 cal.), für HgJ_2 (F. 250°) $K = 405$ (latente Schmelzwärme 12,4 cal.). *Mercurobromid* u. *-jodid* haben ebenfalls die doppelten Formeln Hg_2Br_2 u. Hg_2J_2. — Lsgg. von HgCl in HgBr, sowie von HgBr in HgCl

ergaben höhere Werte als dem n. Mol.-Gew. entspricht, was eine Neigung zur B. fester Lsgg. vermuten läßt.

Anhang. Bestst. in Antimonpentachlorid. *Perchloräthan*, C_2Cl_6, gab für $SbCl_5$ (F. —6°) $K = 174,3$; *Tetrachlorkohlenstoff*, CCl_4, $K = 175,8$; zur Berechnung diente $K = 175$ (latente Schmelzwärme für 1 g 8,06 cal.). — *Antimontrichlorid* bewirkte Erhöhung des F. (wohl infolge Zusammenkrystallisierens). — *Antimontrijodid*, SbJ_3, u. *Zinntetrajodid*, SnJ_4 (dunkelrote Lsgg.), gaben nur ca. $^1/_3$ der n. Werte (Ionenspaltung oder chemische Rkk.?). (Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 175—87. 27/8. [26/6.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Vicario, *Notiz über das Quecksilberdibromid.* Das $HgBr_2$ soll frei von Mercurobromid sein; letzteres wird durch Alkalien und NH_3 geschwärzt, ist unl. in W. und A. und wird durch verd. HCl unter Abscheidung von metallischem Hg zers. Reines $HgBr_2$ löst sich in k. W. zu 0,4%; die Lsg. ist Lackmus gegenüber neutral, Phenolphthalein gegenüber schwach sauer. Lsgg., welche in der Hitze bereitet sind, enthalten nach dem Erkalten mehr Hg, und zwar deshalb, weil das $HgBr_2$ durch sd. W. teilweise in HBr und gelbes Oxybromid zers. wird, u. $HgBr_2$ in einer h., selbst stark verd. HBr-Lsg. leichter l. ist, als in reinem, k. W. — Da für hypodermatische Injektionen das $HgBr_2$ in W. zu schwer l. ist, verwendet man für diesen Zweck die Verbb. $HgBr_2 \cdot 2NaBr$, bezw. $HgBr_2 \cdot 2NaCl$, welche in W. sll. sind. Derartige Lsgg. sind aus den oben angegebenen Gründen in der Kälte zu bereiten, können aber dann ohne Zers. selbst bei 120° sterilisiert werden. Die Lsg. von $HgBr_2 \cdot 2NaBr$ ist wegen ihrer vollkommenen Neutralität u. ihrer absolut negativen Rk. auf Albumin derjenigen von $HgBr_2 \cdot 2NaCl$ vorzuziehen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 145—52. 16/8.) DÜSTERBEHN.

G. A. Barbieri, *Beitrag zur Kenntnis des zweiwertigen Silbers.* Vf. hat (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. I. 500; C. **1906**. II. 412) gezeigt, daß das durch Elektrolyse dargestellte Silberperoxydnitrat kein wahres Peroxyd ist und in Lsg. Komplexe bilden kann. Diese Unters. wird hier fortgesetzt. Fügt man zu einer trüben Lsg. von Silberpyrophosphat in Natriumpyrophosphat Kaliumpersulfat, so wird die Lsg. klar, intensiv rot und kann weiteres $AgNO_3$ aufnehmen. Organische Verunreinigungen oder Ammoniumsalze stören. Die rote Lsg. ist nicht kolloidal, sondern enthält ein Komplexion, doch läßt sich die Verb. nicht isolieren. Der Vf. sucht durch Titration mit H_2O_2-Lsg. das Verhältnis $\frac{Ag}{\text{Aktiver Sauerstoff}}$ festzustellen, wobei angenommen wird, daß die labile Verb. und das H_2O_2 je ein O hergeben. Das Verhältnis wird zu 13—15 gefunden; $\frac{Ag_2}{O}$ ist 13,5. Also ist anzunehmen, daß Verbb. des Oxyds AgO vorliegen. Das AgO reagiert, in konz. HNO_3 gelöst, weder mit PbO_2, noch mit MnO_2 oder $KMnO_4$, noch auch mit einer schwefelsauren Lsg. von Titansäure. Das AgO ist also entgegen MENDELEJEWS Ansicht kein Oxyd vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds, sondern ein Ozonid. — Ag_2O, in alkal. Lsg. mit $KMnO_4$ behandelt, wird teilweise zu AgO oxydiert, und zwar in der Hitze mehr als in der Kälte; Kaliummanganat wirkt nicht; es wird vielmehr durch AgO beim Erwärmen teilweise zu Permanganat oxydiert, so daß die Rk. $Ag_2O + 2KMnO_4 + 2NaOH = 2AgO + K_2MnO_4 + Na_2MnO_4 + H_2O$ reversibel ist.

AgO wird von verd. k. SS. kaum angegriffen und ist dadurch leicht vom Ag_2O zu trennen. In konz. SS. löst es sich unter teilweiser Reduktion. In konz. HNO_3 löst sich so viel AgO, daß bei der Reduktion $AgNO_3$ ausfällt. AgO ist eine schwächere Base als Ag_2O. Die Lsgg. in konz. HNO_3 enthalten das Salz $Ag(NO_3)_2$,

das leicht hydrolytisch gespalten wird. Das Ion $Ag^{\cdot\cdot}$ ist nur bei Ggw. von viel NO_3' stabil, voraussichtlich bildet es mit ihnen komplexe Anionen; im freien Zustand zers. es das W. wie $Co^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ etc. In salpetersaurer Lsg. wirkt $AgNO_3$ auf PbO_2 und Bi_2O_4 reduzierend, die Lsg. bräunt sich intensiv und bekommt oxydierende Eigenschaften. Bi_2O_4 wirkt noch rascher als PbO_2. Arbeitet man mit einer 1%ig. $AgNO_3$-Lsg. in HNO_3 von der D. 1,4 bei —10°, so werden fast 90% des $AgNO_3$ zu $Ag(NO_3)_2$ oxydiert, bei gewöhnlicher Temperatur weniger. Diese Oxydation erklärt die Tatsache, daß $AgNO_3$ einige Oxydationsvorgänge in salpetersaurer Lsg., wie die Oxydation von Manganosalzen durch PbO_2 in der Kälte, stark beschleunigt; es wirkt durch Zwischenrkk. als Sauerstoffüberträger. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 72—79. 7/7.* Ferrara. Lab. für allgemeine Chemie.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Em. Vigouroux, *Über das Silber.* AgCl wird durch Aluminiumstückchen in Ggw. von HCl, NH_3, W. oder organischen Fll., wie Bzl., Ä. oder Chlf., zu metallischem Ag reduziert. Man verwandelt Abfallsilber der Bijouteriefabrikation oder entwertetes Silbergeld auf übliche Weise in AgCl und reduziert dieses durch technisches, reines Al in Ggw. von 10%ig. HCl. Das resultierende Silber enthält 99,5%, nach dem Glühen im H-Strom 99,8% Ag. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 792 bis 796. 20/7.)
DÜSTERBEHN.

Prafulla Chandra Rây, *Kupfernitrit.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 381.) Die Oxydation des *Kupfernitrits* durch Luftsauerstoff in wss. Lsg. läßt sich an der Abnahme des mit Harnstoff reagierenden N verfolgen, während der Gesamt-N unverändert bleibt. Die Rk. ist, abgesehen von Störungen im Anfang, unimolekular, wenn die Konzentration des gel. O konstant gehalten wird. Durch die beobachtete Autoxydation des Kupfernitrits ist eine Revision der Formeln der basischen Kupfernitrite notwendig geworden. Das Kupfernitrit unterscheide sich durch seine Unbeständigkeit von den Nitriten der Metalle der zweiten Gruppe des periodischen Systems. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1405—7. August. The DAVY-FARADAY Research Lab. of the Royal Institution.)
FRANZ.

Fr. Mawrow, *Divanadylhypophosphit.* Versetzt man in W. suspendierte Vanadinsäure mit einigen ccm H_3PO_2 unter schwachem Erwärmen, so wird die S. grünlichgelb und löst sich mit blaugrünlicher bis blauer Farbe. Aus der Lsg. scheidet sich beim Eindunsten eine blaugrünliche M. von Kryställchen des regulären Systems ab. Die gewaschene Verb. ist in k. W. unl., in h. mit blauer Farbe l. In verd. HCl, H_2SO_4 löst sie sich beim Kochen. Die feste Substanz oder die Lsg. scheidet durch Alkalien gelbe bis braungelbe Ndd. aus. Beim Erhitzen auf Pt verpufft sie. — Zur Analyse wurde die abgewogene Substanz mit konz. HNO_3 vier- bis fünfmal zur Trockene eingedampft, der Rückstand in verd. NH_3 gel. und bis zur völligen Lsg. erwärmt. Das Vanadin wurde mit festem NH_4Cl im Überschuß u. dem zweifachen Volumen A. als Ammoniumvanadat abgeschieden. Nach 12 Stdn. wurde filtriert, der Nd. mit NH_4Cl-Lsg. gewaschen und durch vorsichtiges Glühen in V_2O_5 verwandelt. H_3PO_4 wurde als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und geglüht. Die Analysenzahlen stimmen für die Formel $V_2O_2(H_2PO_2)_4 + 2H_2O$. Die Verb. entspricht ganz dem Divanadylsulfat, was sich auch durch B. der Salze bei Einw. von KOH, NaOH, NH_3 zeigte. (Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 147 bis 151. 27/8. [1/7.] Sophia. Chem. Staatslab.)
MEUSSER.

A. Sieverts, *Über Legierungen.* Vf. bespricht zusammenfassend die Definition der Metalle u. Legierungen, die Anforderungen an ihre Beschaffenheit, ihre Darst., das Verhalten flüssiger Legierungen (Mischbarkeit, Diffusionskonstanten, Dampf-

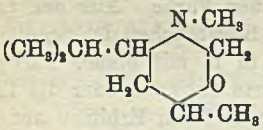
druck, Gefrierpunkt), die Konstitution der festen Legierungen (Rückstandsanalyse, thermische Analyse, mkr. Unters., elektromotorisches Verhalten, elektrische Leitfähigkeit, magnetische und andere Eigenschaften). (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1595 bis 1605. 13/9. [24/7.] Leipzig.) GROSCHUFF.

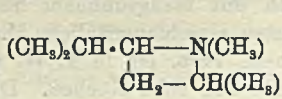
Organische Chemie.

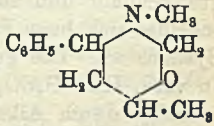
Peter Klason u. Tor Carlson, *Zur Kenntnis der organischen Nitrate.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**. Nr. 26. 1—5. — C. **1906**. II. 1481.) BLOCH.

Moritz Kohn, *Die Darstellung von Aminoalkoholen aus ungesättigten Methylketonen.* (I. Mitteilung.) (Vgl. Monatshefte f. Chemie **25**. 841; C. **1904**. II. 1239.) Das dem Mesityloxyd analoge Verhalten von Methylketonen mit einer Doppelbindung in α-Stellung zum Carbonyl gegen Amine wird an den Beispielen des Isobutyliden- und Benzalacetons einerseits, des Methylamins andererseits gezeigt. Die entstehenden Ketonbasen werden wegen ihrer wahrscheinlichen leichten Zersetzlichkeit nicht isoliert, sondern direkt zu den entsprechenden Aminoalkoholen reduziert.

Zur Darst. von *2-Methyl-3-methylaminohexanol (5)*, $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH(NHCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, schüttelt man Isobutylidenaceton mit dem gleichen Gewicht 33%ig. Methylaminlsg. und reduziert das Reaktionsprod. mit Na-Amalgam in schwach salzsaurer Lsg.; farbloses, schwach aminartig riechendes Öl, Kp. 199 bis 202°. — Aus dem Jodmethylat: $C_{10}H_{24}NOCl + AuCl_3$: voluminöse Blätter (aus h. W.), F. 105—114°. — Die Einw. von wss. Formaldehyd auf den Aminoalkohol führt zu der *Tetrahydro-m-oxazinverb.* $C_9H_{19}ON$ (I.); leicht bewegliche, basisch riechende Fl., Kp. 179—181°. — $C_9H_{19}ON \cdot HCl + AuCl_3$: sandiges Pulver. — $(C_9H_{19}ON \cdot HCl)_2 + PtCl_4$: gelbroter, krystallinischer Nd. — Das Chlormethylat entsteht aus dem Jodmethylat mit AgCl; $C_{10}H_{22}ONCl + AuCl_3$: wollige Nadeln, F. 136—139°. — Durch 4-stdg. Erhitzen von 2-Methyl-3-methylaminohexanol (5) mit rauch. HBr im Rohr u. Dest. des entstandenen Bromhydrats des 2-Methyl-3-methylamino-5-bromhexans mit KOH erhält man *N-α-Dimethyl-γ-isopropyltrimethylenimin*, $C_8H_{17}N$ (II.); farblose, leicht bewegliche, intensiv aminartig riechende Fl. — Pikrat,

I. 

II. 

III. 

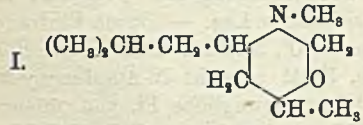
$C_8H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, seideglänzende Nadeln (aus h. W.), F. 128—131°. — Chlormethylat, $(C_9H_{20}NCl)_2 + PtCl_4$, körnige, glänzende Kryställchen. — Chloräthylat, $C_{10}H_{22}NCl + AuCl_3$, wollige Kryställchen (aus h. W.), F. ca. 110°. $(C_{10}H_{12}NCl)_2 + PtCl_4$: lichtgelbroter Nd.

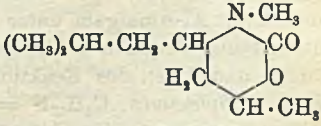
1-Phenyl-1-methylaminobutanol (3), $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH(NHCH_3) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$, entsteht durch Reduktion der aus Benzalaceton und Methylamin erhältlichen Ketonbase; weiße Nädelchen (aus Lg.), F. 56—57°; zll. in W.; die kalt bereitete wss. Lsg. trübt sich beim Erwärmen. — Das Chloroplatinat ist harzig, l. in A. — Pikrat, $C_{11}H_{17}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$, körnige Kryställchen (aus verd. A.), erweicht bei 114°, F. 140°. — Chlormethylat, $C_{13}H_{22}ONCl + AuCl_3$, lichtgelbe Blättchen (aus h. W.), F. 131—134°. — Mit KNO_2 und verd. H_2SO_4 gibt der Aminoalkohol die *Nitrosoverb.* $C_{11}H_{16}O_2N_2$; gelbliches, schwer bewegliches, schwach aromatisch riechendes Öl. — Mit Formaldehyd entsteht das *Tetrahydro-m-oxazin* $C_{12}H_{17}ON$ (III.); farblose,

schwach riechende Fl., Kp_{15}. 134°. — $C_{12}H_{17}ON \cdot HCl + AuCl_3$: F. 153—157°. (Monatshefte f. Chemie **28**. 423—37. 31/5. [21/3.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Moritz Kohn und **Jakob Giaconi**, *Die Darstellung von Aminoalkoholen aus ungesättigten Methylketonen.* (II. Mitteilung.) (Vgl. vorstehendes Ref.) Die Addition von Methylamin an α-Isomethylheptenon u. Reduktion der entstandenen Ketonbase führt zu einem sekundären Aminoalkohol, der durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert wird. — Zur Darstellung von *2-Methyl-4-methylaminoheptanol (6)*, $C_9H_{21}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NHCH_3) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$, schüttelt man 110 g α-Isomethylheptenon mit 100 g einer 33%ig. wss. Lsg. von Methylamin, läßt nach erfolgter Mischung 5 Stdn. bei —10 bis —20° stehen, neutralisiert unter Kühlung mit verd. HCl und reduziert unter allmählichem weiteren HCl-Zusatz mit Al-Amalgam. Farblose, an der Luft gelb werdende, gewürzartig riechende Fl., Kp_{16}. 106—107°; wl. in W., ll. in A. und Ä. Das Pt- und Au-Doppelsalz sind harzig. Die sekundäre Natur des Aminoalkohols wird durch Methylierung und Darst. des Nitrosamins bewiesen. — $C_9H_{20}ON \cdot CH_3 \cdot CH_3Cl + AuCl_3$: gelbe Schüppchen (aus h. W.), schm. bei 120° zu einem rötlichen Öl. — *Nitrosoverb.*, $C_9H_{20}O_2N_2$, dunkelgelbes Öl, l. in Ä. — Durch Einw. von wss. Formaldehyd auf 2-Methyl-4-methylaminoheptanol (6) entsteht die *Tetrahydro-m-oxazinverb.* $C_{10}H_{21}ON$ (I.); wasserhelle, leicht bewegliche, aminartig riechende Fl., Kp_{13}. 83,5—84°; ll. in A. und Ä. — $C_{10}H_{21}ON \cdot HCl + AuCl_3$, lichtgelber, voluminöser Nd., verfärbt sich bei 130°, F. 134° unter Zers. — $(C_{10}H_{21}ON \cdot HCl)_2 + PtCl_4$, orangerote Nadeln. — Die Base I. addiert CH_3J bei gewöhnlicher Temperatur. — $C_{10}H_{21}ON \cdot CH_3Cl + AuCl_3$, krystallinisch, F. 123—124° unter Zers. — $(C_{10}H_{21}ON \cdot CH_3Cl)_2 + PtCl_4$, rötliche Drusen, F. 134—135°.

Chlorkohlensäureester reagiert mit dem Aminoalkohol $C_9H_{21}ON$ unter B. eines Carbaminsäureesters, der durch innere Kondensation unter Abspaltung von A. in das *Lacton* der entsprechenden *Carbaminsäure*, $C_{10}H_{19}O_2N$ (II.), übergeht; schwach

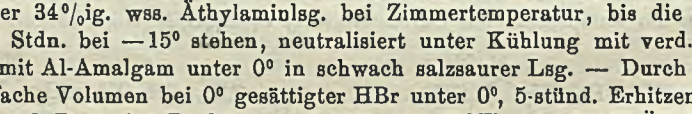




gelbes Öl, Kp_{11}. 170,5°. — Äthylenoxyd gibt mit einer wss. Suspension des Aminoalkohols das *basische Glykol* $C_{11}H_{25}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NCH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$; wasserhell, zähfl., fast geruchlos; Kp_{13}. 161—162°; l. in A. und Ä. Das Golddoppelsalz ist ein lichtgelber, voluminöser, bald ölig werdender Nd., das Pt-Doppelsalz ein rötliches Harz. — Die Einw. von konz. HBr auf den Aminoalkohol durch 10-stdg. Erhitzen im Rohr auf 95—100° führt zum Bromhydrat des 6-Brom-4-methylamino-2-methylheptans, das durch Dest. mit 50%ig. KOH in *N-α-Dimethyl-γ-isobutyltrimethylenimin*, $C_9H_{19}N = \begin{array}{l}(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH\text{—}CH \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad NH_2\text{—}N \cdot CH_3\end{array}$; wasserhelle, leicht bewegliche Fl. von betäubendem Amingeruch, unl. in W., l. in A. u. Ä. übergeht. Das Golddoppelsalz ist ölig, das Pt-Salz harzig. Pikrat, lichtgelbe Nadeln, F. 93—94°. — Das Imin addiert sehr heftig CH_3J. — $C_9H_{19}N \cdot CH_3Cl + AuCl_3$, lichtgelb, krystallinisch, F. 63—64° unter Aufschäumen. — $(C_9H_{19}N \cdot CH_3Cl)_2 + PtCl_4$, kleine, blaßrötliche Krystalle, zers. sich bei 170—171°. — Durch Schütteln der wss. Lsg. des Jodmethylats mit Ag_2O und Dest. des gebildeten Ammoniumhydroxyds mit 50%ig. KOH erhält man eine ungesättigte *Base* $C_{10}H_{21}N$ (Ort der Doppelbindung nicht bestimmt); farblose, leicht bewegliche Fl. von intensivem Amingeruch, Kp. 168—171°, fast unl. in W., l. in A. und Ä. — $(C_{10}H_{21}N \cdot HCl)_2 +$

$PtCl_4$, feinkrystallinisch, F. 135—138°. — Pikrat, lichtgelbe Nadeln (aus A.), F. 84 bis 85°. — Durch Überführung des aus der Base mit CH_3J unter Kühlung entstehenden Jodmethylats (weiß, l. in W.) in das Ammoniumhydroxyd mit Ag_2O und Dest. entsteht neben Trimethylamin der *KW-stoff* C_6H_{14}; wasserhelle, leicht bewegliche, terpenartig riechende Fl., Kp. 120—122°; addiert bei 0° 2 Atome Br. — Chlormethylat der Base $C_{10}H_{21}N$: $C_{10}H_{21}N \cdot CH_3Cl + AuCl_3$, hellgelber, wolkiger Nd., F. 75—80°. — $(C_{10}H_{21}N \cdot CH_3Cl)_2 + PtCl_4$, blaßrote Kryställchen, zers. sich bei 155—156°. (Monatshefte f. Chemie **28**. 461—78. 31/6. [21/3.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Moritz Kohn und **Otto Morgenstern**, *Über Derivate des Diacetonalkamins.* (VI. Mitteilung.) (Vgl. LIEBIGS Ann. **351**. 134; C. **1907**. I. 1334.) Analog dem Methyldiacetonalkamin liefert das homologe Äthyldiacetonalkamin durch sukzessive Einw. von HBr und KOH N-Äthyl-α,γ,γ-trimethyltrimethylenimin = I., dessen Jodmethylat identisch mit dem Jodäthylat des N-α,γ,γ-Tetramethyltrimethylenimins (l. c.) ist. Die hieraus mit Ag_2O erhältliche Ammoniumbase gibt beim Dest. mit KOH eine ungesättigte, tertiäre Base $C_9H_{19}N$, für die verschiedene Strukturmöglichkeiten in Betracht kommen. Das Verhalten des aus der Base durch Anlagerung von CH_3J und Dest. des daraus hergestelltes Ammoniumhydroxyds erhältlichen ungesättigten KW-stoffs C_6H_{10}, sowie ihre Identifizierung mit einer aus Methyldiacetonalkamin —> Methyläthyldiacetonalkamin —> 4-Brom-2-methyläthylamino-2-methylpentan entscheiden für die Formel II., *2-Methyl-2-methyläthylaminopenten-(4)*.



Zur Darst. des *Äthyldiacetonalkamins* schüttelt man 100 g Mesityloxyd mit 150 g einer 34%ig. wss. Äthylaminlsg. bei Zimmertemperatur, bis die Lsg. klar ist, läßt 4 Stdn. bei —15° stehen, neutralisiert unter Kühlung mit verd. HCl und reduziert mit Al-Amalgam unter 0° in schwach salzsaurer Lsg. — Durch Eintragen in das 4-fache Volumen bei 0° gesättigter HBr unter 0°, 5-stünd. Erhitzen im Rohr auf 100° und Dest. des Reaktionsprod. mit wss. KOH entsteht *N-Äthyl-α,γ,γ-trimethyltrimethylenimin*, $C_8H_{17}N$ = I.; farblose, leicht bewegliche Fl. von unangenehmem Amingeruch, Kp. 117°; wl. in k. W., ll. in A. und Ä. — $C_8H_{17}N \cdot HCl + AuCl_3$, Flocken, F. 115—116°. — $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2 + PtCl_4$, hexagonale Krystalle, sintert bei 163°, zersetzt sich bei 170° unter Schäumen; ll. in k. W. — Pikrat, $C_8H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nädelchen, F. 176,5—177,5° unter Zers. — Über das Jodmethylat dargestellt: $C_9H_{20}NCl + AuCl_3$, feines Krystallmehl (aus W. unter 80°), sintert bei 159°, zers. sich bei 161° und mit sd. W. — $(C_9H_{20}NCl)_2 + PtCl_4$, hexagonale Krystalle (aus W.), F. 151° unter Zers.; ll. in W.

Durch Dest. des aus dem Jodmethylat mit Ag_2O entstehenden Ammoniumhydroxyds mit KOH erhält man die Base $C_9H_{19}N$ = II. [*2-Methyl-2-methyläthylaminopenten-(4)*]; farblose, unangenehm riechende Fl., Kp. 154—156°; wl. in k. W., ll. in A. und Ä. — $AuCl_3$-Doppelsalz, gelblichrote, zersetzliche Öltröpfchen. — $(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2 + PtCl_4$: tetragonale Krystalle (aus W.), F. 159—160°, zers. sich bei 163°; ll. in W. — Pikrat, gelbe Nadeln, F. 85,5—86,5°. — Oxalat, sll. in W.; die Lsgg. in W., A., Ä. oder A.-Ä. erstarren beim Abkühlen zu glasartigen, harten Massen. — Pikrolonat, gelbes Pulver, sintert bei 135°, F. 137°. — Aus dem Jodmethylat: $C_{10}H_{22}NCl + AuCl_3$, gelbe Flocken. $(C_{10}H_{22}NCl)_2 + PtCl_4$, tetragonale Prismen (aus W.), sintert bei 154°, F. 155—156° unter Zers.; ll. in W. — Durch Dest. des aus dem *Jodmethylat* (weiße Krystalle) mit Ag_2O entstehenden Ammoniumhydroxyds erhält man neben Dimethyläthylamin den *KW-stoff* C_6H_{10} = $(CH_3)_2C$:

$CH \cdot CH : CH_2$ (*4-Methyl-1,3-pentadien*); farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende, ligroinartig riechende Fl., Kp. 74—75°; fast unl. in W., ll. in A. u. Ä. Fluoresciert bläulich und verfärbt sich allmählich an der Luft. Addiert in CCl_4 unter Kühlung nur 2 Atome Br. Durch Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ entsteht Aceton, Essigsäure und Ameisensäure, mit HNO_3 Oxalsäure. — Charakterisierung des gleichzeitig entstandenen *Dimethyläthylamins* (Kp. 37,5°) (vgl. KNORR, PSCHORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3179; C. **1905**. II. 1443): $C_4H_{11}N \cdot HCl + AuCl_3$, färbt sich beim Erhitzen orangerot, sintert bei 207°, F. 208—209°, wird bei 214° dunkel, zers. sich bei 221° (aus w. W.). — $(C_4H_{11}N \cdot HCl)_2 + PtCl_4$: hexagonale Platten (aus W.), zers. sich bei 215°; ll. in W. — Pikrat, Nadeln, F. 193—194°.

Methyläthyldiacetonalkamin, $C_9H_{21}ON = (CH_3)_2C[N(CH_3)(C_2H_5)] \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$, entsteht durch 10-stünd. Erhitzen von Methyldiacetonalkamin mit C_2H_5J auf dem Wasserbade und Einw. von KOH; farblose, aminartig riechende Fl., Kp. 197 bis 198°; zwl. in k. W., ll. in A. und Ä. — $(C_9H_{21}ON \cdot HCl)_2 + PtCl_4$, reguläre Krystalle (aus h. W.). Das $AuCl_3$-Doppelsalz ist pulverig, zersetzlich, das Pikrat ölig. — Aus dem Jodmethylat (weiße Nadeln): $(C_{10}H_{24}ONCl)_2 + PtCl_4$, Krystalle (aus W.), ll. in W. — $C_{10}H_{24}ONCl + AuCl_3$, feines Pulver (aus h. W.), sintert bei 86°, F. 90°. — *Benzoylverb.*, $C_{16}H_{24}O_2N$, aus der Base und Benzoylchlorid; farblose, dicke, stark lichtbrechende Fl., Kp_{15}. 177°; fast unl. in W., ll. in A. und Ä. Das HCl-Salz ist l. in W. — Durch Eintragen von Methyläthylacetonalkamin in das gleiche Volumen k., bei 0° gesättigter HBr, Zusatz von 4 weiteren Volumen HBr, 5-stünd. Erhitzen im Rohr auf 100° und Dest. des Reaktionsprod. mit KOH entsteht die Base II., die mit der obigen durch CH_3J-Addition, Überführung in den KW-stoff C_6H_{10} etc. identifiziert wird. (Monatshefte f. Chemie **28**. 479—508. 31/5. [21/3.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Moritz Kohn u. Karl Schlegl, *Über Derivate des Diacetonalkamins.* (VII. Mitteilung.) (Vgl. vorstehendes Ref.) Die Auffassung des aus Methyldiacetonalkamin mit Äthylenoxyd entstehenden Glykols als *Äthanolmethyldiacetonalkamin*, $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, wird durch Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid gestützt; das entstehende *Diacetat*, $C_9H_9O(CO_2CH_3)_2$, ist eine geruchlose, farblose Fl., Kp_{15}. 159°, Kp_{17}. 160°; schwerer als W. u. darin unl., schwach basisch. — Durch Oxydation des Äthanolmethyldiacetonalkamins entstehen Sarkosin, Aceton, Essigsäure und CO_2.

Derivate des Methyldiacetonalkamins: Durch Erhitzen mit Allyljodid am Rückfluß u. Zers. mit KOH entsteht *Methylallyldiacetonalkamin*, $C_{10}H_{21}ON = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$; farbloses, lauchartig riechendes Öl, Kp. 212—215°; unl. in W., l. in A. u. Ä. Das Aurichlorat ist ölig. — $(C_{10}H_{21}ON \cdot HCl)_2 + PtCl_4$: körnige, orangefarbene Kryställchen, zers. sich bei 191,5°. — Aus dem Jodmethylat: $(C_{10}H_{21}ON \cdot CH_3Cl)_2 + PtCl_4$; kleine Krystalle, ll. in W. — *Methylpropyldiacetonalkamin*, $C_{10}H_{23}ON$; farblose Fl., Kp. 213—215°; unl. in W., l. in A. und Ä. — Aurichlorat, grobkrystallinisches Pulver, zers. sich mit h. W. — $(C_{10}H_{23}ON \cdot HCl)_2 + PtCl_4$: körnige, rötlichgelbe Kryställchen. — Aurichlorat des Chlormethylats: lichtgelber Nd., zersetzt sich mit h. W. — $(C_{10}H_{23}ON \cdot CH_3Cl)_2 + PtCl_4$: rötliche Kryställchen, ll. in W.; zers. sich bei 150°. — *Methylbenzyldiacetonalkamin*, $C_{14}H_{23}ON$; stark lichtbrechendes, farbloses, fast geruchloses Öl, Kp_{18}. 169 bis 171°; leichter als W. und darin unl., l. in A. u. Ä. Das Aurichlorat ist ölig. $(C_{14}H_{23}ON \cdot HCl)_2 + PtCl_4$, ziegelrotes Krystallmehl, wl. in h. W., zers. sich bei 197—198°. — $C_{15}H_{26}ONCl + AuCl_3$: krystallinisches Pulver, F. 82—84°. — $(C_{14}H_{23}ON \cdot CH_3Cl)_2 + PtCl_4$, ziegelrotes Krystallmehl, F. 167—168°.

Zur Darst. von *Dimethyldiacetonalkamin* schüttelt man 72 g Mesityloxyd und 100 g einer 33%ig. Lsg. von Dimethylamin, bis Mischung eingetreten ist, läßt

8 Stdn. bei —10 bis —15° stehen, säuert unter Kühlung mit verd. HCl an und reduziert bei 0 bis —5° mit Al-Amalgam unter allmählichem HCl-Zusatz. Kp. 188 bis 189°. — Aus dem Jodäthylat: $(C_{10}H_{24}ONCl)_2 + PtCl_4$, orangegelbe Kryställchen, zers. sich bei 156—158° unter Verfärbung und Aufblähen. — $C_{10}H_{24}ONCl + AuCl_3$, gelbe Schüppchen (aus h. W.), sintert bei 86°, F. 88—90°. — Durch 12-stdg. Erhitzen von Dimethyldiacetonalkamin mit konz. HBr im Rohr auf 95—100° und Dest. des entstandenen, von HBr befreiten Bromhydrats des 4-Brom-2-dimethylamino-2-methylpentans entsteht die einer früher dargestellten (LIEBIGS Ann. **351**. 146; C. **1907**. I. 1334; vergl. auch nachstehendes Ref.) isomere *Base* $C_8H_{17}N = (CH_3)_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$; farblose, leichtbewegliche Fl. von durchdringendem Amingeruch, Kp. 138—140°; wl. in W., ll. in A. u. Ä., addiert heftig CH_3J. Das Aurichlorat ist ein rötliches, zersetzliches Öl. — $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2 + PtCl_4$, körnige, orangerote Kryställchen, zers. sich bei 176°. — Pikrat, $C_8H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, wird bei 174° dunkel, zersetzt sich bei 175°. — Aus dem Jodmethylat: $(C_8H_{17}N \cdot CH_3Cl)_2 + PtCl_4$, strahlige, rötlichgelbe Nädelchen, ll. in W.; rötet und zers. sich bei 177°. — Aurichlorat, gelber Nd., zers. sich mit h. W. — Durch Dest. des aus dem Jodmethylat mit Ag_2O entstehenden Ammoniumhydroxyds erhält man *4-Methyl-1,3-pentadien*, C_6H_{10} (vgl. vorstehendes Ref.) u. Trimethylamin. (Monatshefte f. Chemie **28**. 509—28. 31/5. [21/3.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Moritz Kohn und **Otto Morgenstern**, *Über Derivate des Diacetonalkamins.* (VIII. Mitteilung.) (Vergl. die vorstehenden Reff.) Die aus N,α,γ,γ-Tetramethyltrimethylenimin erhältliche Base (KOHN, LIEBIGS Ann. **351**. 149; C. **1907**. I. 1334) ist, da sie mit 2-Methyl-2-dimethylaminopenten (4) nicht identisch ist, aber ebenfalls bei der erschöpfenden Methylierung in 4-Methyl-1,3-pentadien übergeht, wahrscheinlich *2-Methyl-4-dimethylaminopenten (2)*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. Der KW-stoff C_6H_{10} wurde durch Bromierung u. Oxydation identifiziert. — Zur Darst. von *N,α,γ,γ-Tetramethyltrimethylenimin* neutralisiert man Methyldiacetonalkamin unter Kühlung mit bei 0° gesättigter HBr, trägt in das 3-fache Vol. HBr ein, erhitzt im Rohr 5 Stdn. auf 100°, dampft auf dem Wasserbad bis zur Sirupdicke ein u. zers. mit 33%ig. KOH wie l. c. angegeben. — Das 2-Methyl-4-dimethylaminopenten (2) entsteht durch Dest. der aus dem Jodmethylat des Imins mit Ag_2O erhältlichen Ammoniumbase. Kp. 136—138°. (Monatshefte f. Chemie **28**. 529—36. 31/5. [21/3.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Moritz Kohn, *Über die Derivate des Diacetonalkamins.* (IX. Mitteilung.) (Vgl. die voranstehenden Reff.) Diacetonalkamin reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Benzylchlorid; beim Erhitzen entsteht, wahrscheinlich infolge NH_3-Abspaltung aus dem Diacetonalkamin, Tribenzylamin neben *Benzyldiacetonalkamin*, $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$; farbloses, schwach aromatisch u. kaum basisch riechendes Öl, Kp_{15}. 164—165°. — $C_{13}H_{21}ON \cdot HCl + AuCl_3$, glänzende Schuppen (aus h. W.), F. 157—160°; swl. in k. W. — $(C_{13}H_{21}ON \cdot HCl)_2 + PtCl_4$, krystallinisch. — *Nitrosoverb.*, $C_{13}H_{20}O_2N_2$, Nadeln (aus Lg. oder verd. CH_3OH), erweicht bei 43—44°, F. 48°. (Monatshefte f. Chemie **28**. 537—41. 31/5. [21/3.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

W. Tschelinzew, *Die Umwandlung individueller magnesiumorganischer Verbindungen in Aminkomplexe und ihre thermochemische Untersuchung.* Bereits früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2081. 4534; C. **1904**. II. 181 u. **1905**. I. 146) hat der Vf. darauf hingewiesen, daß bei der Einw. von Basen auf individuelle magnesiumorganische Verbb. Ammoniumverbb. entstehen, welche den Äther-Oxoniumverbb. (aus denselben magnesiumorganischen Verbb. und Ä. darstellbar) sehr ähnlich sind.

Der Unterschied zwischen den beiden Verbindungsklassen drückt sich dadurch aus, daß die letzte aus magnesiumorganischen Prodd. mit einem oder mit 2 Mol. Äther gebildet wird, während die Verbb. der ersten nur 1 Mol. NR_3 enthalten, nie zwei. In bezug auf die Konstitution bevorzugt der Vf. von den zwei Möglichkeiten:

$$\text{I. } R_3N<^{R}_{MgJ} \quad \text{und} \quad \text{II. } R_3N<^{J}_{MgR}$$

die letzte. — Die vorliegende thermochemische Unters. soll nun den Einfluß der Radikale auf die Natur des Stickstoffatoms der Amine zeigen und gleichzeitig einen Vergleich mit den analogen Unterss. in der Reihe der oben erwähnten Oxoniumverbb. ermöglichen. — Als individuelle magnesiumorganische Verb. diente das Propylmagnesiumjodid; das zu seiner Darst. verwendete überschüssige Jodid übt keinen merklichen Einfluß auf den thermischen Effekt aus. Zu der magnesiumorganischen Verb. gießt man die Lsg. des betreffenden Amins in Bzl. und mißt die entstandene Reaktionswärme. Man erhält hierbei für ein Grammolekül:

der Ammoniumkomplexe mit:		der Oxoniumkomplexe mit:	
$(C_2H_5)_3N$	11,70 Cal.	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	6,63 Cal.
$(C_3H_7)_3N$	10,32 „	$C_3H_7 \cdot O \cdot C_2H_5$	6,15 „
$(C_5H_{11})_3N$	9,00 „	$C_5H_{11} \cdot O \cdot C_2H_5$	5,91 „
$C_6H_5N(CH_3)_2$	3,81 „	$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$	nahezu 0 „
$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	0,78 „	$C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	„ 0 „

Die zum besseren Vergleich beigefügten Resultate für die entsprechenden Oxoniumverbb. lassen auf einen beachtenswerten Parallelismus zwischen den beiden Verbindungsreihen schließen. Nur wird bei der B. der Ammoniumkomplexe mehr Wärme ausgeschieden, als bei derjenigen der Oxoniumkomplexe. Im allgemeinen wird mit der Vergrößerung der M. der Radikale (in der Fettreihe) der thermische Effekt geringer, ebenso beim Austausch der Fettradikale durch aromatische. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1487—97. 27/4. [11/3.] Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

Mario Marchionneschi, *Über die Bereitung des Propionaldehyds.* Vf. hat nach der Methode von LIEBEN u. ZEISEL (Monatshefte f. Chemie **4**. 14) aus 100 g gewöhnlichem Propylalkohol immer nur 7—9 g Aldehyd, Kp_{740}. 48—50°, erhalten. Die Ausbeute stieg auf das Vierfache, als Vf. vor den absteigenden Kühler noch einen Rückflußkühler einfügte, ähnlich wie es für die Darst. von Acetaldehyd empfohlen worden ist. Die Temperatur des W. im LIEBIGschen Kühler war 30°, der die 100 g Propylalkohol enthaltende Kolben befand sich im sd. Wasserbade bis zum Halse, und der Zufluß des Gemisches von 82 g $K_2Cr_2O_7$ u. 109 g H_2SO_4 ward so geregelt, daß aus dem SCHIFFschen Kühler 60—70 Tropfen des Destillates in der Minute und aus dem Rückflußkühler eine weit größere Menge in den Kolben übergingen. Reiner Propylalkohol bietet hierbei keine besonderen Vorteile, weshalb Vf. der Billigkeit halber den gewöhnlichen Propylalkohol bevorzugt. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 201—4. 29/8. [Juli.] Siena. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

G. Charrier, *Derivate der Isonitrosoketone. Isonitrosoaceton*, $CH_3COCH : NOH$. B. nach der folgenden abgeänderten Methode von CERESOLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 1328) in einer Ausbeute von 75—80% der Theorie: 100 g frisch destillierten Acetessigesters werden in 50 g KOH in 1800 ccm W. gegossen, nach 24 Stdn. mit 62 g $NaNO_2$ in 200 ccm W. behandelt, unter Eiskühlung allmählich mit 20%ig. H_2SO_4 (86 g H_2SO_4 in 420 ccm H_2O) versetzt, mit 20%ig. NaOH stark alkal. gemacht, zweimal mit wenig Ä. gewaschen, wieder mit 20%ig. H_2SO_4 angesäuert u. wiederholt mit Ä. extrahiert. Weiße, glänzende Blättchen (aus Ä. + PAe.), F. 69°,

wl. in k., l. in w. Chlf., Bzl. und CCl_4, swl. in k. PAe. Liefert (1 Mol.) in einer Lsg. von 3 Mol. 30%ig. NaOH auf Zusatz der ber. Menge von Hydroxylaminchlorhydrat in wenig W., Erhitzen bei 50—60° u. Ansäuern mit HCl das *Methylglyoxim*, $CH_3C(NOH)CH(NOH)$, weiße Prismen (aus W.), F. 156°. Derivate des Methyläthers: *Oxim*, $CH_3C(NOH)CH(NOCH_3)$. B. aus dem Ä. des Isonitrosoacetons durch die ber. Menge von Na_2CO_3 und Hydroxylaminchlorhydrat in W. auf Zusatz von etwas A. in der Kälte. Glänzende Nadeln (aus PAe.), F. 73°, wl. in k., sll. in w. PAe. — *Phenylhydrazon*, $CH_3C(N_2HC_6H_5)CH(NOCH_3)$. B. aus dem Methyläther und Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. in der Kälte. Gelbe Nadeln (aus wss. A.), F. 104°. — *Semicarbazon*, $CH_3C(N_2HCONH_2)CH(NOCH_3)$. B. aus dem Methyläther einer wss. Lsg. von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat auf Zusatz von etwas A. Blättchen (aus W.), F. 212—213°, swl. in k., wl. in w. W., fast unl. in Bzl. u. PAe., l. in A.

Derivate des Methyläthers des Isonitrosomethyläthylketons. *Oxim*, $CH_3C(NOCH_3)C(NOH)CH_3$. B. aus dem Methyläther, $CH_3C(NOCH_3)COCH_3$, Hydroxylamin, Na_2CO_3, u. A. bei gewöhnlicher Temperatur, Nadeln (aus PAe.), F. 104°, swl. in k., wl. in w. PAe. — *Phenylhydrazon*, $CH_3C(NOCH_3)C(N_2HC_6H_5)CH_3$. B. bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen des Methyläthers mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. im Wasserbade. Gelbe Prismen (aus A.), F. 56°. — *Semicarbazon*, $CH_3C(NOCH_3)C(N_2HCONH_2)CH_3$. B. aus der alkoh. Lsg. des Methyläthers, der ber. Menge von Semicarbazidchlorhydrat u. Natriumacetat in W. Weiße Prismen (aus W. oder A.), F. 237° unter Zers. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 145—48. 29/8. [Mai.] Turin. Chem. Univ.-Inst.)

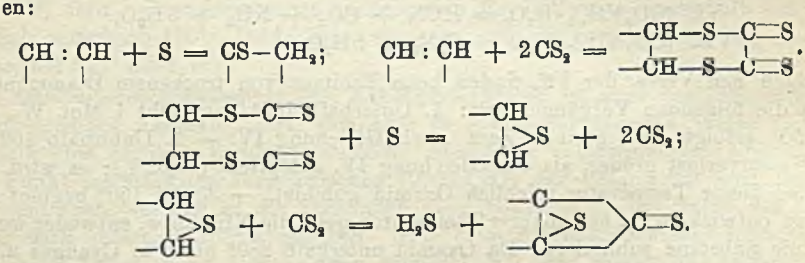
ROTH-Cöthen.

A. P. N. Franchimont u. **H. Friedmann**, *Über einige Derivate des Diaminoacetons (1,3-Diaminopropanons)*. Unterwirft man das Chlorhydrat des *Diaminoacetons*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$, in wss. Lsg. bei Ggw. von kaustischem Alkali, Na-Carbonat oder Na-Acetat der Einw. von Chlorameisensäuremethylester, so reagieren stets 2 Mol. des letzteren mit 1 Mol. Diaminoaceton, u. es resultiert *Aceton-1,3-diurethanmethylester*, $CO(CH_2 \cdot NH \cdot CO_2CH_3)_2$, farblose Nadeln aus h. A., F. 154°, l. in starker HCl. Durch Erhitzen mit HCl im Rohr auf 100° wird diese Verb. gespalten unter Rückbildung von Diaminoaceton; in h., konz. HNO_3 löst sie sich zu *Aceton-1,3-dinitrodiurethanmethylester*, $CO[CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2CH_3]_2$, Nadeln aus h. Ä., F. 77°, fast unl. in W., l. in h. A. — Durch Erhitzen mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid wird Diaminoacetonchlorhydrat übergeführt in *1,3-Diacetaminoaceton*, $CO(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$, farblose Blättchen aus A., F. 200°, ll. in W., A., wl. in Ä. — Diaminoacetonchlorhydrat krystallisiert aus angesäuerter, wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur mit $1^1/_2$ Mol. H_2O; schlägt man es dagegen aus wss. Lsg. mit A. nieder, oder läßt man es aus einer h. Lsg. in schwacher Essigsäure auskrystallisieren, so ist es wasserfrei. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 223—27. August.) HENLE.

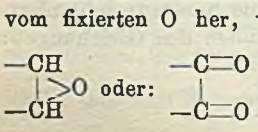
Alexandre Leys, *Reaktionen von Jod und Schwefel auf die mercurisierten fetten Körper*. Die *Einw. von Jod* auf die durch Kochen in dem Mittel des Vf. (Eg.-Quecksilberacetat) veränderte *Ölsäure* bestätigt die Formeln des Vf. (S. 387). Die Wrkg. von Jod auf Fettkörper geht in essigsaurer Lsg. eben so gut vor sich wie in alkoh. Lsg., und Natriumthiosulfat reagiert mit Jod ebenso in Eg.-Lsg. wie in alkoh. oder wss. Lsg. Enthält die essigsaure Lsg. des Jods außerdem Mercuriacetat, so muß man vor der Titration eine genügende Menge KJ zusetzen; es bildet sich dann HgJ_2, das sich in überschüssigem KJ löst, und $Na_2S_2O_3$ verändert dieses Gemisch nicht. Trotzdem findet man schließlich die zugefügte Menge Jod nicht wieder, das mercurisierte Salz scheint eine kleine Menge festzuhalten, die aber konstant wird, wenn man nur die Mercuriacetatlsg. nicht erhitzt. Man löst also die fette Substanz in Chlf., fügt ein Gemisch der Eg.-Lsgg. von Jod u. Mercuriacetat

zu und nimmt ein gleiches Volumen dieses Gemisches für den Titer vorweg. Bei Ggw. von *Olein* bildet sich ein rosafarbiger, schwerer Nd., welcher zu Boden sinkt (ist die zugesetzte Jodmenge ungenügend, so entfärbt sich die Fl. augenblicklich). Nach zweistündigem Stehen fügt man das Jodid und $Na_2S_2O_3$ zu u. erhält Zahlen, die den HÜBLschen Zahlen sehr nahe liegen. Diese Tatsache stürzt die Ansicht von WIJS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 750; C. **98**. I. 1242), daß dem Hg keine Rolle bei der Jodierung zukommt, in Wirklichkeit findet (auch nach der HÜBLschen Methode) zuerst Fixierung von Hg an der Äthylenbindung statt. Bei Abwesenheit von Hg gibt eine Eg.-Lsg. von Jod an ungesättigte Fettkörper nur unbedeutende Mengen von Jod ab; ist aber das Metall an der Doppelbindung fixiert, so wird es durch J vollständig substituiert; es ist in der Reaktionsflüssigkeit kein freies Jod mehr nachzuweisen. Man kann die *Jodzahlbest.* eines Fettkörpers also auch in Eg.-Lsg. in Ggw. von Mercuriacetat vornehmen, darf aber die fette Substanz nicht mit der Mercurilsg. erhitzen.

Reaktion von HALPHEN auf Cottonöl. Die Rk. von HALPHEN gelingt auch bei Anwendung von Eg. als Lösungsmittel. *Cottonöl*, mit dem HALPHENschen Reagens in Ggw. einer Eg.-Lsg. von Oxalsäure erhitzt, gibt die charakteristische Reaktion. Erhitzt man Cottonöl mit Eg. und S, so entsteht eine gelbbräunliche Färbung; mit CS_2 statt S tritt überhaupt keine Färbung auf, mit CS_2 u. S in Eg. aber entsteht sofort eine gelbrote Färbung, die bald in die charakteristische johannisbeerrote übergeht. Es ist zur Rk. also die gemeinsame Anwesenheit von S u. CS_2, nicht aber die des Amylalkohols nötig; ihr Entstehen erklärt sich der Vf. folgendermaßen:



Die letzte Formel erklärt auch die von RAIKOW (Chem.-Ztg. **24**. 562. 583; C. **1900**. II. 400) beobachtete Bildung von H_2S. Nach RAIKOW existiert, wenn man Cottonöl mit $KMnO_4$ u. H_2SO_4 oxydiert, ein Punkt, in welchem die HALPHENsche Rk. nicht mehr eintritt. Diese Passivität bestätigt die Erklärung des Vf., sie rührt vom fixierten O her, welcher durch S nicht mehr verdrängt werden kann (vgl. nebenstehende Formeln); sie bekräftigt auch die für das mercurisierte Olein angenommene Formel. Erhitzt man demgemäß das mercurisierte Olein mit einer Eg.-Lsg. von Oxalsäure, so entsteht Mercurooxalat, und das Filtrat gibt mit HALPHENschem Reagens keine Färbung, und Vf. kommt also bezüglich der eintretenden Rkk. zu folgenden Schlüssen: Jede Säure mit Äthylenbindung, sie sei frei oder esterifiziert, wird an der Doppelbindung von Mercuriacetat in Eg.-Lsg. stark angegriffen; dabei zeigt sich eine reichliche Ausscheidung von Mercuroacetat, die sich mit der Dauer des Erhitzens vermehrt. Die Hauptrk. ist die Fixierung von O an der Doppelbindung, wobei eine *Glycidsäure* oder ein Glycidester entsteht. Gleichzeitig findet eine Fixierung von Hg an der Doppelbindung statt; das Quecksilber verschwindet jedoch wieder, wobei diketonartige Prodd. entstehen. Diese Rk. ist besonders merkwürdig bei Fetten. In Eg., dem bei der Rk. anzuwendenden Lösungsmittel, sind die verschiedensten Fette ll. u. bleiben sogar nach momentanem Erhitzen bei Ggw. von Mercuriacetat in der Kälte in Lsg. Auf diese Weise kann



man Glyceride im festen Zustand erhalten, welche in Eg. allein sich trennen würden, indem sie das Olein mit sich reißen. (Bull. Soc. Chim de France [4] **1.** 633—40. 20/6. Paris. Lab. munic.) BLOCH.

C. Maselli, *Über die Molekulargröße von Oxamid.* Die Unlöslichkeit des *Oxamids*, $(CONH_2)_2$, sein hoher F. deuten schon darauf, daß es kein einfaches Molekulargewicht besitzt. Vf. hat in dem App. von BLEIER und KOHN (Monatshefte f. Chemie **20.** 505; C. **99.** II. 737) das Molekulargewicht zu bestimmen gesucht und die noch verhältnismäßig günstigsten Zahlen mit p-Xylol und besonders mit Acetanilid erhalten. Mit letzterem fand Vf. bei einer Temperatur von etwa 300° und bei einem Druck von 19—27,5 mm Hg die Werte 141,21—143,63, Theorie 88, so daß also unter diesen Bedingungen das Molekulargewicht des Oxamids höher als das berechnete ist. (Gaz. chim. ital. **37.** II. 135—36. 29/8. [9/6.].) ROTH-Cöthen.

William M. Dehn und **Edward O. Heuse**, *Zersetzung hydratisierter Ammoniumsalze.* Nach den Angaben verschiedener Autoren wird *Diammoniumoxalat*, $(CO_2NH_4)_2 \cdot H_2O$, unter dem Einfluß steigender Temperatur in folgender Weise zers.:

$$\text{I.}\quad (CO_2NH_4)_2 \cdot H_2O = (CO_2NH_4)_2 + H_2O,$$
$$\text{II.}\quad (CO_2NH_4)_2 \cdot H_2O = (CO_2H)_2 + H_2O + 2NH_3,$$
$$\text{III.}\quad (CO_2NH_4)_2 \cdot H_2O = HCO_2H + CO_2 + 2NH_3 + H_2O,$$
$$\text{IV.}\quad (CO_2NH_4)_2 \cdot H_2O = (CONH_2)_2 + 3H_2O,$$
$$\text{V.}\quad (CO_2NH_4)_2 \cdot H_2O = CO_2 + CO + 2NH_3 + 2H_2O,$$
$$\text{VI.}\quad (CO_2NH_4)_2 \cdot H_2O = HCN + CO_2 + NH_3 + 3H_2O,$$
$$\text{VII.}\quad (CO_2NH_4)_2 \cdot H_2O = C_2N_2 + 5H_2O.$$

Nach den Verss. der Vff. finden beim Erhitzen von trockenem Diammoniumoxalat die folgenden Vorgänge statt: 1. Unterhalb 100° entweicht 1 Mol. W., und bei 150° erfolgt eine geringe Zers. nach Gleichung IV. — 2. Unterhalb 168° ist der Wasserverlust größer, als der Gleichung IV. entspricht (38,02 %); es wird deshalb bei dieser Temperatur reichlich Oxamid gebildet. — 3. Bei 150° beginnt sich NH_3 zu entwickeln, u. bei höherer Temperatur geht die NH_3-Entw. entweder weiter, oder die Substanz sublimiert. Da Oxamid unterhalb 280° nicht in Cyangas u. W. zerlegt wird (Gleichung VII.), kann angenommen werden, daß bei den niedrigeren Temperaturen die Zers. hauptsächlich entsprechend den Gleichungen I. u. IV. erfolgt.

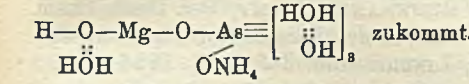
Monoammoniumoxalat, $NH_4HC_2O_4 \cdot H_2O$, ist bis 75° beständig, unterhalb 170° entweicht es teilweise mit dem Krystallwasser. Bei 183° werden noch 2 Mol. W. abgegeben, u. gleichzeitig beginnt eine sekundäre Zers., oder die Substanz sublimiert. Der Verlauf der sich folgenden Zerss. entspricht wahrscheinlich den Gleichungen:

$$NH_4HC_2O_4 \cdot H_2O = NH_4HC_2O_4 + H_2O,$$
$$NH_4HC_2O_4 = HO_2CCONH_2 + H_2O,$$
$$HO_2CCONH_2 = \begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}\!\!>\!NH + H_2O.$$

Die Dampfdruckkurven der beiden Oxalate zeigen, daß 1. der Zersetzungsverlauf in beiden Fällen im wesentlichen der gleiche ist, daß 2. bei jedem der beiden Salze das Krystallwasser zwischen 100—170° vollkommen abgegeben wird, und daß 3. die oberen Teile der Kurve Stadien sekundärer Zers. umfassen.

Ammoniummagnesiumarsenat, $NH_4MgAsO_4 \cdot 6H_2O$. Sowohl W., als auch NH_3 beginnen bei 40° zu entweichen u. werden bei 225° vollkommen entfernt. Reichlich die Hälfte des NH_3 wird unterhalb 80° abgegeben, der Rest zwischen 85 und 225°. Bei Temperaturen zwischen 60 u. 210° werden W. und Ammoniak ungefähr in demselben Verhältnis abgegeben. Unterhalb 65° wird langsam W. abgegeben,

der Rest von vier Mol. W. entweicht unterhalb 80°, die nächsten beiden Mol. W. werden zwischen 80 und 150° entfernt. Das letzte halbe Mol. W., das aus der NH_4O-Gruppe stammt, entweicht bei 150—225°. Bei 225° entsteht Magnesiumpyroarsenat. Aus der Tatsache, daß 2 Mol. W. erst bei höherer Temperatur und unabhängig voneinander und unabhängig von den anderen vier Mol. W. abgegeben werden, schließen Vff., daß dem Ammoniummagnesiumarsenat die Konstitutionsformel



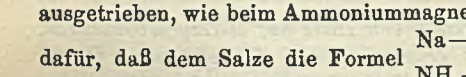
zukommt.

Ammoniumcalciumarsenat, $NH_4CaAsO_4 \cdot 6H_2O$. Sowohl W., als auch NH_3 werden leichter abgegeben, als bei dem entsprechenden Mg-Salze. Der Punkt der stärksten Zers. liegt zwischen 40 u. 50°, während er beim Mg-Salze zwischen 70 u. 80° liegt. Die Temperatur, bei der W. und NH_3 vollkommen entfernt werden, ist bei beiden Salzen 225°. Wie beim Mg-Salz wird zuerst 1 Mol. W. in Freiheit gesetzt, dann gleichzeitig 3 Mol., dann 1 Mol., dann noch 1 Mol. und zuletzt das halbe aus der NH_4O-Gruppe stammende Mol.

Behandelt man, analog, wie es bei der Darst. des Ammoniumcalciumarsenats geschieht, Lsgg. von Triammoniumarsenat u. NH_4Cl mit Lsgg. von $Ba(OH)_2$, bezw. $Sr(OH)_2$, so erhält man keine NH_4-haltigen Salze. Die Zus. der Ndd. entspricht vielmehr den Formeln $HBaAsO_4 \cdot H_2O$ u. $HSrAsO_4 \cdot H_2O$. Dies ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß bei den entsprechenden Salzen die Zersetzungstemperatur noch tiefer liegen muß, als bei dem Ca-Salz, und deshalb unter die Bildungstemperatur (25—30°) fällt. Strontiumarsenat verliert sein Krystallwasser unterhalb 125°, das Ba-Salz unterhalb 150°. Beide Salze verlieren, wie die untersuchten Mg- und Ca-Salze, bei 225° alles W.

Ammoniummagnesiumphosphat, $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, ist zwar beständiger als die entsprechenden Arsenate, zers. sich aber in genau der gleichen Weise und muß deshalb eine ähnliche Struktur besitzen. Wie beim entsprechenden Arsenat liegt der Punkt der stärksten Zers. zwischen 70 und 80°, der Beginn der Zers. liegt bei 40°, und auch bei 360° ist die Zers. noch nicht vollständig. Die Hälfte des Ammoniaks wird unterhalb 155° abgegeben. Wie beim Arsenat entweicht zuerst 1 Mol. W., dann 3 Mol., dann 1 Mol., dann wieder 1 Mol. und zuletzt das halbe aus der NH_4O-Gruppe stammende Mol.

Beim *Mononatriumammoniumphosphat*, $HNaNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, werden 3 Mol. W. gleichzeitig unterhalb 62° abgegeben, das vierte Mol. entweicht unterhalb 160°. Das letzte Mol. W. wird, wie beim Ammoniummagnesiumphosphat, auch bei 360° noch nicht vollkommen entfernt. Das NH_4-Mol. wird ungefähr in derselben Weise ausgetrieben, wie beim Ammoniummagnesiumphosphat. Alle diese Tatsachen sprechen dafür, daß dem Salze die Formel



zukommt.

Aus den Resultaten dieser Unterss. ziehen Vff. folgende allgemeinen Schlüsse:

Hydratisierte NH_4-Salze geben bei mehr oder weniger weitgehender Entwässerung keine Prodd. von bestimmter Zus., da die Prodd. der primären Zers. sich durch Abspaltung von W.- u. Ammoniakmolekülen weiter zers. Das Trocknen auf dem Wasserbade oder Trocknen „zu konstantem Gewicht" kann nicht zu homogenen Prodd. führen. Viele der in der Literatur angeführten empirischen Formeln solcher entwässerter Verbb. müssen deshalb unrichtig sein. Die Affinität u. Vereinigungsart des Kompositionswassers kann nicht wesentlich von der Affinität und der Vereinigungsart des Ammoniaks abweichen. Krystallwasser muß durch die Wirksamkeit von Valenzen an dem Aufbau des Moleküls teilnehmen. Die Vierwertigkeit des Sauerstoffs, auf welche die Aufstellung solcher Strukturformeln gegründet

werden muß, wird bei Temperaturen über 100° aufgehoben. Salze verlieren deshalb ihr Krystallwasser bei niedrigerer, Konstitutionswasser dagegen bei höherer Temperatur. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1137—65. Aug. [29/5.] Urbana, Univ. of Illinois, Chem. Lab.) ALEXANDER.

Siegfried Ruhemann, *Dicarboxyaconitsäuremethylester.* In ähnlicher Weise wie beim Dicarboxyglutaconsäureester (vgl. RUHEMANN, HEMMY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2022; C. **97**. II. 861) wird das Verhalten des *Dicarboxyaconitsäuremethylesters* (Darst. nach ANSCHÜTZ, DESCHAUER, LIEBIGS Ann. **347**. 1; C. **1906**. II. 421) gegen Basen untersucht. — *Phenylhydrazin* liefert mit dem Ester in trocknem Ä. bei gewöhnlicher Temperatur das Additionsprod. *Phenylhydrazinodicarboxytricarballylsäuremethylester*, $C_{19}H_{24}O_{10}N_2 = CH_3O_2C\cdot C(NH\cdot NHC_6H_5)[CH(CO_2CH_3)_2]_2$, farblose Prismen, F. 135°, der beim Digerieren mit wss. KOH oder Kochen mit wss. Sodalsg. in *4-Monomethyl-1-phenyl-5-pyrazolon-3,4-dicarbonsäureester* übergeht, der durch HCl abgeschieden wird. $C_{12}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5N<\begin{matrix}N=C\cdot CO_2H\\ CO\cdot CH\cdot CO_2CH_3\end{matrix}$ bildet farblose Prismen aus verd. A., welche bei 195° erweichen u. bei 201—202° unter Zers. schm., swl. in sd. W., ll. in A., die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine tiefrote Farbe. Als Nebenprod. der Hydrolyse entsteht 1 Mol. Malonsäure. Die Stellung der Estergruppe folgt aus der Beständigkeit der Verb., denn ein freies Carboxyl in 4 müßte leicht als CO_2 abgespalten werden. Kocht man den Monomethylester 1 Stde. mit 50%ig. wss. KOH, so erfolgt unter Hydrolyse u. CO_2-Abspaltung B. von *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure*, $C_{10}H_8O_3N_2$, farblose Nadeln aus A. oder W., F. ca. 261° (Zers.). — Beim einstdg. Erwärmen gleicher Gewichtsmengen Phenylhydrazin und Dicarboxyaconitsäuremethylester auf dem Wasserbade entstehen Methylmalonester und eine Verb. $C_{24}H_{24}O_4N_6$, welche als *Phenylhydrazinsalz des Phenylhydrazids des Monomethylphenylpyrazolondicarbonsäureesters* aufzufassen ist, da letztere Verb. neben Phenylhydrazinchlorhydrat bei der Einw. von verd. HCl daraus erhalten wird. Das Phenylhydrazid, $C_{18}H_{16}O_4N_4$, bildet farblose Nadeln aus A., welche sich bei über 250°, ohne zu schm., dunkel färben; k. Sodalsg. spaltet Phenylhydrazin ab. — Gleiche Gewichtsmengen *Anilin* und Dicarboxyaconitsäuremethylester liefern bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ein rotes Öl, aus dem sich beim Stehen *Carboxymethylanilinomethylenmalonanil*, $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_3O_2C\cdot C(NHC_6H_5):C<(CO)_2>NC_6H_5$, abscheidet; kanariengelbe Prismen aus Methylalkohol, F. 194°, wl. in k. A., Bzl., Chlf., ll. in den sd. Fll. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 195—96. 13/7.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1359—65. August. Cambridge. GONVILLE and CAIUS College.) FRANZ.

Henry Rondel Le Sueur, *Die Einwirkung von Hitze auf α-Oxycarbonsäuren.* III. Teil. *α,α'-Dioxysebacinsäure und ihr Diacetylderivat.* (Vergl. Journ. Chem. Soc. London **87**. 1888; C. **1906**. I. 651.) Wie die einbasischen α-Oxysäuren zerfällt auch die *α,α'-Dioxysebacinsäure* beim Erhitzen in Aldehyd, Kohlenoxyd und Wasser:

$$HO_2C\cdot CH(OH)\cdot(CH_2)_6\cdot CH(OH)\cdot CO_2H = OHC\cdot(CH_2)_6\cdot CHO + 2CO + 2H_2O.$$

Die Ausbeute an *Suberinsäurealdehyd* (BAEYER, Ber. Dtsch. Ges. **30**. 1962; C. **97**. II. 729) ist nur gering; bessere Resultate werden bei der Zers. der Acetylverb. erhalten. Da die Reindarst. des Aldehyds nicht gelang, wurde er durch sein Semicarbazon, F. 184° (Zers.), sein Dioxim (F. 151—152°), sowie durch Oxydation zur Suberinsäure charakterisiert. — *α,α'-Dibromsebacinsäure* wird bei 5-stdg. Erwärmen eines Gemisches von 40 g Brom, 1,5 g amorphen Phosphors u. 12 g Sebacinsäure auf dem Wasserbade erhalten; das Prod. wird ½ Stde. mit 40 ccm Ameisen-

säure (D. 1,22) erwärmt; $C_{10}H_{16}O_4Br_2$ bildet lange Nadeln aus Chlf., F. 117—120°. 10 g der Dibromsäure werden mit NaOH in 50 ccm W. neutralisiert und 1½ Stde. kocht; die erhaltene stark saure Lsg. wird wieder neutralisiert und 1 Stde. gekocht, was so lange fortgesetzt wird, bis die Lsg. beim Kochen neutral bleibt. Die Säure wird über das unl. Zn-Salz gereinigt u. aus einem Gemisch von Essigester + Chlf. umkrystallisiert, F. 125—127°. Die Zers. der S. tritt bei 230° ein. — Zur Darst. der *Diacetylverb.* kocht man 40 g Dioxysebacinsäure, 80 g Natriumacetat und 320 g Essigsäureanhydrid 5½ Stdn. lang; sie ist ein dickes, nicht erstarrendes Öl, das sich bei 230—250° zersetzt. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 196. 13/7.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1365—69. August. London. St. Thomas' Hospital. Chem. Lab.) FRANZ.

Hans Euler, *Fermentative Spaltung von Dipeptiden.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**. Nr. 31. 1—10. — C. **1907**. I. 1319.) BLOCH.

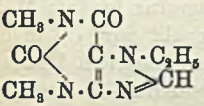
H. N. Morse, J. C. W. Frazer und **P. B. Dunbar**, *Der osmotische Druck von Rohrzuckerlösungen in der Nähe von 5°.* (Vgl. S. 391.) Die Messungen zeigen, daß, wie bei 0 und 20°, so auch bei 5° die osmotischen Drucke annähernd die gleichen sind. Zu demselben Ergebnis führen auch die Messungen bei 10 und 15°, soweit sie bisher durchgeführt sind. Aus dem Umstande, daß bei 0, 5, 10, 15 und 20° die osmotischen Drucke von Rohrzuckerlsgg. annähernd die gleichen sind, braucht nicht unbedingt geschlossen zu werden, daß das GAY-LUSSACsche Gesetz für Rohrzuckerlsgg. keine Geltung besitze, da es noch möglich ist, daß die Ursachen, welche die anormalen Drucke bei 0° veranlassen, bei steigender Temperatur in dem Maße verschwinden, daß der Temperaturkoeffizient vollkommen verdeckt wird. Um die Beziehungen klarzustellen, die zwischen der Abweichung des osmotischen Druckes vom Gasdrucke bei 0° u. der Abweichung der Gefrierpunktserniedrigung von dem berechneten Werte 1,85 bestehen, ist es deshalb erforderlich, die Drucke von Lsgg. mit normaler Gefrierpunktserniedrigung zu messen.

Am Schlusse wenden sich Vff. gegen eine von BANCROFT (Journ. of Physical Chem. **10**. 320) an ihren Arbeiten geübte Kritik. (Amer. Chem. Journ. **38**. 175—226. Aug. [15/5.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

A. von Bartal, *Über die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumhaloide.* Die Einw. von $COCl_2$ auf $AlCl_3$ wurde von BAUD untersucht (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1688; C. **1905**. II. 386), die auf $AlBr_3$ oberflächlich von BESSON. Einwirkung von $COCl_2$ auf $AlBr_3$. a) $AlBr_3$ im Überschuß. 100 g $AlBr_3$ wurden im Fraktionierkolben geschmolzen und $COCl_2$ rasch eingeleitet. In der mit Eis gekühlten Vorlage sammelte sich eine braunrote Fl. an, die an der Luft raucht, enthält wenig übergerissenes $AlBr_3$ und viel freies Br neben $COCl_2$. Im Kolben verbleibt eine strahlig krystallinische M., die in kleinen, ziegelroten Blättchen bei 110—120° sublimiert, die Zus. $AlCl_2Br$ hat und in W. zu einer gelblichen Fl. l. ist. F. 142—143° im zugeschmolzenen Rohr. Durch Auflösen eines anderen Teiles des Rückstandes in W. erhielt Vf. *Aluminiumchlorobromid-Hexahydrat*, $AlCl_2Br + 6H_2O$, in schwach gefärbten, hygroskopischen, mkr. Krystallen. — b) $COCl_2$ im Überschuß. $AlBr_3$ wurde zum Phosgen gegeben. Es löst sich in lebhafter Rk. darin auf, wobei das Reaktionsprod. zu sieden aufhört. Dieses zers. sich bei 15° plötzlich. Das entstandene Destillat lieferte in der Fraktion (20—45°) eine bei 25° sd. Fl. von *Kohlenoxychlorobromid*, COClBr. — c) Darst. von *Kohlenoxychlorobromid* aus 25 g $COCl_2$, dem man allmählich 25 g pulverisiertes $AlBr_3$ hinzusetzt. Man schmilzt in eine Röhre und erhitzt 7—8 Stunden auf 140—145°. Der Rückstand wird fraktioniert, die zwischen 20—40° übergehenden Anteile für sich aufgefangen und nochmals fraktioniert. Das reine Prod. ist eine farblose bis

schwach gelbliche Fl. mit scharfem Phosgengeruch, zieht W. an und trübt sich. D^{15}. 1,82, Kp. 25°. Bei 100° zers. es sich nicht, wird von Hg bei Siedehitze nicht angegriffen; dagegen von Sb. Mit Dimethylanilin bildet es Krystallviolett. (Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 152—58. 27/8. [9/7.] Berlin. Anorgan. Lab. der Techn. Hochsch.) MEUSSER.

Willmar Schwabe jun., *Über einige Alkylderivate des Theophyllins.* (Kurzes Ref. nach Apoth.-Ztg. s. C. **1906**. I. 1241). Nachzutragen ist folgendes. *Äthyltheophyllin*, $C_7H_7(C_2H_5)O_2N_4$, durch 6-stdg. Erhitzen von trocknem Theophyllinkalium mit etwas A. u. der entsprechenden Menge C_2H_5J im Wasserbade oder durch dreitägige Einw. von Äthylsulfat auf trockenes Theophyllinkalium bei gewöhnlicher Temperatur. Nimmt beim Eindampfen mit überschüssigem Chlorwasser und Behandeln des Rückstandes mit NH_3-Gas eine schön violette Färbung an. Das Chlorhydrat verliert beim Trocknen im Wassertrockenschrank außer seinem Krystallwasser auch seine HCl, während das Bromhydrat unter den gleichen Bedingungen beständig ist. Das Golddoppelsalz enthält kein Krystallwasser, das Pt-Salz krystallisiert aus konz. Lsgg. auf Zusatz von etwas A. in orangeroten, anscheinend rhombischen Tafeln mit 3 Mol. Krystallwasser und ist in W. wesentlich leichter l., als das Au-Salz, die $AgNO_3$-Verb. enthält 1 Mol. Krystallwasser. — *Bromäthylthiophyllin*, $C_7H_6Br(C_2H_5)O_2N_4$, durch Eintragen von 5 g Äthyltheophyllin unter Kühlen in 40 g Brom, Nadeln aus konz. HCl, F. 170°. — *Oxäthyläthyltheophyllin*, $C_7H_6(OC_2H_5)(C_2H_5)O_2N_4$, aus dem Bromid und alkoh. Kalilauge, weiße Nadeln aus h. W., F. 78°. — Durch $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ wird das Äthyltheophyllin zu *Dimethylparabansäure* (Cholestrophan), F. 151°, CO_2, NH_3 u. Äthylamin oxydiert. Dem Äthyltheophyllin dürfte daher die nebenstehende Konstitution zukommen.



Propyltheophyllin: $C_7H_7(C_3H_7)O_2N_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 2H_2O$, goldgelbe Nadeln, F. 214°, zll. in k. W. $[C_7H_7(C_3H_7)O_2N_4 \cdot HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$, orangerote, zu Drusen vereinigte Nadeln, ll. in W.

Isopropyltheophyllin: $C_7H_7(C_3H_7)O_2N_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 183°. $[C_7H_4(C_3H_7)O_2N_4 \cdot HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$, orangegelbe, zu Drusen gruppierte Nadeln, F. 201°, zll. in k. W. (Arch. der Pharm. **245**. 312—25. 26/6. u. 31/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. Ciusa, *Einige Bemerkungen über die Aldehyde.* Unter Hinweis auf die Unterss. von ANGELI über die Aldehyde u. ihre Ähnlichkeit mit den Nitrosoverbb. unterscheidet Vf. 3 Klassen von Aldehyden: I. *wahre Aldehyde*, RCHO, die alle Rkk. von Aldehyden geben, auch die von DOEBNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 352. 2020) und von ANGELI, und den wahren Nitrosoderivaten, RNO, entsprechen, II. Aldehyde ohne Zuckernatur, die alle Rkk., auch die von DOEBNER, aber nicht die von ANGELI geben u. aus Analogie mit den Isonitrosoderivaten, $RCH_2NO \longrightarrow RCH : NOH$, *Isoaldehyde*, $RCH_2CHO \longrightarrow RCH : CHOH$, genannt werden können, und III. Zuckeraldosen, die weder die Rk. von ANGELI, noch von DOEBNER geben, den N-Äthern der Oxime entsprechen und daher zweckmäßig als *Pseudoaldehyde* zu bezeichnen sind. Zur Bestätigung dieser Einteilung der Aldehyde hat Vf. einige derselben auf ihr Verhalten gegen DOEBNERS, sowie ANGELIS Reaktiv geprüft. So wurden 0,5 g *Pyrrolaldehyd* und 0,4 g Brenztraubensäure in wenig absolutem A. mit 0,6 g β-Naphthylamin in absolutem A. am Rückflußkühler 2 Stdn. im 50 ccm-Kölbchen erhitzt, wobei *α,α-Pyrrylnaphthocinchoninsäure*, $C_{18}H_{12}O_2N_2$, gelbe Kryställchen, bei 260° sich schwärzend und bei 300° schm. unter Zers., swl. in organ. Solvenzien, l. in Alkalien, NH_3, Carbonaten und SS., erhalten wurde. Unter denselben Bedingungen ergaben äquimolekulare Mengen von *o-Nitrobenzaldehyd* und Brenztraubensäure mit β-Naphthylamin in alkoh. Lsg. *α,o-Nitrophenylnaphthocin-*

choninsäure, $C_{20}H_{12}O_4N_2$, mkr. Nädelchen, bei 260° sich bräunend u. bei 265° schm., l. in SS., Alkalien, Alkalicarbonaten und NH_3. Auch *Glykolaldehyd* gibt, wie der Glycerinaldehyd, sowohl die Rk. von DOEBNER, wie die von ANGELI. So wurde beim 2-stdg. Kochen von 10 ccm der wss. Lsg. dieses Aldehyds u. 1 g Brenztraubensäure in 10 ccm absolutem A. am Rückflußkühler *α-Oxymethylnaphthocinchoninsäure*, $C_{15}H_{11}O_3N$, F. 255°, wl. in den gewöhnlichen Solvenzien, l. in SS. und Alkalien, erhalten. Der Aldehyd gab ferner in wss. Lsg. mit 0,5 g PILOTYscher Säure und 10 ccm 10%ig. alkoh. KOH beim ½-stündigen Erhitzen im Wasserbade auf Zusatz von Essigsäure und $FeCl_3$ die charakteristische Rotfärbung von Hydroxamsäuren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 199—204. 4/8. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Anton Kailan, *Über die Veresterung der Pyridinmonocarbonsäuren durch alkoholische Salzsäure.* Bei der *Picolinsäure* (*1-Pyridincarbonsäure*) nimmt die Veresterungsgeschwindigkeit in wasserarmem A. bei 25° zwischen 0,15- u. 0,3-n. HCl-Konzentration langsamer als letztere, zwischen 0,3- und 0,66-n. HCl aber letzterer ungefähr proportional zu. Dagegen wächst die Reaktionsgeschwindigkeit bei der *Nicotinsäure* (*2-Pyridincarbonsäure*) und der *Isonicotinsäure* (*3-Pyridincarbonsäure*) in wasserarmem A. bei 25° rascher, sowohl als die gesamte wie auch die „freie" HCl-Konzentration. Für die Nicotinsäure wird die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der HCl- und H_2O-Konzentration (c und w) durch folgende Formel dargestellt:

$$\frac{1}{k} = -77{,}5 + \frac{128{,}9}{c} - \frac{0{,}5333}{c^2} + \left(1451 - \frac{1221}{c} + \frac{247{,}8}{c^2}\right)w + \left(-4460 + \frac{3566}{c} - \frac{439{,}5}{c^2}\right)w^2.$$

Sie gilt für $w = 0{,}02$—$0{,}65$ und für $c = 0{,}16$—$0{,}66$; für absol. A. (etwa w bis 0,04) auch noch bis $c = 0{,}10$.

Neben der Veresterung kommt die Verseifung des Nicotinsäureäthylesters erst bei weit vorgeschrittenem Umsatz in Betracht. — Ein Vergleich der Pyridincarbonsäuren mit der Benzoesäure u. den Aminobenzoesäuren (Monatshefte f. Chemie **27**. 997; C. **1907**. I. 409) läßt mannigfache Unterschiede hinsichtlich der Geschwindigkeitskonstanten bei der Veresterung erkennen. — Die Isonicotinsäure verestert am schnellsten, die Picolinsäure am langsamsten. (Monatshefte f. Chemie **28**. 705—38. 10/7. [25/4.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Anton Kailan, *Über die Veresterung von Dioxybenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure.* (Vgl. S. 1166.) Die Veresterungsgeschwindigkeit der *1,2,4-Dioxybenzoesäure* (*β-Resorcylsäure*) in wasserarmem A. wurde innerhalb der Versuchsfehler der HCl-Konzentration proportional gefunden; dagegen wachsen die Veresterungsgeschwindigkeiten der *1,3,5-* und der *1,3,4-Dioxybenzoesäure* in wasserarmem A. langsamer, in wasserreicherem aber schneller als die HCl-Konzentrationen. Die funktionelle Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der HCl- und H_2O-Konzentration (c und w) wird durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht:

1,3,5-Dioxybenzoesäure (*α-Resorcylsäure*): $$\frac{1}{k} = 5{,}25 + \frac{12{,}83}{c} - \frac{0{,}3375}{c^2} + \left(-23{,}43 + \frac{20{,}63}{c} + \frac{8{,}018}{c^2}\right)w + \left(-63{,}97 + \frac{77{,}73}{c} - \frac{3{,}083}{c^2}\right)w^2;$$

1,3,4-Dioxybenzoesäure (*Protocatechusäure*): $\frac{1}{k} = 0{,}08 + \frac{51{,}16}{c} - \frac{3{,}343}{c^2} + \left(131{,}5 - \frac{117{,}2}{c} + \frac{51{,}30}{c^2}\right)w + \left(-408{,}0 + \frac{434{,}3}{c} - \frac{45{,}64}{c^2}\right)w^2.$

Auch in wasserreicherer alkoh. HCl findet eine Verseifung des 1,3,5-Dioxybenzoesäureäthylesters nicht statt. — Für die drei untersuchten Dioxybenzoesäuren wurde gefunden, daß in solchen Stellungen zum Carboxyl (*o*, *p*), in denen der Eintritt der ersten OH-Gruppe bereits verzögernd wirkte, der Eintritt einer zweiten OH-Gruppe eine relativ noch größere Verzögerung der Veresterungsgeschwindigkeit zur Folge hat, während der Eintritt eines zweiten Hydroxyls in m-Stellung eine relativ geringere Beschleunigung als derjenige der ersten OH-Gruppe bewirkt. — Eine Zusammenstellung der Konstanten der früher untersuchten SS. und der Dioxybenzoesäure läßt bemerkenswerte Analogien zwischen allen diesen Verbb. erkennen. (Monatshefte f. Chemie **28**. 673—703. 10/7. [25/4.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)
BLOCH.

A. Wahl, *Über die Konstitution der sich vom Benzoylessigsäureäthylester ableitenden Azokörper.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 797—800. 20/7. — C. **1907**. I. 1492.)
DÜSTERBEHN.

R. Spallino, *Über die Kondensationsprodukte zwischen Phthalonsäure und Anthranilsäure.* Beim Erhitzen dieser SS. ohne Lösungsmittel auf über 200° entstehen Kondensationsprodd. von Anthranilsäure mit Zers.-Prodd. der Phthalonsäure, nämlich vorwiegend eine *Verb.* $C_{15}H_9O_3N$ der Formel I., entstanden aus Anthranilsäure u. Phthalaldehydsäure, sowie eine *Verb.* der Formel II., die bereits GABRIEL aus Phthalanhydrid und Anthranilsäure erhalten hat.

I. $\begin{matrix} N-C_6H_4\cdot CO \\ \| \\ CH\cdot C_6H_4\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$ II. $C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>NC_6H_4COOH$

Experimenteller Teil. *Verb.* $C_{15}H_9O_3N$ (I.). B. Ein inniges Gemisch äquimolekularer Mengen von Anthranilsäure und Phthalonsäure wurde direkt über 200° erhitzt, wobei 2 Mol. H_2O und 1 Mol. CO_2 abgespalten wurden. Kleine, weiße Nadeln (aus A.), F. 215° ohne Zers., l. in Chlf. und A., wl. in Bzl., unl. in Ä., Alkalien und Alkalicarbonaten, l. in H_2SO_4 u. Essigsäure. Ebullioskopische Beststs. in A. ergaben der Theorie (251) entsprechende Werte. Die angegebene Konstitution der Verb. wurde noch durch ihre Synthese aus Phthalaldehydsäure, $C_6H_4(COH)COOH$, und Anthranilsäure beim Erhitzen dieser zwei SS. bestätigt. Beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 im Einschmelzrohr auf 100° geht die Verb. in das entsprechende *Imin*, $C_{15}H_9O_2:NH$, lange, weiße Nadeln, F. 240°, l. in A., über. — Bei der Rk. von Phthalonsäure mit Anthranilsäure wurden noch geringe Mengen der von GABRIEL aus Anthranilsäure und Phthalsäureanhydrid gewonnenen *Verb.*, farblose Prismen, F. 217°, erhalten. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 151—54. 29/8. Rom. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Marie Reimer, *Die Reaktion organischer Magnesiumverbindungen mit Cinnamalestern. I. Reaktionen mit Cinnamalmalonsäuremethylester.* KOHLER u. REIMER (Amer. Chem. Journ. **33**. 333; C. **1905**. I. 1389) haben gezeigt, daß der Reaktionsverlauf bei der Einw. von GRIGNARDschem Reagens auf α-Cyancinnamalessigsäure verwickelter ist, als bei der α-Cyanzimtsäure. Da beide Verbb. das gekreuzte konjugierte System $\begin{matrix} C:CC:O \\ | \\ C:N \end{matrix}$ enthalten, ist es wahrscheinlich nicht die CN-Gruppe, sondern die in dem System C:CC:CC:O vorhandene weitere doppelte Bindung,

durch deren Ggw. die Rkk. kompliziertere werden. Zur Aufklärung dieser Frage beabsichtigt die Verfasserin, den Einfluß dieser neu hinzukommenden doppelten Bindung auf die Reaktionsfähigkeit des Systems C : CC : O eingehender zu untersuchen, und zwar durch Prüfung des Verhaltens von Cinnamalestern gegen GRIGNARDsches Reagens. In der vorliegenden Abhandlung wird das Verhalten des *Cinnamalmalonsäuremethylesters* beschrieben. Durch die Unterss. von KOHLER und seiner Mitarbeiter ist festgestellt worden, daß die Rk. zwischen aromatischen Mg-Verbb. und α,β-ungesättigten Estern hauptsächlich in einer 1,4-Addition besteht, während bei der Einw. aliphatischer Mg-Verbb. im allgemeinen Alkoxyl durch Alkyl ersetzt wird, worauf 1,2-Addition an das entstandene Keton erfolgt. Diese Rk. wird jedoch sehr stark durch in α-Stellung zum Carboxyl befindliche Gruppen beeinflußt, und zwar wird die Neigung für einen Ersatz der Alkoxylgruppe durch negative Gruppen stark herabgesetzt, so daß bei Estern, die wie Benzalmalonsäureester oder α-Cyanzimtsäureester in α-Stellung stark saure Gruppen enthalten, sowohl aromatische, als auch aliphatische Halogenide in 1,4-Stellung addiert werden. Das gleiche Verhalten zeigt nun der Cinnamalmalonsäuremethylester. Bei den aliphatischen Verbb. ist die Ausbeute an Additionsprod. nicht quantitativ, doch konnte nie mehr als eine Spur anderer Substanzen isoliert werden. Es spricht deshalb nichts dafür, daß die hinzugekommene doppelte Bindung das Resultat überhaupt in irgendeiner Weise beeinflußt. Da aber die untersuchte Substanz in α-Stellung die stärkste negative Gruppe enthält, müssen noch andere Cinnamalester untersucht werden, bevor allgemeine Schlüsse gezogen werden können. Unterss. nach dieser Richtung hin sind im Gange.

Experimentelles. *β-Phenyl-γ-benzaläthylmalonsäuremethylester*, $C_6H_5CH:CHCH(C_6H_5)CH(CO_2CH_3)_2$, entsteht, wenn man Phenylmagnesiumbromid unter wechselnden Versuchsbedingungen auf Cinnamalmalonsäuremethylester einwirken läßt und das entstandene Mg-Derivat mit eishaltiger HCl zersetzt. Große, rhombische Krystalle (aus Ä.), Büschel weißer Prismen (aus A.), F. 94°, l. in Ä., Chlf., Aceton, wl. in Lg. und k. A. Wird durch konz. KOH in der Kälte leicht verseift unter B. von *β-Phenyl-γ-benzaläthylmalonsäure*, $C_6H_5CH:CHCH(C_6H_5)CH(CO_2H)_2$. Feine weiße Nadeln (aus W.), die aber nicht vollkommen rein sind, weil sich die S. bei der Krystallisation zu zers. beginnt. Reine S. erhält man aus gut gereinigtem K-Salz, F. 166° unter Zers., ll. in A., Ä., sd. W., swl. in Lg., k. W. K-Salz, $C_{18}H_{14}O_4K_2 \cdot H_2O$, feine Nadeln (aus konz., wss. Lsg. + absol. A.). Die Konstitution der S. ergibt sich daraus, daß bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoesäure und Phenylcarboxybernsteinsäure, $C_6H_5CH(CO_2H)CH(CO_2H)_2$, entstehen, welch letztere beim Erhitzen auf 180° in Phenylbernsteinsäure übergeht. Wird Phenylbenzaläthylmalonsäure auf 175° erhitzt, bis kein CO_2 mehr entweicht, so entsteht *β-Phenyl-γ-benzalbuttersäure*, $C_6H_5CH:CHCH(C_6H_5)CH_2CO_2H$. Nadeln (aus 50%ig. A.), F. 118°, ll. in Ä., Chlf., sd. A., Lg., wl. in h. W.

Analog, wie den β-Phenylester, erhält man aus Cinnamalmalonsäuremethylester und Methylmagnesiumjodid den *β-Methyl-γ-benzaläthylmalonsäuremethylester*, $C_6H_5CH:CHCH(CH_3)CH(CO_2CH_3)_2$. Dickes, strohgelbes, im Kältegemisch nicht erstarrendes Öl, Kp_{30}. 210°. Ist leicht verseifbar. *β-Methyl-γ-benzaläthylmalonsäure*, $C_{13}H_{14}O_4$, Büschel sehr kleiner Nadeln (aus Lg. + Ä.), F. 120 bis 121°, beginnt bei 130° sich zu zers., sll. in h. W. und k. Lg., wl. in sd. Lg. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Benzoesäure und Methylcarboxybernsteinsäure. Das K-Salz konnte man nicht krystallisiert erhalten, wohl aber das saure Na-Salz, $C_{13}H_{13}O_4Na$ (weiße, perlmutterglänzende Platten, wl. in k. W.). Erhitzt man die S. auf 160°, bis keine CO_2 mehr entweicht, so erhält man *β-Methyl-γ-benzalbuttersäure*, $C_6H_5:CHCH(CH_3)CH_2CO_2H$. Harte, kompakte Nadeln (aus schnell durch

eine Kältemischung gekühlter Lg.-Lsg.), F. 51—52°, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Die bei Einw. von Benzalchlorid auf den Ester entstehenden Prodd. konnten nicht in reinem Zustande gefaßt werden, doch ergibt sich aus dem Verlauf der Oxydation mit $KMnO_4$, daß auch in diesem Falle 1,4-Addition erfolgt. (Amer. Chem. Journ. **38**. 227—37. Aug. [Febr.] BARNARD Coll. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Eyvind Boedtker, *Über einige Derivate des Menthons.* Äthylmenthon reagiert mit den Organomagnesiumverbb. ebensowenig wie Benzylcampher (vgl. HALLER u. BAUER, C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 677. 971; C. **1906**. I. 1427. 1827). Bringt man dagegen 24,3 g Benzylidenmenthon, Kp_{12}. 189°, in äth. Lsg. mit C_2H_5MgBr (aus 4,8 g Mg und 21,8 g C_2H_5Br) zusammen, so entsteht in lebhafter Rk. *Menthoäthylphenylmethan*, $C_{18}H_{28}O$ (I.). weiße Blättchen aus A., F. 102,5—103,5°, $[\alpha]_D$ in Benzollsg. = —79° 34′, neben einer geringen Menge eines in Nadeln vom F. 83—84° krystallisierenden Körpers. Trägt man in das Gemisch von Äthylmagnesiumbromid und Benzylidenmenthon vor der Zers. durch W. 1 Mol. Benzoylchlorid ein u. verseift das resultierende Reaktionsprod. durch alkoh. Kalilauge, so erhält man neben dem Menthoäthylphenylmethan vom F. 102,5—103,5° ein Stereoisomeres vom F. 89—91°.

Auf analoge Weise erhält man aus Phenylmagnesiumbromid und Benzylidenmenthon auf direktem Wege ein *Menthodiphenylmethan*, $C_{23}H_{28}O$ (II.), Nadeln aus

I. $C_8H_{16}<\begin{matrix}CH\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$ II. $C_8H_{16}<\begin{matrix}CH\cdot CH(C_6H_5)_2\\ |\\ CO\end{matrix}$

A., F. 139—140°, in Benzollsg. schwach rechtsdrehend, auf dem Wege über das Benzoylderivat 2 Stereoisomere, von denen das eine vom $[\alpha]_D$ in Benzollsg. = —158° 30′ bei 160,5—161,5°, das andere, inaktive, das Hauptprod., bei 136—137° schm. Alkoh. Kalilauge verwandelt den Körper vom F. 139—140° in den inaktiven vom F. 136—137°. — Die Menthomethyl-, propyl-, isobutyl- u. -isoamylphenylmethane konnten bis jetzt nur als Sirupe erhalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 329—31. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

W. Elborne und **C. M. Warren**, *Bemerkung über Pfefferminzöl.* Kühlt man Mitcham-Pfefferminzöl nach den Angaben der britischen Pharmakopoe nur auf 18° F. (—7,8° C.) ab, so erstarrt in vielen Fällen das Öl nicht beim Einbringen eines Mentholkrystalls; ein Festwerden des Öles findet dagegen stets statt, wenn man bis auf 8,6° F. (—13° C) hinuntergeht und unter gelegentlichem Umrühren 15 bis 20 Min. lang bei dieser Temperatur erhält.

Das Eintreten der bekannten Farbenrk. mit Eg. läßt sich dadurch beschleunigen, daß man das Gemisch von Pfefferminzöl u. Eg. im Wasserbade auf 50—60° erwärmt. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 359. 14/9.) HELLE.

P. J. Montagne, *Über intramolekulare Atomverschiebungen.* VII. Mitteilung. *Über den Einfluß von Substituenten in der Phenylgruppe bei der Umwandlung der Benzopinakone in Benzopinakoline.* (Forts. von Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 411; C. **1907**. I. 477.) Es wurde das Verhalten des *s-4,4′-Dichlorbenzopinakons*, $(C_6H_5)\cdot(C_6H_4Cl)C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4Cl)$, beim Erhitzen mit Acetylchlorid studiert. Es zeigte sich, daß die Umlagerung in zweierlei Weise erfolgt, indem sowohl die C_6H_5-Gruppe, wie auch die C_6H_4Cl-Gruppe wandert, und demgemäß sowohl ein Dichlorbenzopinakolin von der Formel $(C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)C\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$, wie auch ein solches von der Zus. $(C_6H_5)(C_6H_4Cl)_2C\cdot CO\cdot C_6H_5$ gebildet wird. Die Rk. verläuft zu ca. 60% in erstgenannter und zu ca. 40% in letztgenannter Richtung.

Als Ausgangsmaterial der Unters. diente *4-Chlorbenzophenon*, $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_5$; die Reduktion dieser Verb. erfolgte durch Erhitzen mit Zn-Staub und Essigsäure. Das resultierende s-4,4'-Dichlorbenzopinakon, weiße Krystalle aus A., schm. bei 168° unter Zers. — Na-Amalgam reduziert in A. suspendiertes 4-Chlorbenzophenon zu *4-Chlorbenzhydrol*, $C_6H_4Cl \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, Krystalle aus PAe., F. 62°; Erhitzen von 4-Chlorbenzophenon mit HJ, rotem P und Essigsäure ergibt *4-Chlordiphenylmethan*, $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, $Kp_{742,5}$. 298°. — Durch Erwärmen von s-4,4'-Dichlorbenzopinakon mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° wurde ein Prod. erhalten, das sich als ein Gemisch der beiden oben genannten Dichlorbenzopinakoline erwies, denn es lieferte beim Erhitzen mit alkoh. Kali p-Chlorbenzoesäure, Benzoesäure, 4-Chlortriphenylmethan u. 4,4'-Dichlortriphenylmethan. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 253—72. August. Deventer. Chem. Lab. der Mittelschule.) HENLE.

P. J. Montagne, *Über intramolekulare Atomverschiebungen.* VIII. Mitteilung. *Darstellung des 2,4,6-Trichlorbenzophenons und des α- und β-Naphthylphenylketons.* Diese Ketone wurden bereitet, um als Ausgangsmaterialien für die Darst. weiterer substituierter Benzopinakone (vgl. vorst. Ref.) zu dienen. — *2,4,6-Trichlorbenzophenon*, $C_6H_2Cl_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$, kann erhalten werden durch Erhitzen von s-Trichlorbenzol mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ oder durch Erhitzen von s-Trichlorbenzoylchlorid mit Benzol und $AlCl_3$; es bildet farblose, trikline Krystalle (aus PAe.) vom F. 103,5°, Kp_{768}. 356°. — *α-* und *β-Naphthylphenylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$, wurden dargestellt durch Erwärmen von Benzoylchlorid mit Naphthalin, CS_2 und $AlCl_3$; die α-Verb. hat F. 75,5°, Kp_{12}. 225°, Kp_{764}. 386°, die β-Verb. F. 82°, Kp_{754}. 398°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 273—84. August. Deventer. Chem. Lab. der Mittelschule.) HENLE.

J. Boeseken, *Notiz über 2,4,2',4'-Tetramethylbenzophenon.* Das aus m-Xylol mit CCl_4 u. $AlCl_3$ zu gewinnende Tetramethylbenzophenon (Rec. trav. chim. Pays-Bas **24**. 1; C. **1905**. I. 1248) ist *2,4,2',4'-Tetramethylbenzophenon*, $C_6H_3(CH_3)_2^{2,4} \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$, denn es ist identisch mit dem bei der trocknen Dest. von m-xylylsaurem Ca sich bildenden Keton. — Die Verb. wird durch Hydroxylamin oder Phenylhydrazin nicht angegriffen u. ergibt beim Kochen mit Zn-Staub in schwach alkal., alkoh. Lsg. lediglich m-Xylylsäure. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 285—88. August.) HENLE.

James Colquhoun Irvine und **John Weir**, *Die Anwendung der Baeyerschen Reduktionsmethode auf Benzoin und seine Derivate.* (Forts. von S. 65.) Auch Benzoin und seine Derivate liefern bei der Zinkstaubdest. *Desoxybenzoin* und *Stilben*; allgemein erscheint Desoxybenzoin als erstes Reduktionsprod., dessen Überführung in Stilben nur durch Annahme der Enolform des Ketons verständlich wird, wenngleich es nicht möglich war, durch andere Rkk. die Existenz der Enolform nachzuweisen. Folgende Reduktionen wurden immer bei der niedrigsten möglichen Temperatur ausgeführt: Im CO_2-Strom liefern: *Benzoin* Desoxybenzoin, *Benzoinmethyläther* Desoxybenzoin und Stilben, *Desoxybenzoin* Desoxybenzoin und Stilben, *Hydrobenzoin*, *Hydrobenzoinmethyläther*, *Hydrobenzoindimethyläther* Stilben; *Benzil* bleibt unverändert; im H-Strom: *Benzoin*, *Desoxybenzoin*, *Benzoinmethyläther*, *Benzil* Stilben.

Bei der Reduktion des Benzoins zu Stilben werden kleine Mengen Dibenzyl, Di- und Tetrahydrophenanthren beobachtet. Verss., den Zinkstaub durch andere Metalle zu ersetzen, ergeben, daß Eisen zu schwach, Magnesium und Aluminium aber zu energisch wirken.

Hydrobenzoin wird durch Reduktion von Benzoin mit Natriumamalgam in

feuchtem Ä. unter Einleiten von CO_2 dargestellt. — *Hydrobenzoinmonomethyläther*, $C_{15}H_{16}O_2$, analog dargestellt, bildet Prismen aus A. + PAc., F. 100—102°. — Zur Darst. von *Hydrobenzoindimethyläther*, $C_{16}H_{18}O_2$, löst man 1 Mol. Hydrobenzoin in 4 Mol. CH_3J + wenig Aceton, fügt allmählich 2 Mol. trockenes Ag_2O hinzu und erwärmt 10 Stdn. auf dem Wasserbad; große Prismen aus Ä., F. 140—142°.

Benzoinmethyläther wird am besten mittels Jodmethyl und Ag_2O unter Verwendung einer genügenden Menge Aceton als Lösungsmittel dargestellt. Arbeitet man mit Methylalkohol u. gasförmigem HCl, so entstehen gelegentlich 2 Nebenprodd., deren Bildungsweisen noch aufzuklären sind; sie scheiden sich aus dem Methylalkohol ab und werden durch Krystallisation aus Bzl. getrennt. Zunächst erhält man unregelmäßige Tafeln, F. 285°, und aus der Mutterlauge Krystalle vom F. 185°. Erstere Verb. hat die Zus. $C_{30}H_{28}O_4$, ist swl. in allen gewöhnlichen Mitteln u. sehr beständig; bei langem Kochen mit wss. $KMnO_4$ entstehen Benzil, Benzoesäure und eine Säure vom F. 170°; diese Verb. entsteht nur, wenn das verwendete Benzoin nicht völlig rein war, und noch Stickstoff von seiner Darst. enthält; ferner entsteht sie aus reinem Benzoinmethyläther und hat daher wahrscheinlich die Konstitution I. Die andere Verb. hat die Zus. $C_{29}H_{24}O_3$, Krystalle aus Ä., F. 185°; sie wird beim Kochen mit 20%ig. HCl in Benzoin, Benzoinmethyläther und Benzil gespalten u. durch alkal. $KMnO_4$ zu Benzil, Benzoesäure und einer Säure vom F. 185—186° (α-Phenylzimtsäure?) oxydiert; zu ihrer B. ist Benzoin erforderlich; sie ist wahrscheinlich ein Kondensationsprod. aus Benzoin und seines Methyläthers der Konstitution II.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C(OCH_3)\cdot C(OH)\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C(OH)\text{—}C(OCH_3)\cdot C_6H_5 \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot C(OCH_3)\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CO\ CO\text{—}C_6H_5 \end{array}$$

Bei der Einw. von Ag_2O auf α-Bromstilben in feuchtem A. bei 60° wird eine Verb. $C_{14}H_{12}O$, Nadeln aus CCl_4, F. 115—120° erhalten, die aber kaum Oxystilben, die Enolform des Desoxybenzoins, sein dürfte; Alkali reagiert in 10%ig. wss. Lsg. bei 200° nicht mit Bromstilben. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1384—93. August. St. Andrews Univ. St. Salvator u. Leonard College. Chem. Research Lab.) FRANZ.

R. Combes, *Über ein Verfahren zur Darstellung und Reinigung von Oxyanthrachinon- und Oxynaphthochinonderivaten im allgemeinen und von Juglon und Emodin im besonderen.* (Vgl. BRISSEMORET und COMBES, C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 838; Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 53; C. **1906**. I. 138; **1907**. I. 994.) I. Juglon. Erste Darstellungsmethode aus frischen Nüssen: Die Nüsse müssen vorsichtig unter möglichster Verhütung einer Verletzung des Pericarps geerntet werden. Man löst die Schale erst im Augenblick der Extraktion ab und trägt sie sofort in Ä. ein, wobei sich letzterer stark gelb färbt. Nach beendigter Extraktion destilliert man den Ä. ab, nimmt den Rückstand sofort in Bzl. auf, wobei zahlreiche Verunreinigungen, unter diesen der größte Teil des Chlorophylls, ungel. bleiben, destilliert des Bzl. wieder ab und erschöpft den Rückstand mit einem Gemisch aus 100 g Nickelacetat, 10 g $CaCO_3$ und 1000 ccm W., wodurch das Juglon in Form seiner Ni-Verb. mit violettroter Farbe gel. wird. Diese wss. Juglonlsgg. versetzt man mit 10%ig. Essigsäure, bis die Farbe der Fl. in Grün übergegangen ist, schüttelt das in Freiheit gesetzte Juglon mit Ä. oder Chlf. aus, entfernt das Lösungsmittel durch Dest. und krystallisiert das Juglon aus Bzl. um. — Zweites Darstellungsverf. aus nicht frischen Nüssen: Das Juglon ist mehr oder weniger vollständig in Hydrojuglon übergegangen. Man zerkleinert die Schalen grob, erschöpft sie mit Ä., entfernt letzteren durch Dest., nimmt den Rückstand in Bzl. auf, destilliert das Lösungsmittel ab, löst den Rückstand wiederum in Ä. und behandelt die äth. Lsg.

so lange mit einem Gemisch aus 10 g Kaliumchromat, 13 g Schwefelsäuremonohydrat und 500 ccm W., bis die grüne Färbung einer rotgelben Platz gemacht hat, d. h. bis alles Hydrojuglon in Juglon übergegangen ist. Man dekantiert nunmehr die äth. Fl., schüttelt dieselbe mehrfach mit dest. W. aus, bis letzteres völlig farblos bleibt, d. h. bis jede Spur von Chromsalz entfernt ist, wäscht dann noch einige Male mit dest. W. nach, entfernt den Ä. durch Dest., erschöpft den Rückstand mit der erwähnten Nickelacetatflüssigkeit und verfährt weiter wie oben angegeben.

II. Emodin. Im Mai gesammelte, pulverisierte Faulbaumrinde erschöpft man so lange mit verd. Natronlauge, bis letztere sich nicht mehr lebhaft rot färbt, säuert die alkal. Auszüge mit HCl an, behandelt den Nd. mit dem bereits oben erwähnten Nickelacetatgemisch, bis sich letzteres nicht mehr rot färbt, läßt die vereinigten Auszüge einige Tage stehen, filtriert die Fl. und säuert das Filtrat mit HCl an. Das in Freiheit gesetzte Emodin krystallisiert langsam, im Laufe von 6—8 Tagen, in schönen, roten Nadeln aus; man wäscht letztere sorgfältig zunächst mit 10%ig. HCl und dann mit dest. W. Da das Emodin in W. zl. ist, dampft man die NaCl- und $NiCl_2$-haltigen Mutterlaugen u. Waschwässer auf dem Wasserbade in Ggw. von etwas $CaCO_3$ ein, erschöpft den Rückstand mit 10%ig. Nickelacetatlsg., konz. die Auszüge auf dem Wasserbade. filtriert und säuert das Filtrat mit HCl an.

Diese Verff., welche völlig reine und haltbare Präparate liefern, können in gleicher Weise zur Extraktion der Oxynaphtho- u. Oxymethylanthrachinone im allgemeinen dienen. Mit einigen Abänderungen lassen sie sich auch zur Extraktion der Oxybenzochinone verwenden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 800—16. 20/7.)

DÜSTERBEHN.

T. Klobb, *Über zwei neue Glucoside, das Linarin und das Pectolinarin.* (Vgl. KLOBB und FANDRE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1210; C. 1907. I. 574.) Das *Linarin* ist ein Glucosid, welches durch 10%ig. HCl erst bei 100—110°, durch konz. HCl aber bereits in der Kälte gespalten wird, während das zweite, ebenfalls zuerst von SCHLAGDENHAUFFEN isolierte Glucosid, das *Pectolinarin*, bereits durch schwache SS. hydrolysiert wird. Die beiden Glucoside stehen in enger Beziehung zueinander; das Pectolinarin unterscheidet sich vom Linarin durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. W. Bei der Hydrolyse liefern beide Glucoside einen reduzierenden Zucker und ein Gemisch von krystallinischem Linar- u. Anhydrolinarphenol. Unter dem Einfluß von Alkalien geht sowohl das Pectolinarin, wie das Linarin in eine β-Modifikation über, die bei der Hydrolyse ausschließlich Linarphenol, bezw. Anhydrolinarphenol liefert.

Linarin, $[\alpha]_D^{16} = -61^0 8'$ (in 1,2%ig., verd.-salzsaurer Lsg.) — Das Pectolinarin wird dem Glucosidgemisch, welches durch Extraktion der Pflanze mittels 95%ig. A. erhalten wird, durch 50%ig. A. in reiner Form entzogen. Amorpher, blaßgelber Körper, F. 188—190° (MAQUENNEscher Block), fast unl. in k. W., l. in sd. W. u. A.; die gesättigten Lsgg. gelatinieren beim Erkalten. Das Pectolinarin ist wie das Linarin in konz. HCl und in Kalilauge ll. Durch längeres Kochen mit W. geht das Pectolinarin in krystallinisches Linarin über.

Zur Darst. des *Linarphenols*, $C_{19}H_{14}O_7$, löst man 1 g Pectolinarin in 15 ccm n. KOH, läßt die Lsg. 24 Stdn. stehen, verd. sie auf 200 ccm, neutralisiert sie genau, setzt weitere 20 ccm HCl hinzu u. erhitzt 2 Stdn. auf 85—90°. Citronengelbe Krystalle aus Eg., F. 245°, l. in Natronlauge, bilden mit Essigsäureanhydrid ein Acetat von der Zus. $C_{19}H_{10}O_7(C_2H_3O)_4$ oder $C_{19}H_{11}O_7(C_2H_3O)_3$. Die Lsg. in Natronlauge scheidet beim Stehen an der Luft einen dunkelgrünen, flockigen Nd. ab. — Zur Darst. des *Anhydrolinarphenols*, $C_{19}H_{12}O_6$, verwandelt man das Linarin in der beim Pectolinarin angegebenen Weise in die β-Modifikation und hydrolysiert dieselbe bei 100° durch 2—3-stdg. Erhitzen am Rückflußkühler. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 267—268°, l.

in Natronlauge mit goldgelber Farbe ohne Abscheidung von grünen Flocken, bilden mit Essigsäureanhydrid ein Acetat von der Zus. $C_{19}H_9O_6(C_2H_3O)_3$.

Um die Hydrolyse des d-Linarins zum Ausdruck zu bringen, müßte dessen Formel, welche von KLOBB u. FANDRE auf Grund von Analysen u. kryoskopischen Beststt. neuerdings zu $C_{14}H_{14}O_7$ ermittelt worden ist, in $C_{50}H_{50}O_{25}$ abgeändert werden: Unter der Annahme, daß der gebildete Zucker eine Hexose ist, würde die Hydrolyse des α-Linarins in folgendem Sinne:

$$C_{50}H_{50}O_{25} = C_{19}H_{14}O_7 + C_{19}H_{12}O_6 + 2C_6H_{12}O_6$$

verlaufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 331—34. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

M. Tswett, *Über die Spektrophotometrie der Chlorophylline und die Energetik des Chlorophylls.* Vf. teilt die Grenzlage der Hauptabsorptionsbänder der Chlorophylline mit, ferner photometrische Beststt. in den Chlorophyllinenspektren. Über die Photosynthese finden sich Angaben und über das quantitative Verhältnis der Chlorophylline im Chlorophyll. Wegen Einzelheiten ist das Original einzusehen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 388—97. 28/8. [22/7.].) BRAHM.

T. Wood Clarke u. W. H. Hurtley, *Über Sulfhämoglobin.* Vff. waren nicht imstande, Sulfhämoglobin in krystallisiertem Zustande zu gewinnen. Sulfhämoglobin ist kein Gemenge von Zersetzungsprodd. des Oxyhämoglobins. Durch Einw. von CO auf Sulfhämoglobin oder von SH_2 auf Kohlenoxydhämoglobin entsteht eine neue Verb. von Kohlenoxydsulfhämoglobin. Der B. des Sulfhämoglobins geht eine Reduktion des Oxyhämoglobins zu Hämoglobin voraus. Starke Reduktionsmittel beschleunigen die B. des Sulfhämoglobins aus dem Oxyhämoglobin neben Spuren von H_2S. Selenhämoglobin, dem Sulfhämoglobin sehr ähnlich, ist auch darstellbar. (Journ. of Physiol. **36**. 62—67. 27/8. St. Bartholomews Hospital. Patholog.-chem. Lab.) BRAHM.

M. Padoa und U. Ponti, *Über die Reduktion des Furankernes.* (Gaz. chim. ital. **37**. II. 105—11. — C. **1907**. I. 570.) ROTH-Cöthen.

Martin Onslow Forster und Hans Eduard Fierz, *Aromatische Azoimide.* II. *o- und m-Oxyphenylazoimid.* (Forts. von S. 247.) *o-Oxyphenylazoimid*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N_3$, erhält man beim Diazotieren von 40 g o-Aminophenolchlorhydrat in 300 ccm W. und 100 ccm konz. HCl mit 20 g $NaNO_2$ in 100 ccm W.; zur eisgekühlten Diazolsg. fügt man 25 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm W. und gießt die Mischung sofort in 1500 ccm eiskaltes W., in dem 500 g krystallisierte Soda zum Teil gel. ist; man läßt 12 Stdn. bei 0° unter Umrühren stehen, filtriert, säuert mit 100 ccm Eg. an und zieht dreimal mit 300 ccm Ä. aus. Die äth. Lsg. wird 15—25 mal bis zur Entfärbung mit 8%ig. Sodalsg. geschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet u. mit 60 ccm 40%ig. wss. NaOH geschüttelt, wobei sich die Na-Verb. schön krystallisiert abscheidet. Aus der konz. Lsg. desselben scheidet sich auf Zusatz einer zur völligen Zers. nicht ganz ausreichenden Menge S. das *o-Oxyphenylazoimid* in farblosen Nadeln der Zus. $2C_6H_5ON_3 + H_2O$ ab; die Verb. färbt sich bei 120—130° dunkel und explodiert bei 140—145°, wl. in w. W., ll. in A., Essigester, Aceton, unl. in Chlf., Petroleum, Ä., Bzl.; Nitromethan ist ein zum Umkrystallisieren sehr geeignetes Mittel; riecht wie o-Nitrophenol und schmeckt sehr süß und brennend; konz. H_2SO_4 bewirkt Verpuffung; ammoniakalische Silberlsg. wird beim Erwärmen reduziert; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. blau, das schnell in Rot übergeht, schließlich bildet sich ein schwarzer Nd.; salpetrige Dämpfe erzeugen eine *Nitroverb.*, gelbe Nadeln aus PAe., F. ca. 45°, die nicht näher untersucht wurde.

Benzoylderivat, $C_{13}H_9O_2N_3$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, glänzende Platten aus PAe., F. 45°, l. in organischen Mitteln, unl. in W. — *p-Nitrobenzoylderivat*, $C_{13}H_8O_4N_4$, gelbliche Prismen aus A., F. 101°, l. in Aceton, Essigester, swl. in Bzl., unl. in PAe. — *p-Toluolsulfosäurederivat*, $C_{13}H_{11}O_3N_3S$, aus der Na-Verb. und p-Toluolsulfochlorid oder aus dem p-Toluolsulfoderivat des *o-Nitrophenols* (BAMBERGER, RISING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 228; C. **1901**. I. 623), indem 50 g desselben in 300 ccm Eg. + 60 ccm konz. HCl suspendiert werden und mit 50 g Zinnfolie unter 40° reduziert werden; man fügt noch HCl hinzu, rührt 1—2 Stdn. um, filtriert und gießt das Filtrat in 2 l W., in dem 150 g Natriumacetat gelöst sind. Die gefällte Base, Krystalle aus A., F. 100—101°, wird in Eg. + HCl diazotiert und darauf mit der nötigen Menge Brom, in HBr gel., behandelt; das ölige Perbromid geht in das Azoimid über. — Die oben erwähnte *Na-Verb.* wird zur Reinigung in möglichst wenig h. A. gel. und zur filtrierten Lsg. die vierfache Menge Chlf. gegeben, wobei weiße Nadeln der Zus. $C_6H_4ON_3Na + C_2H_6O$ gewonnen werden. Zum Unterschied von der p-Verb. tritt beim Erwärmen der Lsg. keine Blaufärbung auf, wie auch beim Erwärmen mit einem großen Überschuß an Alkali keine Stickstoffwasserstoffsäure abgespalten wird. Die Na-Verb. explodiert beim Erhitzen; sie ist gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid indifferent. — Die *K-Verb.* bildet sll. Nadeln. — *Pb-Verb.*, farbloser Nd. — *Ag-Verb.*, sehr unbeständiger, gelblicher Nd.

Zur Darst. des *m-Oxyphenylazoimids* ist ein sehr großer Überschuß von Hydroxylamin anzuwenden; $C_6H_5ON_3$ bildet farblose Nadeln aus PAe., F. 36,5°, sll. in allen organischen Mitteln außer PAe.; riecht wie β-Naphthol, schmeckt süß; färbt sich am Licht schnell braun; wird durch H_2SO_4 zers.; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. auch beim Kochen nicht; $FeCl_3$ erzeugt eine beständige Violettfärbung; die Alkaliverbb. sind in wss. Lsg. beim Kochen beständig; die Pb-Verb. ist ein farbloser Nd. — *Benzoylverbindung* $C_{13}H_9O_2N_3$, gelbe Nadeln aus PAe., F. 50°, ll. in A., Aceton, w. PAe.; wird am Licht dunkelgelb; konz. H_2SO_4 zers. es lebhaft. — *p-Nitrobenzoylverb.*, $C_{13}H_8O_4N_4$, gelbe Würfel aus Bzl., F. 136°, wl. in Aceton, Bzl., swl. in sd. A.; wird durch H_2SO_4 zers.

p-Nitrobenzoylderivat des p-Oxyphenylazoimids, $C_{13}H_8O_4N_4$, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 169—170°, swl. in h. A. oder Bzl.; wird durch H_2SO_4 zers. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1350—59. August. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

A. P. N. Franchimont, W. Van Rijn u. H. Friedmann, *Über einige Piperidide.* Es wurden verschiedene neue Piperidide dargestellt und deren Verhalten gegenüber konz. HNO_3 untersucht. — Beim Erhitzen von 2 Mol. Piperidin mit 1 Mol. Malonester entsteht *Malonsäurepiperidid*, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$, Krystalle aus PAe., F. 57°. — Succinylchlorid reagiert mit Piperidin in wss. oder äth. Lsg. unter B. von *Bernsteinsäurepiperidid*, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$, Krystalle aus PAe. vom F. 70°, die sich in konz. HNO_3 auflösen unter B. von Nitropiperidin. — Mit o-Nitrobenzoylchlorid liefert Piperidin *o-Nitrobenzoesäurepiperidid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$, blaßgelbe, tafelförmige Krystalle aus A., F. 56°, D^{15}. 1,345, ll. in A., Ä., unl. in W.; diese Verb. bleibt beim Auflösen in konz. HNO_3 unangegriffen. — *p-Nitrobenzoesäurepiperidid*, $C_{12}H_{14}O_3N_2$, aus Piperidin und p-Nitrobenzoylchlorid, krystallisiert aus h. A. in schwach gelblichen Prismen vom F. 120,5°, zeigt D^{15}. 1,31, ist ll. in h. A., zl. in Ä., unl. in W. und löst sich in konz. HNO_3 gleichfalls unverändert auf; ebenso verhält sich *m-Nitrobenzoesäurepiperidid*, F. 83°. — Durch Behandeln von Piperidin in Benzollsg. mit 2,4-Dinitrobenzoylchlorid erhält man *2,4-Dinitrobenzoesäurepiperidid*, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$, schwach gelb gefärbte Nadeln aus A., F. 159°; 3,5-Dinitrobenzoylchlorid ergibt analog *3,5-Dinitro-*

benzoesäurepiperidid, $C_{12}H_{18}O_5N_3$, Platten aus A., F. 147°. Diese beiden Dinitropiperidide werden ebenfalls durch konz. HNO_3 bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 228—39. August.) HENLE.

A. P. N. Franchimont u. H. Friedmann, *Die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Trimethylenurein und auf Hydrouracil.* Trägt man das durch Erhitzen von Trimethylendiamin mit Methylcarbonat zu gewinnende *Trimethylenurein* (I.), F. 262°, in konz. HNO_3 ein, so löst es sich auf zu *Dinitrotrimethylenurein* (II.), weiße Nadeln aus A., die durch Kochen mit W. zers. werden unter B. von CO_2 u. *Trimethylendinitramin*, $NO_2 \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot NH \cdot NO_2$. — *Hydrouracil* (III.) löst sich in konz. HNO_3 zu *Nitrohydrouracil* (IV.), farblose Krystalle aus Essigester,

I.	II.	III.	IV.
$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$	$CO \cdot CH_2 \cdot CH_2$	$CO \cdot CH_2 \cdot CH_2$
$NH \cdot CO — NH$	$NO_2 \cdot N — CO — N \cdot NO_2$	$NH \cdot CO \cdot NH$	$NH \cdot CO \cdot N \cdot NO_2$

Zersetzungspunkt 155—158°, wl. in Ä., Bzl., l. in sd. Essigester. Beim Kochen mit W. zerfällt diese Verb. in CO_2 und *β-Nitraminopropionsäureamid*, $NO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, farblose Krystalle aus h. A., F. 122°, sll. in W. Verseifung dieses Amids ergibt *β-Nitraminopropionsäure*, $NO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Nadeln aus Ä., F. 73°, ll. in Ä. — Ba-Salz, $Ba \cdot C_3H_4O_4N_2 + H_2O$, Krystalle aus sd. W., wl. in W., unl. in A. — Ag-Salz, $Ag_2C_3H_4O_4N_2$, Nadeln aus sd. W. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 218—22. August.) HENLE.

Treat B. Johnson u. F. W. Heyl, *Untersuchungen über Pyrimidine: Die Einwirkung von Methyljodid auf 2-Anilino-6-oxypyrimidin und die Synthese von 2-Anilinopyrimidin.* 21. Mitteilung. Vff. haben früher (S. 449) gezeigt, daß Methyl- u. Äthyljodid bei Ggw. von Alkali auf 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin unter B. des betreffenden 1-Alkyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidins einwirken. Die B. isomerer O-Derivate oder von 3-Alkylpyrimidinen wurde nicht beobachtet. Es wurde nun das Verhalten von *2-Anilino-6-oxypyrimidin* (JOHNSON u. JOHNS, Amer. Chem. Journ. **37**. 628; C. **1906**. I. 1889) gegen Methyljodid geprüft. Theoretisch können 4 isomere Monomethylderivate entstehen, u. zwar 2-Anilino-6-methoxypyrimidin, 1-Methyl-2-anilino-6-oxypyrimidin, 2-Anilino-3-methyl-6-oxypyrimidin u. 2-Methylanilino-6-oxypyrimidin. In Wirklichkeit werden *2-Anilino-6-methoxypyrimidin* (I.) u. *1-Methyl-2-anilino-6-oxypyrimidin* (II.) gebildet. Die Struktur von I. ergibt sich daraus, daß dasselbe Methoxyderivat auch aus 2-Anilino-6-chlorpyrimidin durch Erwärmen mit Natriummethylat erhalten werden konnte. In quantitativer Ausbeute entsteht es auch, wenn CH_3J bei gewöhnlicher Temperatur auf das Ag-Salz des 2-Anilino-6-oxypyrimidins einwirkt. Ein mit dem zweiten Isomeren identisches Prod. wird erhalten, wenn 1-Methyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin mit Anilin auf 150° erhitzt wird. — *2-Methylanilino-6-oxypyrimidin* (III.) wurde aus 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin durch Erhitzen mit Methylanilin dargestellt.

I.	II.	III.
$N = COCH_3$	$CH_3N — CO$	$HN — CO$
$C_6H_5NH \cdot C \quad CH$	$C_6H_5NH \cdot C \quad CH$	$C_6H_5N(CH_3) \cdot C \quad CH$
$N — CH$	$N — CH$	$N — CH$

2-Anilino-6-oxypyrimidin reagiert glatt mit $POCl_3$ unter B. von *2-Anilino-6-chlorpyrimidin*, das bei der Reduktion mit W. und Zinkstaub *2-Anilinopyrimidin* (IV.) gibt. Alle Verss., 2-Anilinopyrimidin und 2-Anilino-6-oxypyrimidin in 2-Oxypyrimidin, bezw. Uracil überzuführen, verliefen negativ. 2-Anilinopyrimidin wird beim Erhitzen mit HCl auf 168° vollkommen zers., während 2-Anilino-6-oxypyri-

midin bei dieser Behandlung und auch beim Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 auf 230° unverändert bleibt. Gegen CS_2 sind diese Verbb. gleichfalls sehr beständig, da auch beim Erhitzen auf 230° die Anilinogruppe nicht durch S. ersetzt werden kann.

Vff. haben sodann das Verhalten von *2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin* (JOHNSON u. MC COLLUM, Journ. of Biol. Chem. 1. 437; C. **1906**. II. 889) gegen Anilin und Ammoniak geprüft. Beim Erhitzen mit Anilin auf 100° bleibt die Verb. im Gegensatz zum 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin u. zum 2-Äthylmercapto-5-brom-6-oxypyrimidin unverändert. Erst bei 200° findet ein Ersatz der Mercaptogruppe durch die Anilinogruppe statt. NH_3 wirkt auch bei 230° nicht ein. Durch $POCl_3$ wird 2-Anilino-5-äthoxy-6-oxypyrimidin in das entsprechende 6-Chlorpyrimidin übergeführt, aus dem dann durch Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 180—188° *2-Anilino-5-äthoxy-6-aminopyrimidin* erhalten werden kann. — *2-Anilino-5-äthoxypyrimidin* entsteht bei der Reduktion des 6-Chlorpyrimidins mit Zinkstaub.

Experimentelles. *2-Anilino-6-methoxypyrimidin*, $C_{11}H_{11}ON_3$ (I.). Prismen (aus 95%ig. A.), F. 119°. Geht beim Digerieren mit 20%ig. HCl in 2-Anilino-6-oxypyrimidin über. — *1-Methyl-2-anilino-6-oxypyrimidin*, $C_{11}H_{11}ON_3 \cdot H_2O$ (II.), schlanke Prismen (aus h. W.), F. 149—150°. — *2-Methylanilino-6-oxypyrimidin*, $C_{11}H_{11}ON_3$. Große prismatische Krystalle (aus A.), F. 187°, l. in h. Bzl., h. A. — *2-Anilino-6-chlorpyrimidin*, $C_{10}H_8N_3Cl$, Platten (aus A.), F. 134°. — *2-Anilinopyrimidin*, $C_{10}H_9N_3$ (IV.), prismatische Krystalle (aus 95%ig. A.), F. 116°, wl. in h., unl. in k. W. Hydrochlorid, $C_{10}H_9N_3 \cdot HCl$, zers. sich beim Erhitzen auf mehr als 125°, ohne bestimmt schmelzen, sll. in W. und A. Saures Sulfat, $C_{10}H_9N_3 \cdot H_2SO_4$, längliche Prismen (aus 20%ig. H_2SO_4), F. 140—142°, diissoziert beim Erwärmen in wss. Lsg. Pt-Doppelsalz, $(C_{10}H_9N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbe Rosetten, F. 218—221° unter Zers., zers. sich langsam in sd. W. — *Hydrochlorid des 2-Äthylmercapto-5,6-diäthoxypyrimidins*, $C_{10}H_{13}O_2N_2S \cdot HCl$ (V.) entsteht bei Einw. der berechneten Menge

$NaOC_2H_5$ auf 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin als Öl, aus dessen äth. Lsg. sich das Salz beim Sättigen mit trockenem HCl ausscheidet. Prismatische Krystalle, F. 129—131°, ist hygroskopisch. — *2-Anilino-5-äthoxy-6-oxypyrimidin*, $C_{12}H_{13}O_2N_3$ (VI.), aus der 2-Äthylmercaptoverb. u. Anilin, Platten (aus A.), F. 231 bis 232°. — *2-Anilino-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin*, $C_{12}H_{12}ON_3Cl$, gedrungene Prismen (aus A.), F. 111—112°, sll. in organischen Lösungsmitteln. — *2-Anilino-5-äthoxypyrimidin*, $C_{12}H_{13}ON_3$, gedrungene Prismen (aus 95%ig. A.), F. 130—131°, wl. in W., löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *2-Anilino-5-äthoxy-6-aminopyrimidin*, $C_{12}H_{14}ON_4$, Prismen (aus 95%ig. A.), F. 133—134°. (Amer. Chem. Journ. **38**. 237—49. August. [15/6.] New-Haven. Conn. SCHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

Frederic Herbert Lees, *Untersuchungen über Morphin.* Teil III. (Kurzes Ref. über einen Teil der Arbeit nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1907**. I. 352.) *Chloromorphid* und *Bromomorphid* liefern bei der Methylierung *Chlorokodid* und *Bromokodid.* Bei der Hydrolyse des Chloromorphids entsteht neben dem *β-Isomorphin* ein bisher noch nicht beschriebenes Isomeres des Morphins, dessen Chlorhydrat von SCHRYVER u. LEES erhalten worden war. Diese neue Base geht bei der Methylierung in das sogenannte *Pseudokodein* über. Schon KNORR u. HÖRLEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4409; C. **1907**. I. 353) haben auf die unglückliche Wahl dieses Namens für einen Körper hingewiesen, der nicht der Methyläther des Pseudomorphins ist. Da nun auch noch das Morphinanalogon des Pseudokodeins

aufgefunden ist, das eigentlich Pseudomorphin genannt werden müßte, so wird vorgeschlagen, dem bisher Pseudomorphin genannten Körper diese Bezeichnung zu lassen und die neue Base aus Chloromorphid *Neoisomorphin* u. ihren Methyläther, das bisherige Pseudokodein, *Neoisokodein* zu nennen. Die bei der Hydrolyse des *Bromokodeids* mit W. früher erhaltene A-Base ist als ein molekulares Gemenge von *Isokodein* u. *β-Isokodein* erkannt worden, während die B-Base bereits als Isokodein beschrieben war. Die B. der beiden Basen bei der Hydrolyse des Bromokodeids haben KNORR u. HÖRLEIN (S. 159) nicht beachtet, als sie aus den Resultaten der Oxydation des scheinbar einheitlichen Isokodeins von SCHRYVER u. LEES wichtige Schlüsse über die Isomerie von Kodein, Isokodein und Neoisokodein zogen.

Die Beziehungen zwischen den Halogenderivaten des Morphins und Kodeins und den daraus durch Hydrolyse darstellbaren Basen lassen sich durch folgende Schemata darstellen:

β-Isomorphin	←	Chloromorphid	→	Neoisomorphin
↓		↓		↓
β-Isokodein	←	Chlorokodid	→	Neoisokodein

(aus Chlorokodid noch nicht isoliert)

β-Isomorphin	←	Bromomorphid	→	Isomorphin
↓		↓		↓
β-Isokodein	←	Bromokodid	→	Isokodein.

LEES und TUTIN haben früher diese Basen als optische Isomere des Morphins und Kodeins gedeutet, da bei der Hydrolyse des Rohprod. der Rk. zwischen Kodein und Phosphortribromid neben Isokodein und β-Isokodein auch Kodein gefunden wurde. Diese Auffassung ist nicht zutreffend, da das Kodein höchst wahrscheinlich von einem Kodeinester der phosphorigen Säure stammt.

Experimentelles. *Chlorokodid* entsteht bei der Methylierung von Chloromorphid mit Natriumalkoholat und Dimethylsulfat in alkoh. Lsg. oder durch Einw. von PCl_3 auf Kodein; Blättchen aus A., F. 152—153°, $[\alpha]_D = -380{,}4°$ (0,3095 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.). — *Bromokodid*, aus Bromomorphid bei der Methylierung, prismatische Krystalle aus A., F. 161—162°, $[\alpha]_D = +48{,}6°$ (0,489 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.). — Zur Hydrolyse des Chloromorphids werden 39 g in zwei gleichen Teilen in je 150 ccm W. suspendiert, die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt und langsam mit so viel Essigsäure versetzt, bis alles gel. ist, und 3 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht; dann engt man nach wiederholtem Zusatz von A. auf dem Wasserbade ein. Nach einiger Zeit krystallisiert *β-Isomorphinchlorhydrat* aus der alkoh. Lsg.; aus der weiter eingeengten Mutterlauge krystallisiert nach langem Stehen im Exsiccator das *Chlorhydrat des Neoisomorphins*, Krystalle, ll. in W., $[\alpha]_D = -79{,}1°$ (0,4600 g in 25 ccm der wss. Lsg.), aus dessen wss. Lsg.) verd. NH_3 die freie Base fällt. — *Neoisomorphin*, $C_{17}H_{19}O_3N$, bildet prismatische Nadeln mit 1 Mol. Krystallalkohol aus der eingeengten Lsg. in viel h. A., F. 278°, swl. in allen organischen Fll. — *Jodmethylat*, $C_{18}H_{22}O_3NJ$, aus der Base und CH_3J beim Erwärmen in A., glänzende Krystalle, F. 297°, $[\alpha]_D = -54{,}5°$ (0,39 g in 25 ccm der wss. Lsg.). — Bei der Methylierung des Neoisomorphins mit Natriumäthylat und Methylsulfat in A. entsteht *Neoisokodein*, $C_{18}H_{21}O_3N$, farblose Prismen aus Essigester, F. 181—182°, $[\alpha]_D = -96{,}6°$ (0,3530 g in 10 ccm der alkoh. Lsg.). — *β-Isokodein*, $C_{18}H_{21}O_3N$, aus β-Isomorphin, ist ein nicht krystallisierender Sirup; sein *Jodmethylat*, $C_{19}H_{24}O_3NJ$, bildet tafelförmige Prismen aus W., F. 215 bis 216°, $[\alpha]_D = -145{,}5°$ (0,1503 g in 25 ccm der wss. Lösung). — *Isokodein*, $C_{18}H_{21}O_3N$, aus Isomorphin, tafelförmige Prismen aus Essigester, F. 171—172°, $[\alpha]_D = -150{,}6°$ (0,469 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.).

Die bei der Hydrolyse des *Bromkodids* erhaltene A-Base, prismatische Nadeln aus Essigester, F. 147—147,5°, $[\alpha]_D = -209°$ (0,4712 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.) ist ein durch Krystallisation nicht zu zerlegendes Gemisch von Isokodein u. β-Isokodein, deren Jodmethylate bei der Einw. von CH_3J auf die A-Base erhalten werden; ferner läßt sich die A-Base beim Zusammengeben gleicher Mengen der Komponenten, in wenig w. Essigester gel., gewinnen.

Anhang. KNORR u. HÖRLEIN haben (S. 921) festgestellt, daß die B-Base von LEES u. TUTIN identisch mit Neoisokodein (Pseudokodein) ist. Der Vergleich der physikalischen Eigenschaften der beiden Verbb. erweist aber sofort die Unrichtigkeit dieser Behauptung. Außerdem haben LEES u. TUTIN bereits bewiesen, daß die B-Base mit Isokodein identisch ist. Schießlich schm. ein Gemisch von Neoisokodein (F. 180—181°) u. der B-Base (F. 171—172°) bei 140—145°. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 200—1. 13/7.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1408—18. August. Kent. Dartford. The Wellcome Chemical Works.) FRANZ.

Physiologische Chemie.

N. H. Cohen, *Lupeol, α- und β-Amyrin aus Bresk.* Um größere Mengen von Alstol zum Zwecke einer Phytosterinunters. darzustellen, verfuhr Vf. nach den Angaben von SACK u. TOLLENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4110; C. **1904**. II. 1655), wobei er feststellte, daß das *Alstol* von SACK ein Gemisch war, in dem sich u. a. Lupeol befand. Das Alstonin und Isoalstonin von SACK hat Vf. im Bresk nicht auffinden können, dagegen größere Mengen von *Lupeol*, *α-* und *β-Amyrin* abgeschieden, die im Bresk als Acetate enthalten sind. Dem Lupeol kommt wahrscheinlich die Formel $C_{31}H_{50}O$ zu. — Der von J. MAREK aus dem Milchsaft von Asclepias syriaca isolierte Körper vom F. 239—240° (Journ. f. prakt. Ch. [2] **68**. 449; C. **1904**. I. 191) ist wahrscheinlich nur β-Amyrinacetat gewesen. Vgl. auch das folgende Ref. — Nach den Beobachtungen des Vfs. darf man sich bei den Unterss. cholesterinartiger Körper nicht damit begnügen, daß beim Umkrystallisieren der F. konstant bleibt, sondern man muß sich durch Verestern und darauffolgendes Verseifen des Stoffes davon überzeugen, daß eine einheitliche Substanz vorliegt. Weiter soll man beim Analysieren unbekannter cholesterinartiger Körper mit Bleichromat, und dabei sehr vorsichtig, verbrennen. (Arch. der Pharm. **245**. 236—45. 7/5. und 26/6. Utrecht. Organ.-chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

N. H. Cohen, *β-Amyrinacetat aus Balata.* Vf. hat experimentell festgestellt, daß das von TSCHIRCH aus Balata isolierte *α-Balalban* (Arch. der Pharm. **243**. 358; C. **1905**. II. 554) identisch mit β-Amyrinacetat ist. (Arch. der Pharm. **245**. 245. 26/6. Utrecht. Organ.-chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Filehne, *Über die Lipoidlöslichkeit des Ricinusöles.* Bei den Verss. über die Löslichkeit von Fetten in Lipoiden benutzte Vf. den Stearinsäureester des Cholesterins. Sowohl Neutralfette als auch die entsprechenden SS. wurden geprüft. Bestimmt wurde der F. des Esters nach Zufügung bestimmter steigender Mengen Öl, ferner der D. u. die v. HÜBLsche Jodzahl in dem Lipoidölmaterial. Vf. konnte feststellen, daß namentlich bei Pseudoricinolsäure aber auch bei Olivenöl u. Ölsäure jodbindende Affinitäten in den Gemischen verschwunden sind. Bei Ricinusölgemischen und bei der Ricinolsäure ist etwa die Hälfte dieser Affinitäten unversehrt. Bei der Lsg. von Fetten in Lipoiden können chemische Veränderungen vorkommen, die sich nur bei den Nahrungsfetten und der nicht abführenden Pseudoricinolsäure finden, während die abführenden Stoffe Ricinusöl und Ricinolsäure derartige Um-

setzung nicht oder wesentlich weniger zeigen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 299—311. August. Breslau. Univ. Pharmakol. Inst.) BRAHM.

Otto Rosenheim u. **Christine Tebb**, *Die Nichtexistenz von Protagon als eine ausgesprochene chemische Verbindung.* Vff. schließen aus ihren Unterss., daß LIEBREICHS, GAMGEE u. BLANKENHORNS und CRAMERS Protagone denselben Körper darstellen, wie das von COUERBE 1834 dargestellte Cérébrote. Eine ähnliche Substanz konnten Vff. durch eine näher beschriebene Acetonextraktion gewinnen. Alle diese Protagone lassen sich in Körpern mit wechselndem P- und N-Gehalt schon durch fraktionierte Krystallisation bei verschiedener Temperatur durch wechselnde Lösungsmittel zerlegen. Letztere zeigen große Verschiedenheiten in ihrer optischen Aktivität und im Gehalt an Galaktose nach der Hydrolyse durch Säuren. Bei der Säurehydrolyse wurden die Basen Sphingosin u. Cholin aufgefunden. Ein Protagon mit etwa 1% P ist keine einheitliche chemische Verb., sondern ein Gemenge von P-freien (Phrenosin) und P-reichen (Sphingomyelin) Substanzen. Die Bezeichnung Protagon hat nur noch historisches Interesse. (Journ. of Physiol. **36**. 1—16. 27/8. London. KINGS College. Physiol. Lab.) BRAHM.

E. Schulze, *Über die Bestandteile der Samen von Pinus Cembra.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Landw. Vers.-Stat. **51**. 189 u. **55**. 267; C. **99**. I. 365 u. **1901**. II. 360) hat Vf. unter Mitwirkung von **O. Hiestand** u. **W. Bissegger** die Samen der *Arve* (Pinus Cembra L.) in 5 Mustern so eingehend als möglich untersucht. Der von Samenschale und Samenhaut befreite Kern enthielt in der Trockensubstanz fast 60% Fett, bei einer Probe nur etwa 50%. Das Fett zeigte eine sehr hohe Jodzahl (155,9), lieferte ein auch nach längerem Stehen größtenteils flüssig bleibendes Gemenge von Fettsäuren u. schloß etwas Phytosterin sowie sehr wenig Lecithin ein. Der entfettete Rückstand bestand fast zur Hälfte aus Proteinstoffen, von denen mindestens 3 vorhanden waren; ein Globulin und 2 in 10%iger NaCl-Lsg. unl. Proteine, von denen eins auch in 0,1—0,2%ig. NaOH unl. war. Das Globulin u. die aus der alkal. Lsg. durch Essigsäure gefällte Proteinsubstanz lieferten sehr viel Arginin. Von organischen Basen, von denen Cholin und Arginin bestimmt nachgewiesen wurden, waren nur sehr geringe Mengen zugegen. An Kohlehydraten war neben Stärkemehl und ansehnlichen Mengen Rohrzucker mindestens noch ein in W. l. Kohlehydrat vorhanden. In den Zellwandungen konnten außer Cellulose ein Galaktan und ein Pentosan nachgewiesen werden. An SS. war Citronensäure u. wahrscheinlich auch Oxalsäure vorhanden. An organischen P_2O_5-Verbb. wurden Lecithin und Phytin nachgewiesen. Die Asche der Kerne ist sehr reich an P_2O_5 und K_2O, während CaO, MgO und die übrigen Mineralstoffe sehr zurücktreten.

Die Samenschalen waren sehr arm an N-Verbb., Fett und in W. l. N-freien Stoffen. Sie bestehen zum größten Teil aus Cellulose, Hemicellulosen, inkrustierenden Stoffen und einem braunen Farbstoff. Die Hemicellulosen lieferten bei der Hydrolyse Galaktose und reichlich Xylose. Die kleine Mengen von Gerbsäure enthaltenden Schalen färben sich bei längerem Kochen mit verd. H_2SO_4 oder HCl schön rot. Die in geringer Menge vorhandene Asche ist reich an K_2O, aber sehr arm an P_2O_5.

Die Samenhaut, die nur 1% vom Gewicht des ganzen Samenkorns ausmacht, ist weit reicher an Fett u. Protein als die Samenschale. Sie enthält Hemicellulosen; ein Galaktan und ein Pentosan wurden nachgewiesen. (Landw. Vers.-Stat. **67**. 57 bis 104. 10/8. Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. Polytechn.) MACH.

R. Kraus, **L. von Portheim** und **T. Yamanouchi**, *Biologische Studien über*

Immunität bei Pflanzen. I. Untersuchungen über die Aufnahme präcipitierbarer Substanz durch höhere Pflanzen. Vorläufige Mitteilung. Vff. versuchten, ob es möglich sei, bei höheren Pflanzen mittels der spezifischen Präcipitinrk. die Aufnahme von präcipitierbaren Substanz nachzuweisen. Die Verss. wurden mit Keimlingen von Phaseolus vulgaris ausgeführt. Extrakte aus Stengeln, Blättern u. Wurzeln von Bohnen reagieren weder mit Menschen-, noch mit Rinder- oder Pferdepräcipitin. Auch in Pflanzen, die 5 Tage lang in Pferdeserum gezogen waren, gelang es nicht, das Präcipitinogen nachzuweisen. Nach 8-tägiger Kultur in Pferdeserum, bei Rinderserum nach 3—4 Tagen wurde ein stärkerer Nd. in den Proben mit den entsprechenden Präcipitinzusatz wahrgenommen. Pflanzen sind daher imstande, tierische präcipitierbare Substanz aufzunehmen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 383—88. Wien. Staatl. serotherapeut. Inst. u. Biolog. Vers.-Anst.) BRAHM.

Shinkichi Suzuki, *Untersuchungen über proteolytische Veränderungen in keimenden Limabohnen.* Verf. benutzte zu seinen Verss. Phaseolus lunatis, die 6 und 12 Tage keimten. Kotyledomen und Stengel wurden getrennt untersucht. In den Kotyledonen zeigte sich bei allen Eiweißkörpern, ausgenommen die Peptone, eine Abnahme, sowohl nach 6- als nach 12-tägigem Wachstume, die sich am meisten bei den koagulierbaren Eiweißkörpern bemerkbar machte, Peptone, Diamino- und Monoaminoverbb., auch Ammoniak zeigen nach 6 Tagen ein Ansteigen, nach dieser Zeit nehmen dieselben, besonders in den Kotyledonen grüner Pflanzen, wieder ab. Die Vermehrung dieser Verbb. scheint von einer Zers. höherer Eiweißkörper herzurühren. Das Fallen des Gehaltes an sämtlichen N-haltigen Körpern nach 12-tägigem Wachstum scheint von einer Translokation im Stengel herzurühren. Zwischen etiolierten u. im Sonnenlicht gewachsenen Pflanzen treten große Verschiedenheiten auf. Im Stengel 14 Tage alter, etiolierter Pflanzen sind im Vergleich zu den 6 Tage alten Pflanzen alle N-haltigen Bestandteile vermehrt, mit Ausnahme der Diaminoverbb. Auch zeigt sich zwischen 6 und 12 Tage alten Pflanzen ein Ansteigen der unlöslichen Eiweißkörper bei letzteren. 12 Tage alte grüne Pflanzen sind reicher an unlöslichen u. koagulierbaren Eiweißkörpern als 12 Tage alte etiolierte Pflanzen. (Journ. of Biol. Chem. 3. 265—77. 10/6. Wisconsin. Univ. Agrikult.-chem. Lab.) BRAHM.

W. Zaleski, *Über den Aufbau der Eiweißstoffe in den Pflanzen.* Nach einer Kritik der Verss. KOWSCHOFFS (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 21. 165; C. 1903. I. 1230) über die Zunahme des Eiweiß N in Zwiebeln, Knollen u. Wurzeln u. die Zunahme des Eiweiß P in den verwundeten Zwiebeln von Allium teilt Vf. Ergebnisse von Verss. mit, welche den Umsatz des Eiweiß P während der Verwundung anderer perennierender Organe, in denen früher schon eine Zunahme des Eiweiß N nachgewiesen war, zu verfolgen bezweckten. Die Verss. wurden an Kartoffeln (frei von Augenknospen) und Dahliaknollen angestellt. In den Kartoffelknollen wurde keine Zunahme des Eiweiß P beobachtet, obgleich der Eiweiß N eine Vermehrung erfährt, was auf den Aufbau der phosphorfreien Eiweißstoffe hinweist. Es bleibt unbekannt, ob sich die phosphorfreien Eiweißstoffe, die in der verwendeten Kartoffelknolle sich bilden, als solche in diesen ablagern, oder mit der schon vorhandenen Nucleinsäure die Nucleoproteide bilden. In den verwundeten Dahliaknollen verändert sich der Eiweiß P in der Fehlergrenze der Analyse, während Eiweiß N eine starke Zunahme erfährt. Nach der Verwundung der Zwiebeln von Allium Cepa wurde die Zunahme des P mit gleichzeitiger Vermehrung des N der durch 0,2% HCl fällbaren Eiweißstoffe beobachtet, was den Aufbau der P-haltigen Eiweißstoffe bezeichnet. In Dahliaknollen und Alliumzwiebeln wurden ungeachtet des in ihnen vor sich gehenden Eiweißaufbaues, proteolytische Enzyme nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 360—67. 28/8. [26/6.] Charkow. Pflanzenphysiolog. Kabinett.) BRAHM.

W. Zaleski, *Über die autolytische Ammoniakbildung in den Pflanzen.* Vorläufige Mitteilung. Vf. teilt einige Fälle der autolytischen Ammoniakbildung mit, die beim Studium der Eiweißbildung in den Pflanzen beobachtet wurden. Das Ammoniak wurde nach BOSSHARD (Landw. Jahrbb. **1880**) bestimmt. Verfasser läßt die Frage offen, ob das bei diesen Versuchen gebildete NH_3 direkt aus Eiweißstoffen oder aus den primären Zersetzungsprodd. derselben gebildet worden ist. Der Ammoniakverbrauch in den Pflanzen wird wahrscheinlich durch entsprechende Enzyme veranlaßt, wie Vf. durch einen Versuch mit Alliumzwiebeln nachweisen konnte, während deren Autolyse Ammoniakverbrauch gefunden worden war. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 357—60. 28/8. 26/6. Charkow. Pflanzenphysiol. Kabinett.) BRAHM.

W. Zaleski, *Über den Umsatz der Nucleinsäure in keimenden Samen.* In vorliegender Arbeit wurde versucht, den Umsatz der phosphorhaltigen Eiweißstoffe, besonders der Nucleoproteide oder den der Nucleinsäure in den wachsenden Teilen der Keimpflanzen vom Anfang der Keimung an zu verfolgen. Es wurden im Dunkeln gekeimte Samen von Vicia faba benutzt und die Cotyledone u. Achsenorgane nach vorherigem Trocknen bei 60—70° zur Analyse benutzt. Es wurde der Purinbasen-N, der Eiweiß-P u. der N der nach STUTZER ausgefällten Eiweißstoffe bestimmt, ferner der Koeffizient $\frac{P}{N}$ der Eiweißstoffe. Die Anwesenheit der gebundenen Purinbasen im keimenden Embryo weist darauf hin, daß derselbe Nucleinsäure enhält. Während der Keimung der Samen von Vicia faba findet eine Zunahme des Eiweiß-P. in wachsenden Teilen der Keimpflanze statt, auch nimmt die Nucleinsäure in den wachsenden Teilen unserer Samen an Menge zu. Da gleichzeitig mit der Zunahme der Nucleinsäure eine Vermehrung des Eiweiß-N in den Achsenorganen vor sich geht, ist die B. von Nucleoproteiden wahrscheinlich. Der Koeffizient $\frac{P}{N}$ der Eiweißstoffe gibt kein Mittel ab, um über die Art und die Veränderung der Eiweißstoffe zu urteilen. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß die Purinbasen und Phosphate den wachsenden Teilen der Keimpflanze zuströmen, um daselbst mit anderen Verbb. zum Aufbau der Nucleinsäure zu dienen. In den Achsenteilen der Keimpflanze wurde die Anwesenheit des Nucleinsäure spaltenden Enzyms nachgewiesen, die Nuclease IWANOFFs. Verschiedene Einwände IWANOFFs werden ausführlich zurückgewiesen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 349—57. 28/8. [26/6.] Charkow. Pflanzenphysiol. Kabinett.) BRAHM.

W. A. Osborne, *Die Haldane-Smith-Methode zur Bestimmung der Sauerstofftension des arteriellen Blutes.* Vf. folgert aus seinen Unterss., daß HALDANE und SMITH nicht berechtigt waren, aus ihren Verss. auf eine höhere Sauerstofftension des arteriellen Blutes zu schließen, da die von diesen Autoren benutzte colorimetrische Methode keine hinreichend genauen Werte für Kohlenoxydhämoglobin liefert und auch auf entgegengesetzte Diffusion von O und CO_2 mit dem CO keine Rücksicht genommen ist. Vf. macht ebenfalls noch auf einige Fehlerquellen aufmerksam, die möglichenfalls bei Benutzung der HALDANEschen gasanalytischen Apparate auftreten können. (Journ. of Physiol. **36**. 48—61. 27/8. Melbourne. Univ. Phys. Lab.) BRAHM.

Gustav Embden, Hugo Lüthge u. Emil Liefmann, *Über den Einfluß der Außentemperatur auf den Blutzuckergehalt.* Vff. konnten nachweisen, daß der Gehalt des Blutes an Zucker von der Außentemperatur abhängig ist. Der Abhängigkeit des Blutzuckergehaltes von der Außentemperatur glauben Vff. eine wärmeregulatorische Bedeutung zumessen zu sollen. Die in der Kälte gesteigerten Verbrennungsprozesse bedingen einen gesteigerten Verbrauch von Brennmaterial, das

zum Teil der Zucker abgibt. Die in der Kälte vermehrte Kohlehydratverbrennung erfolgt fern von der Stätte der Kohlehydratproduktion und ist deshalb der vermehrte Blutzuckergehalt als der Ausdruck eines vermehrten Kohlehydrattransportes in die peripherischen Verbrennungsstätten zu betrachten. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 265—72. August. Frankfurt a/M. Chem.-physiol. Inst. d. Med. Klinik d. städt. Krankenanstalt.) BRAHM.

Percival Hartley, *Die Natur des Fettes der Leber, Niere und des Herzens.* Die höheren Fettsäuren der Leber enthalten neben gesättigten SS. und SS. der Ölsäurereihe, beträchtliche Mengen vom Typus $C_nH_{2n-4}O_2$, $C_nH_{2n-6}O_2$ und möglicherweise $C_nH_{2n-8}O_2$. Die Fettsäuren der Nieren und des Herzmuskels zeigen Jodzahlen ähnlich derjenigen der in der Leber enthaltenen SS. Die höheren Fettsäuren dieser Organe verändern sich an der Luft. Die Jodzahl sinkt und ein großer Teil der Fettsäuren wird unl. in PAe. Beim Bromieren entstehen aus den ungesättigten SS. Additionsprodd., unl. in Ä., Tetrachlorkohlenstoff, A. Essigsäure, die dieselben Eigenschaften zeigen, wie die bromierten SS., der $C_nH_{2n-8}O_2$-Reihe. (Journ. of Physiol. **36**. 17—26. 27/8. LISTERs Inst. of Preventive Medicine.) BRAHM.

Eduard Spiegler, *Über das Haarpigment nebst Versuchen über das Chorioidealpigment.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 40; C. **1903**. II. 128.) Im weiteren Verfolg seiner Arbeiten fand Vf., daß das Augenpigment ebensowenig wie das Haarpigment die Hämopyrrolreaktion gibt. Es stammt nicht aus dem Blutfarbstoff. Bei der Aufspaltung des Pigments findet man die Acetongruppe, vermutlich aus kondensierten Acetonresten stammend in verschiedenen Kondensationsstufen. Als Muttersubstanz des Pigments erweisen sich Tryptophan u. Aceton. Möglicherweise beteiligen sich an der Pigmentbildung auch die anderen aromatischen Gruppen des Eiweißes, Phenylalanin und Tyrosin. Das Pigment aus melanotischen Lebern ist vom Haarpigment verschieden. Die Verschiedenheit der Pigmente beruht wahrscheinlich auf verschiedenen Kondensationsstufen des an der Pigmentbildung beteiligten Acetons. Nie jedoch findet man Hämopyrrolreaktion. Die Ansicht vom hämatogenen Ursprung des Pigments ist durch diese Verss. endgültig widerlegt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 253—64. August. Wien. SPIEGLERsches Lab.) BRAHM.

K. Spiro, *Zur Lehre vom Kohlehydratstoffwechsel.* Bei Verss. über das Schicksal einiger aromatischer Substanzen im Tierkörper konnte Vf. feststellen, daß eine Reihe von Vertretern dieser Körperklasse im Organismus des Hundes teilweise verbrannt wird. Vf. versuchte, durch C-Bestst. den Anteil, der im Körper verbrannt wird, zu ermitteln. Es konnte nachgewiesen werden, daß die C-Bestst. ein vorzügliches Maß der *Verbrennbarkeit organischer Substanzen im Tierkörper* zu geben vermag. Auch über das Verhältnis C : N bei verschiedener Ernährung, die Menge des dysoxydablen C und N im Harn, und über die Rolle der Kohlehydrate im intermediären Stoffwechsel finden sich Angaben. Ein direkter Beweis für die *Beziehungen zwischen Kohlehydrat- und Eiweißstoffwechsel* gelang an Kaninchen. Nach intravenöser Injektion von 2 g Glykokoll und 5 g Fructose konnte Vf. eine schon von STOLLE aufgefundene S., die 2,5-Pyrazindicarbonsäure, nachweisen, während dieselbe an Tieren im Normalzustand oder nach Injektion von Glykokoll allein oder von Fructose allein nicht ausgeschieden wurde. Aus den Beobachtungen glaubt Vf. folgern zu dürfen, daß unter bestimmten Verhältnissen ein Ineinandergreifen des Eiweißes- und Kohlehydratabbaues besteht, das zur Entstehung ganz anderer intermediärer Stoffwechselprodd. führt, als wenn die Abbauprodukte beider Reihen

BIBLIOTEKA GŁ. Akademii

für sich allein zum Zerfall kommen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10.** 277 bis 286. August. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.) BRAHM.

Ivar Bang, Malte Ljungdahl und **Verner Bohm**, *Untersuchungen über den Glykogenumsatz in der Kaninchenleber. III. Mitteilung.* (II. Mitteilung s. S. 1002.) Im Verfolg ihrer Arbeit über den Glykogenumsatz teilen Vff. die Ergebnisse von Verss. nach Vergiftungen mit Morphin und Strychnin und Phlorizin und Phloretin mit. Es ergab sich nach Strychninvergiftung ein wesentlich größerer Glykogenumsatz, als bei der Morphiumvergiftung. Schon nach einer halben Stunde wurde bei Strychnin eine starke Vermehrung der Fermentmenge nachgewiesen, während sie bei Morphiumvergiftung erst später eintritt. In beiden Fällen wurde eine vermehrte Fermentproduktion der Leber nachgewiesen. Phlorizin intraperitonal eingespritzt, bedingt keine wesentlich vermehrte Fermentproduktion der Leber, doch scheint ein geringes Ansteigen der Fermentquantität der Leber vorzuliegen. Nach Phloretinvergiftung stieg die Fermentproduktion. Der Blutzuckergehalt ist nicht oder nur unwesentlich vermehrt, trotz des vermehrten Glykogenumsatzes der Leber. Danach scheint bei der Phloretinvergiftung die Niere eine vermehrte Fähigkeit zur Elimination des Blutzuckers zu besitzen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10.** 312—19. August. Lund. Univ. Physiol.-chem. Lab.) BRAHM.

Wilhelm Pfeiffer, *Versuche über Harnsäuresynthese beim Menschen und Säugetier.* Die Ergebnisse der Fütterungsverss. an Affen und Menschen ergaben, daß nach Zufuhr von Malonamid, Tartronamid und Tartronsäure eine merkliche Vermehrung der Harnsäureausscheidung nicht nachzuweisen ist. Selbst bei Verfütterung der der Harnsäure so nahestehenden Pseudoharnsäure wurde sie vermißt. Vf. bezweifelt, daß es eine Harnsäuresynthese beim Säugetier gibt. Im Hinblick auf die positiven Befunde WIENERS, der bei der Darreichung von Dialursäure, Milchsäure und Malonsäure beim Menschen eine Vermehrung der Harnsäure fand, weist Vf. darauf hin, daß WIENER allzu großes Gewicht auf geringe Zunahmen der Harnsäurezahl gelegt hat. Durch seine Verss. hält Vf. es für noch unwahrscheinlicher daß die pathologische Harnsäureanhäufung (Gicht) von einer vermehrten synthetischen B. der Harnsäure abhängig ist. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10.** 324—36. August. Straßburg. Physiol.-chem. Inst. u. Kiel. Lab. der medizin. Klinik.) BRAHM.

Siegfried Oppenheimer, *Über die Ausscheidung von Alanin durch den Harn.* Vf. konnte die von PLAUT u. REESE an der Hand ihrer Tierverss. ausgesprochene Anschauung, daß in dem Verhalten des wohlgenährten u. des hungernden Organismus gegenüber zugeführten d. l. Alanin irgendeine wesentliche Differenz nicht vorhanden ist, vollauf bestätigen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10.** 273—76. August. Frankfurt a/M. Städt. Krankenhaus. Chem.-physiol. Inst. u. Medizin. Klinik.) BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Walther Löb, *Zur chemischen Theorie der alkoholischen Gärung.* Vf. hatte auf Grund früherer Unterss. (Landw. Jahrbb. **35.** 541; C. **1906.** II. 692) die Ansicht ausgesprochen, daß der Zuckerabbau bei der Gärung über Glycerinaldehyd, Glykolaldehyd und Formaldehyd führe und durch Rk. zwischen den beiden letzten Substanzen A. und CO_2 gebildet würde:

$$CH_2HOCHO + H_2CO = CH_3OHCH_3 + CO_2.$$

Die Verss., die Aldehyde als Zwischenprodd. in der Gärungsflüssigkeit nachzuweisen, ergaben durchaus negative Resultate. Es wurde so verfahren, daß mit den Aldehyden schnell reagierende Substanzen, wie NH_3, $C_6H_5NH_2$, Phloroglucin in Konzentrationen, welche die Gärung nicht verhindern, der Gärungsflüssigkeit direkt zugesetzt wurden, und letztere auf etwaige Kondensationsprodd. untersucht wurde. Vf. gibt deshalb die Annahme dieser Zwischenprodd. auf und schließt aus der biologischen Natur der Gärung und der durch stille Entladung durchführbaren Zuckersynthese aus A. und CO_2, daß der Zucker unter der Wrkg. des Enzyms entpolymerisiert werde und in labile (CO, H_2-)Reste zerfalle, deren beständige, aber in der Gärung nicht auftretende Form der Formaldehyd ist. Zwischen diesen ungesättigten Resten, die aus dem direkten Zuckerzerfall stammen, entstehen A. und CO_2 durch *Synthese* unter Energielieferung. Die synthetischen, notwendigen Rkk. sind künstlich durchführbar, wenn man von CO und H_2 ausgeht:

$$C_6H_{12}O_6 = 6(CO, H_2); \qquad 6(CO, H_2) = 2CO_2 + 2C_2H_6O;$$

$$\left.\begin{array}{l} CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O \\ CO + CH_4 = CH_3CHO \\ CO + H_2O = CO_2 + H_2 \end{array}\right\} \text{Entladungsrkk.}$$

$$CH_3CHO + H_2 = CH_3CH_2OH \text{ Chemische Rk.}$$

Die vier letzten Gleichungen zusammengefaßt geben die Formulierung:

$$3CO + 3H_2 = CH_3CH_2OH + CO_2.$$

Nach vollständiger Entpolymerisierung des Zuckers können also einfache synthetische Rkk. ohne hypothetische Zwischenprodd. die Endprodd. liefern. (Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 511—16. 9/8. [12/5.*] Berlin. Physiol. Inst. d. landwirtschaftl. Hochschule u. Chem. Inst. d. RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) LÖB.

Karl Kobert, *Über die antiseptische Wirkung terpenfreier und terpenhaltiger ätherischer Öle.* Vf. untersuchte die genannten Substanzen nach der Milch-Schwefelmethode, d. h. er stellte fest, welche Mengen der Öle genügen, um die Bakterien der normalen Milch zu hindern, aus der Milch zugesetztem, fein verteiltem Schwefel (Sulfur praecipitatum; 0,2—0,3 g auf 10 ccm Milch) H_2S zu bilden. Nach der Konzentration des Antisepticums und der Intensität seiner Wirksamkeit ordnet er die antiseptischen Stoffe in fünf Klassen ein, je nachdem ihre Wirksamkeit bei einer Verdünnung 1 : 10, zwischen 1 : 10 und 1 : 25, zwischen 1 : 25 und 1 : 50, zwischen 1 : 50 und 1 : 100 und schließlich über 1 : 100 liegt.

Ein Vergleich der vom Vf. untersuchten terpenfreien Öle mit früher von ihm geprüften terpenhaltigen ergab, daß viele terpenhaltige und terpenfreie Öle gleich wirken, so namentlich terpenhaltiges u. terpenfreies Sellerie-, Lemongras-, Citronen- und Anisöl, ferner von den stärker wirkenden Dill-, Pfefferminz-, Eucalyptus-, Rosmarin-, Bay-, Nelken-, Cassia- u. Lavendelöl. Einige terpenfreie Öle wirken stärker antiseptisch als die entsprechenden terpenhaltigen, dahin gehören Bergamott- und Citronellöl; dagegen fanden sich keine terpenfreien äth. Öle, die schwächer wirkten als die terpenhaltigen. Daraus ergibt sich, daß die terpenfreien Öle als Antiseptica den terpenhaltigen mindestens gleichwertig sind.

Die aus den terpenhaltigen Ölen isolierten Terpene besitzen jedoch nur recht geringe antiseptische Kraft; da sie meist Gemische von KW-stoffen repräsentieren, so stimmen sie in ihrer Wirksamkeit natürlich nicht immer mit den möglichst rein dargestellten Terpenen überein. Bezüglich der Wirksamkeit der isolierten Terpene ergab sich, daß einzelne von ihnen, wie die aus Sellerie-, Lemongras-, Pomeranzen-, Citronen-, Anis-, Lavendel- u. Cassiaöl, ebenso stark wirken, wie die

Öle, aus denen sie isoliert wurden; eine Anzahl von ihnen wirkt weniger stark als die entsprechenden äth. Öle, und zwar von terpenhaltigen: Dill-, Rosmarin-, Bay-, Nelken- und Citronellöl, von terpenfreien dieselben und außerdem Bergamottöl. Terpene (von denen Limonen am stärksten wirkt), die stärker wirken, als äth. Öle, wurden nicht gefunden.

Außer den Terpenen untersuchte Vf. noch eine Reihe weiterer Bestandteile äth. Öle — Campherarten, Phenole und Phenoläther, Alkohole, Aldehyde, Ketone, SS., Ester — und zum Vergleich damit einige andere Antiseptica, wie Sublimat, Phenol und die Kresole, welch' letztere noch in Verdünnung von über 1 : 100 entwicklungshemmend wirken; mit der Stärke der Wirksamkeit einiger Öle stand die ihrer wichtigsten Bestandteile danach im Einklange.

Reinkulturen von Bacterium coli sind, wenn sie steriler Milch zugesetzt werden, ebenfalls imstande, der Milch zugefügten Schwefel in H_2S umzuwandeln; auch auf diese Reinkulturen hatten äth. Öle die gleiche Wrkg., wie auf die gewöhnlichen, normalen Milchbakterien. (Pharm. Post **40**. 627—30. 15/9. Rostock. Inst. f. Pharmakolog. u. physiol. Chem.) HELLE.

Emil Zak, *Zur Kenntnis der Wirkung des proteolytischen Ferments von Bacillus pyocyaneus.* Analog der Isolierung von Bakterientoxinen aus einer Kultur durch Filtration der Nährbouillon versuchte Vf. in gleicher Weise das proteolytische Ferment einer Kultur samt den anzugreifenden Eiweißkörpern von den Bakterienleibern zu trennen. Man ist so imstande, am keimfreien Filtrat unter antiseptischen Kautelen den Ablauf der Verdauung zu studieren, wie er lediglich durch das an das Nährmedium abgegebene Ferment bedingt ist. Verarbeitet wurden je 25 ccm des Filtrats, zuerst sterile Bouillon, dann die mit einem Pyocyaneusstamm geimpfte Bouillon, u. zwar 3, 24, 15 × 24, 21 × 24, 35 × 24 Stunden nach der Impfung. Es wurde konstatiert, daß sich der Gesamtstickstoff während des 35 Tage währenden Vers. nicht wesentlich geändert hat. Die durch $ZnSO_4$ ausfällbaren Albumosen betragen etwa 50% des Gesamt-N. der sterilen Kultur. Nach der Impfung sinkt der Albumosen N-Wert bis auf ein Minimum am 21. Tage, um von da an zuzunehmen. Allen Beobachtungen ist das eigentümliche Verhalten der „Ganzsättigungsfraktion" gemeinsam, welches auch zeitlich eine gewisse Regelmäßigkeit erkennen läßt. Die mitgeteilten Befunde besitzen gewisse Analogien in der Wirkungsweise anderer Fermente. Der vom Vf. untersuchte Pyocyaneusstamm läßt neben einer albumosenspaltenden Wrkg. noch einen synthetischen Vorgang erkennen, und zwar sowohl in der geimpften Bouillon, wie auch in dem keimfreien Filtrat. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 287—98. August. Wien. Staatl. serotherapeut. Inst. u. pathol.-chem. Lab. d. K. K. Krankenanstalt Rudolfstiftung.) BRAHM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. C. de Graaff, *Haltbarkeit, Versand, Aufbewahren und Konservieren von Milch* hat Vf. einer eingehenden Unters. unterworfen und ist dabei zu folgenden Schlüssen gekommen: 1. Für langen Transport und Aufbewahren ist Milchpulver am geschicktesten. Da aber die aus dem Pulver wiederhergestellte Milch der Naturmilch noch nicht gleichkommt, ist einstweilen die kondensierte Milch vorzuziehen. 2. Für den täglichen Gebrauch sind beide Milchkonserven zu kostbar, aber auch unnötig, da man die Milch durch Pasteurisieren genügend lange konservieren kann. Pasteurisierte Milch ist nicht gleichbedeutend mit einer krankheitskeimfreien Milch. 3. Um konservierte und zugleich keimfreie Milch zu bekommen, muß man sie sterilisieren, zersetzt aber dabei in nicht geringem Maße die Bestandteile. 4. Ge-

frorene, besonders aber halbgefrorene Milch bleibt lange haltbar, ist aber nicht sterilisiert. In dieser Form läßt sich rohe Milch zweckmäßig transportieren. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 776—86. 29/6. [31/5.] Leiden.) LEIMBACH.

Octave Lecomte, *Die Mineralwässer von Persien.* (Forts. von S. 716.) Analysiert wurden die Wässer von Tamtamé bei Salmaz, und zwar die Quelle von Kaléchen (I.) und Kabaktapé (II.) und das W. von Livan (III.). Die Temperatur der 3 Quellen betrug 22, 24 und 32,5°. In 1 l W. sind enthalten in mg:

	I.	II.	III.
CO_2 der neutralen Carbonale	855,40	883,10	722,45
Freie und halbgebundene CO_2	1030,70	1102,00	850,55
Gesamt-CO_2	1886,10	1985,10	1573,00
SiO_2	120,00	101,00	118,60
$Al_2(SiO_3)_3$	—	—	2,20
$Fe(HCO_3)_2$	1,47	4,86	Spuren
$Ca(HCO_3)_2$	1249,72	1620,00	628,97
$Mn(HCO_3)_2$	—	—	13,20
$Mg(HCO_3)_2$	1514,18	1300,86	441,86
$NaHCO_3$	225,70	190,19	1585,22
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	41,50	32,20	2443,17
Na_2HAsO_4	11,00	10,00	Spuren
NaCl	308,90	298,40	1453,60

(Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 102—4. 1/8.) DÜSTERBEHN.

W. Ludwig, *Die Refraktion der nichtflüchtigen Butterfettsäuren.* Vf. wendet sich gegen DONS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 257; C. **1907**. I. 1212), der im Gegensatz zu LUDWIG u. HAUPT (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **12**. 521; C. **1906**. II. 1878) auf Grund eines zahlreichen Analysenmaterials die engere Begrenzung der Schwankungen der Refraktion der nichtflüchtigen Butterfettsäuren bestreitet. Vf. ist der Ansicht, daß die von DONS seinen Verss. zugrunde gelegten Butterproben unmöglich normaler dänischer Sammelbutter entsprochen haben können, u. weist erneut an einigen selbstgebutterten, sowie an 111 aus dem Handel entnommenen Proben nach, daß die Schwankungen der Refraktion der Fettsäuren enger begrenzt sind, als die der Fette selbst. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 208—13. 1/8. Leipzig. Chem. Unters.-Anst. d. Stadt.) RÜHLE.

H. Sprinkmeyer u. A. Fürstenberg, *Über die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren des Butterfettes.* Bei ihrer Nachprüfung des von LUDWIG und HAUPT (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **12**. 521; C. **1906**. II. 1878) angegebenen Verf. kommen Vff. zu dem gleichen Ergebnis wie DONS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 257; C. **1907**. I. 1212); sie finden, daß bei den verschiedenen von ihnen untersuchten Buttersorten die Refraktometerzahl der nichtflüchtigen Fettsäuren zwischen 30,8 u. 33,4 liegt, die entsprechende Refraktionsdifferenz (der Unterschied zwischen der Refraktion des Butterfettes u. der der entsprechenden Fettsäuren) zwischen 10,8 u. 12,6. Daß die von LUDWIG u. HAUPT (l. c.) für die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren gefundenen Zahlen innerhalb enger Grenzen um 30 schwanken, erklären die Vff. dadurch, daß jene zu ihren Unterss. nur Butter mit niedriger Refraktion verwendet haben. Vff. teilen noch die entsprechenden Zahlen für einige Proben Cocosfett, Schweinefett, Oleomargarine u. Premier jus mit. Der Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren kommt infolge der großen Schwankungen bei den Butterfettsäuren keine Bedeutung beim Nachweis einer Verfälschung von Butter

mit anderen tierischen Fetten oder mit Cocosfett zu. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14.** 213—15. 1/8. Goch. Staatl. chem. Unters.-Amt. f. d. Auslandfleischbeschau.) RÜHLE.

Th. Sudendorf, *Zur Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren.* Vf. bemängelt, daß LUDWIG und HAUPT (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **12.** 521; C. **1906.** II. 1878) zu ihren Unterss. über die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren nur Butterfette benutzt haben, deren Refraktionswerte an sich sehr niedrig liegen u. nur geringe Schwankungen aufweisen, trotzdem sie selbst erwähnen (l. c.), daß die Refraktion des Butterfettes je nach der Jahreszeit zwischen 41,0 und 45,0 bei 40° schwanken kann. Vf. gibt die Unterss. von 54 Butterproben an, bei denen die Refraktion der Butterfette bei 40° zwischen 40,1 u. 46,3 u. die der zugehörigen nichtflüchtigen Fettsäuren zwischen 28,7 u. 34,9 schwankte. Eine gewisse Konstanz kommt der Refraktionsdifferenz zu, die nur zwischen 10,5 und 11,9 schwankte. Ermittlungen der Werte für die Refraktion von Fetten und der zugehörigen nichtflüchtigen Fettsäuren an einigen Proben Cocosfett, Schweine- u. Rindsfett und an Mischungen der ersten beiden Fettarten mit Butter, erwiesen, daß die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren nicht mehr erkennen läßt, als die direkte Refraktion des Butterfettes selbst, und daß ihr wie dieser ein Wert nur für die vorläufige Orientierung zuzuerkennen ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14.** 216 bis 220. 1/8. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

Harry Dunlop, *Notiz über Pferdefett und „Tier"öl.* Bei Unters. von fünf verschiedenen Proben Pferdefett fand Vf. folgende Zahlen: $D^{15,5}$. 0,9182—0,9212, Jodzahl 85,66—114,85, Refraktometerzahl bei 25° 61,2—66,7, Verseifungswert 19,56 bis 19,91%, Unverseifbares 0,42—0,68%, freie S. 0,46—8,80%, R.-M.-Z. 0,20—0,35. Auffallend hoch ist die Jodzahl und D., ebenso das Unverseifbare; die intensive gelbe Farbe der äth. Lsg. des letzteren ist sehr charakteristisch. Stearinsäure war in den Fettsäuren nicht nachzuweisen. — Von Tieröl, welches gewöhnlich aus billigem Talg dargestellt wird und zu Schmierzwecken dient, besaßen acht offenbar reine Proben Jodzahlen von 66,3—77,6, $D^{15,5}$. von 0,914—0,9165, während verfälschte D. 0,9170—0,9215 und Jodzahlen von 90—116 aufwiesen. Wertvoll zur Unterscheidung ist die ZEISSsche Refraktometerzahl; wenn dieselbe über 61 bei 25° ist, so zeigt dies entweder eine hohe Jodzahl oder die Ggw. von Mineralöl an. Breitet man einige Tropfen in dünner Schicht auf einer Glasplatte aus und bringt sie 24 Stunden in eine Temperatur von 95—97°, so trocknen sie ein, was bei anderen ähnlichen Fetten nicht der Fall ist. (The Analyst **32.** 317—20. Sept. [5/6.*].) DITTRICH.

D. A. de Jong, *Haltbarkeit, Versand, Aufbewahren und Konservieren von Fleisch* hat Vf. einer eingehenden Unters. unterworfen und ist dabei zu folgenden Schlüssen geführt worden: 1. Frisches Fleisch ist sehr wenig haltbar und darum zum Versand schlecht geeignet. 2. Durch künstliche Mittel kann man dagegen ankommen, in der Regel verliert das Fleisch aber dann seine frischen Eigenschaften. 3. Das beste Mittel, um Fleisch frisch zu halten, ist das Aufbewahren in modernen Kühlhäusern bei 0—4° in einem Luftstrom mit höchstens 75% relativer Feuchtigkeit. 4. Dieses Verfahren sollte auch beim Versand, vor allem auf Schiffen angewendet werden. 5. Für den Versand auf weite Strecken und lange Zeit empfiehlt sich das Gefrierenlassen des Fleisches. Dabei ist aber zu beachten, daß gefrorenes Fleisch nach dem Auftauen sehr schnell verdirbt. 6. Alle anderen Konservierungsweisen verändern das Fleisch. Unter ihnen sind aber empfehlenswert das Sterilisieren in Blech, das Salzen und Räuchern, sowie das Salzen oder Pöckeln allein. 7. Fleisch, das Krankeitskeime enthält oder im geringsten mit Bakterien durchsetzt

ist, ist ebenso wenig zum Konservieren geeignet als in frischem Zustand zum Genuß. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 762—76. 29/6. [31/5.] Leiden.) LEIMBACH.

Karl **Micko**, *Hydrolyse der Albumosen des Fleischextraktes.* Um zu entscheiden, von welchen Eiweißstoffen die in seiner letzten Arbeit (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußm. **11**. 705; C. **1906**. II. 625) durch Hydrolyse von Fleischextrakt gefundenen Aminosäuren stammen, hat Vf. die Albumosen nach dem Esterverf. von FISCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. **33**. 151; C. **1901**. II. 691) hydrolysiert u. hierbei zugleich die weitere Frage zu beantworten gesucht, ob sich unter diesen Albumosen größere Mengen Leim oder Gelatosen befinden. Zu dem Zwecke wurden 1823 g LIEBIGS Fleischextrakt in der 10fachen Menge W. gel., diese Lsg. mit 20 ccm verd. H_2SO_4 auf 1 l W. versetzt, mit $ZnSO_4$ gesättigt und die gefällten Albumosen dann in üblicher Weise gereinigt; nach Abzug der Asche und des W. verblieben 257 g Albumosen, von denen 248 g durch 10stündiges Kochen mit der 3fachen Menge konz. HCl am Rückflußkühler hydrolysiert wurden. Aus der schließlich erhaltenen HCl-haltigen alkoh. Lsg. der Ester schieden sich 23,4 g Glykokoll ab. Die im Filtrate hiervon enthaltenen Aminosäureester wurden durch Dest. im Vakuum in 6 Fraktionen geschieden, deren getrennte Aufarbeitung zusammengefaßt folgende Mengen von Aminosäuren ergab: Glykokoll 0,64 g — Alanin 5,51 g — Aminovaleriansäure 1,60 g — Racemisches α-Prolin 1,39 g — Aktives α Prolin 3,08 g — Leucin 5,22 g — Isoleucin 0,54 g — Asparaginsäure 4,77 g — Glutaminsäure 4,60 g — Glutaminsäureanhydrid 2,67 g — Phenylanilin 1,25 g. Die Hydrolyse des Leims, bezw. der Gelatine, die von FISCHER, LEVENE und ADERS (Ztschr. f. physiol. Ch. **35**. 70; C. **1902**. I. 1018) durchgeführt wurde, hat für die einzelnen Aminosäuren zu Zahlen geführt, die von den oben angegebenen zum Teil nicht unerheblich abweichen, auch ist die Reihenfolge der SS., geordnet nach den Mengen, in denen sie vorkommen, beim Leim eine andere als bei den Albumosen. Nach alledem ist die Identität der Albumosen des Fleischextraktes mit Leim oder Gelatosen nicht anzunehmen. Auffällig ist allerdings die bei der Hydrolyse der Albumosen im Verhältnis zur Menge der anderen Aminosäuren erhaltene große Menge Glykokoll; da Leim wie andere Albuminoide bei der Hydrolyse auch viel Glykokoll, u. zwar in noch erheblicheren Mengen als hier gefunden wurden, liefert, so ist nicht ausgeschlossen, daß veränderter Leim oder Gelatosen im Fleischextrakte neben den Albumosen vorkommen. Unveränderter Leim kann im Fleischextrakte nicht vorhanden sein, da dieser kein Gelatinierungsvermögen besitzt, wohl aber kann durch die S. des Fleischextraktes bei dessen Herst. seiner Gelatinierbarkeit beraubter, veränderter Leim oder Gelatosen vorliegen. Vf. hat durch entsprechende Verss. diese Möglichkeit dargetan, gleichzeitig aber auch gezeigt, daß diese Veränderung nicht mit der Verminderung der Fällbarkeit des so veränderten Leims durch $(NH_4)_2SO_4$ oder $ZnSO_4$ verbunden ist, und dieser somit im aussalzbaren Teile des Fleischextraktes enthalten sein muß.

Durch einen besonderen Vers. hat Vf. noch eine Fraktionierung der Albumosen des Fleischextraktes in 4 Fraktionen vorgenommen. Gelatinierender Leim war in keiner derselben nachzuweisen, wohl aber wies der Ausfall der Biuretreaktion (blauviolett) der 1. und zum Teil der 2. Fraktion auf Vorhandensein von Leim hin; ein sicherer Beweis für das V. von Leim ist aber auch dies nicht, da auch andere Eiweißkörper eine derartige Biuretreaktion geben. Die 3. u. 4. Fraktion, die den Hauptteil der Albumosen ausmachten, gaben eine andere Biuretreaktion (rotviolett) und zeigten auch sonst Eigenschaften, die weder Leim, noch seinen Abkömmlingen eignen. Durch Wiederholung dieses Vers. mit größeren Mengen Substanz soll festgestellt werden, wie sich die einzelnen SS. auf die verschiedenen

Fraktionen verteilen, und gleichzeitig auf die Best. des Tyrosins u. der Hexonbasen Rücksicht genommen werden.

Der nicht aussalzbare Teil des Fleischextraktes gibt bei der Hydrolyse Monoaminosäuren, von denen die Glutaminsäure bedeutend überwiegt, enthält also auch noch Eiweißkörper oder Abkömmlinge von solchen. Das V. von Aminosäuren als solchen im Fleischextrakte ist nach Verss. von BAUR und BARSCHALL (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **24**. 552; C. **1906**. II. 1351) nicht ausgeschlossen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 253—98. 15/8. Graz. Staatl. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.) RÜHLE.

J. F. Suyver, *Über Teeverfälschung.* Es werden die bekannten Verff. zur Verfälschung von Tee und die chemischen und botanischen Methoden zum Nachweis solcher Verfälschungen besprochen. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 1058—65. 7/9.) HENLE.

Ed. Tisza, *Der Kupfergehalt der Kakaoschalen.* Je 100 g von 8 verschiedenen Sorten Kakaoschalen wurden bei kleiner Flamme innerhalb 3 Tagen verascht, die Asche nach dem Benetzen mit W. in 10 ccm konz. HNO_3 gel. u. die filtrierte Lsg. in einer Pt-Schale elektrolysiert. Nur 4 Proben besaßen einen geringen natürlichen Gehalt an Cu, nämlich: Spuren, 0,0044%, 0,0108% u. 0,0006%. BERNHARD (Ztschr. f. Nahrungsmittel-Unters. u. Hygiene **4**. 121. [1890]) konnte in der Asche verschiedener Bohnen und Schalen kein Cu nachweisen. Demnach sind die Annahmen von DUCLAUX (Bull. Soc. Chim. Paris **16**. 35) und von GALIPPE (Journ. Pharm. et Chim. **7**. 505 [1883]), die Cu als einen normalen Bestandteil von Kakao bezeichnen, zu berichtigen. Vgl. hierzu auch TSCHIRCH (Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtlichen Chemie. Stuttgart 1893. S. 6). (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **45**. 526—28. 31/8. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

W. Meindersma, *Ein gefährliches Färbemittel.* Die Unters. zweier unter dem Namen „HEINS Schnellfärbung" in den Handel kommenden Fll., die zum *Färben von Fruchtsaft* dienen und sukzessive dem Saft zugesetzt werden sollen, ergab, daß die eine Fl. eine Lsg. von $ZnSO_4$, die andere eine solche von Ferricyankalium ist. Vor dem Gebrauch dieses Färbemittels muß dringend gewarnt werden. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 1055—56. 7/9.) HENLE.

Pharmazeutische Chemie.

A. Juckenack und K. Griebel, *Auszug aus den Ergebnissen der Untersuchung von Heilmitteln, Geheimmitteln und kosmetischen Mitteln.* Eine kurzgefaßte Zusammenstellung der Resultate von 98 im Auftrage von Behörden ausgeführten Unterss. Eine Wiedergabe derselben in der Form eines kurzen Referates ist nicht möglich, weshalb auf das Original verwiesen werden muß. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **17**. 275—85. [26/6.] Staatl. Anstalt zur Unters. von Nahrungs- u. Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenst. f. d. Landespolizeibez. Berlin.) DÜSTERBEHN.

H. L. Visser, *Untersuchung einer altrömischen Fettmischung.* Vor 2 Jahren wurde in einem altrömischen Grab zu Nijmegen eine Vase ausgegraben, in der sich noch größere Mengen des ursprünglichen Inhaltes vorfanden. Die Unters. desselben ergab die Ggw. von Wallrath, Ca und einer Substanz, die sich ähnlich wie Cholesterin verhielt und vielleicht als ein Umwandlungsprod. von Lanolin aufzufassen

ist. Die Zus. der ursprünglichen Salbe scheint demnach eine ähnliche gewesen zu sein wie die unseres Cold Creams. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 1056—58. 7/9.) HENLE.

Eug. Collin, *Sumach und seine Ersatzmittel.* Morphologische u. anatomische Beschreibung von Rhus Coriaria, Rhus Cotinus, Pistacia Lentiscus, Rhus glabra, Tamarix africana, Rhus Metopium, Coriara myrtifolia, Osyris compressa u. Ailantus glandulosa. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 603—10. 20/6.) DÜSTERBEHN.

Marc Bridel, *Bemerkungen über die Bereitung des destillierten Kirschlorbeerwassers des neuen Kodex.* Um ein der Forderung des internationalen Brüsseler Kongresses entsprechendes Kirschlorbeerwasser zu erhalten, welches 1 g HCN in 1000 g enthält, hat man nur nötig, aus dem Gemisch von 1000 g Blättern u. 4000 g W. 1000 g, anstatt 1500 g Destillat abzuziehen. Das Destillat enthält alsdann 1,20 bis 1,80 g HCN pro l und ist mit destilliertem W. auf den richtigen Gehalt zu verdünnen. Vf. empfiehlt ferner, zum Zerkleinern der Blätter den Universalhackapp. von BOURQUELOT & DANJOU zu verwenden, das Gemisch sogleich ohne vorherige längere Maceration, und zwar langsam zu destillieren und möglichst ganz frische und junge Blätter zu verwenden. Zur Best. des HCN-Gehaltes verwende man nur 25 ccm Destillat und verdünne diese auf 100 ccm. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 21—25. 1/7.) DÜSTERBEHN.

A. Langrand, *Über eine Verfälschung des Pilocarpinchlorhydrats.* Vf. konstatierte bei 3 Proben Pilocarpinchlorhydrat, welche in k. W. nicht völlig l. waren, eine Beimischung von 25% *Sulfonal.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 97—99. 1/8. [3/7.*].) DÜSTERBEHN.

Ch. Gallois, *Über eine Prüfung des Campherspiritus.* Von der Syndikatskammer der Apotheker der Seine ist als Erkennungszeichen eines vorschriftsmäßig bereiteten Campherspiritus eine Rechtsdrehung von 30 saccharimetrischen Graden = +6° 30′ angegeben worden. Infolgedessen untersuchte Vf. verschiedene Handelsprodukte auf ihr Drehungsvermögen, wobei er stets einen niedrigeren Wert, z. B. +5° 20′ = 27 saccharimetrische Grade fand. Nachprüfungen mit selbst hergestellten Präparaten ergaben, daß ein mit raffiniertem Campher (camphre en pains) bereiteter Campherspiritus eine Ablenkung von +5° 56′ = 27,5 Graden, ein aus japanischem Campher (camphre massé du Japon) hergestelltes Präparat eine Ablenkung von +6° 56′ = 32 Graden zeigte. Der von der Syndikatskammer verlangte Wert von 30 Graden kann also nur als ein Mittelwert gelten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 99—101. 1/8.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

H. M. Quanjer, *Giftstoffe zur Bekämpfung der Organismen, die unsere Kulturgewächse beschädigen.* Es wird Herkunft u. Verwendung in der Pflanzenpathologie von Tiergiften besprochen, von Kalk, Insektenpulver, Brennspiritus, Petroleum, Teer und Carbolineum, Tabak, Tolba, Harz, Cyanwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzin, die als Kontaktgifte, und von Arsenik, Phosphor und Strychnin, die als Magengifte wirken, ferner aber von Giften gegen Pflanzen (Parasiten u. Unkraut), zu denen Schwefel, Eisen, Kupfer, Formaldehyd, Pyoktannin und Ammoniak gehören. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 733—43. 22/6. 787—96. 29/6. 813—19. 6/7. 847—55. 13/7.) LEIMBACH.

J. Vosseler, *Chlorschwefel gegen Ungeziefer und schädliche Nager.* Nach Verss. des Vfs. ist *Chlorschwefel* für die Vertilgung von Ameisen und anderen erdbewohnenden Schädlingen verwendbar, dagegen nicht zur Vertilgung von Ungeziefer, das oberflächlich auf der Erde, auf Pflanzen etc. lebt, insbesondere auch nicht zum Abhalten oder Vertreiben von Heuschreckenschwärmen. (Der Pflanzer **3**. 61 bis 63. 23/3.) ALEXANDER.

H. Wilfarth u. G. Wimmer, *Über den Einfluß der Mineraldüngung auf die Stickstoffbindung durch niedere Organismen im Boden.* Bei den vorliegenden Verss. wurde mit Bodenaufguß geimpfter und ungeimpfter weißer Quarzsand in durchsichtigen Glasgefäßen in verschiedener Weise gedüngt, nach Bedarf angefeuchtet und nach beendeter Vegetationszeit auf N und organische Substanz in der oberen Schicht, in der an den Gefäßwandungen befindlichen, reich mit Algen besetzten Schicht und in dem inneren algenlosen Kern untersucht. Hierbei wurde gefunden, daß bei Ggw. genügender Mengen von K_2O, CaO u. MgO durch niedere Organismen, welche durch Bodenaufguß hinzugefügt waren, kein freier N gebunden wurde, wenn P_2O_5 fehlte. Bei Zugabe von P_2O_5 fand eine erhebliche N-Bindung statt. Die B. organischer Substanz in Form verschiedenartiger Algen verlief genau so wie die N-Bindung. Auf 1 Teil gebundenen N wurden durchschnittlich 20 Tle. organische Substanz hervorgebracht. (Landw. Vers.-Stat. **67**. 27—50. 10/8. Bernburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

M. Soave und C. Miliardi, *Der Einfluß der Düngung auf die unmittelbare Zusammensetzung der Maissamen.* Vff. konnten die Ergebnisse von SANTE DE GRAZIA u. CALDIERI (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 514; C. **1907**. I. 656) bestätigen. Wie diese beim Roggensamen, fanden Vff. beim Maissamen, daß durch die verschiedenartige Düngung zwar der Ertrag eines Terrains von mittlerer Fruchtbarkeit gesteigert werden konnte, u. zwar bis zu 60%, daß aber dabei die Zus. der Samen kaum irgendwie beeinflußt wurde. Jedenfalls konnten irgendwelche Beziehungen zwischen Zus. der Samen und dem durch die Düngung gesteigerten Ertrag nicht aufgefunden werden. (Staz. sperim. agrar. ital. **40**. 211—24.) ROTH-Cöthen.

H. Svoboda, *Chilesalpeter auf Wiesen.* Vf. berichtet über Wiesenverss. mit Chilesalpeter in Kärnten, die ergaben, daß die N-Wrkg. eine deutliche, ja sogar eine gute war. Vf. empfiehlt, bei Chilesalpeterdüngung auf Wiesen zu teilen, zwei Drittel der Chilesalpetergabe im Frühjahre, das letzte Drittel nach der Heuernte anzuwenden. Wegen Einzelheiten ist das Original einzusehen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **10**. 649—63. August. Klagenfurt. Lab. d. Landesversuchs- u. Lebensmittelunters.-Anstalt d. Herzogtums Kärnten.) BRAHM.

K. Andrlik u. J. Urban, *Über den Einfluß des Abblattens der Rübenpflanzen.* Die auf Veranlassung des Vereins für Zuckerindustrie in Böhmen angestellten Verss. über den Einfluß des Abblattens der Rübe auf die Ernte u. die Qualität der Rübenwurzel ergaben, daß ein frühes und starkes Abblatten (70%) anfangs Juli eine um 36% geringere Ernte von Wurzeln im Gefolge hat. Zucker um 35%, Trockensubstanz um 34% weniger. Der Zuckergehalt der Wurzeln war nur um 0,25% geringer, als bei den unbeschädigten Rübenpflanzen. Die abgeblattete Rübe blieb in der Produktion der Trockensubstanz als auch in der Nährstoffaufnahme zurück und die Wrkg. des Abblattens erwies sich als schädlich, die Qualität der Wurzeln war nicht merkbar schlechter. In den entblatteten Rübenpflanzen wurden weniger Nährstoffe gefunden als in den unbeschädigten, u. zwar an N 30%, K 28%, P_2O_5 18% weniger. Eine vollständige Entblattung schädigt den Rübenproduzenten und den

Zuckerfabrikanten. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **31**. 709—61. August. Prag. Versuchsstat. f. Zuckerindustrie.) BRAHM.

Carlo Montanari, *Einfluß der Temperatur auf die Verdaulichkeit der stickstoffhaltigen Substanzen in einigen Futtermitteln.* Über die Frage, ob durch das Erhitzen, bezw. Kochen die Verdaulichkeit von Nahrungs- und Futtermitteln erhöht oder vermindert wird, gibt es noch Meinungsverschiedenheiten. Vf. konnte bei diesbezüglichen Unterss. die Ergebnisse von J. VOLHARD (Landw. Vers.-Stat. **58**. 433; C. **1903**. II. 681) bestätigen. Ganz allgemein verlieren nach Vf. die Destillationsrückstände von Mais um so mehr an Verdaulichkeit, je höher sie erhitzt werden. Ebensowenig vorteilhaft ist das Erhitzen für die Spreu u. wahrscheinlich auch für das Stroh. Allerdings muß man noch feststellen, ob in gleicher Weise, wie die N-Substanzen, sich auch die Kohlehydrate beim Erhitzen, bezw. Trocknen von Futtermitteln bezüglich ihrer Verdaulichkeit verhalten. (Staz. sperim. agrar. ital. **40**. 208—10.) ROTH-Cöthen.

F. Honcamp und **T. Katayama**, *Untersuchungen über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit einiger Rückstände der Fabrikation ätherischer Öle.* Vff. haben in den nach der Gewinnung des ätherischen Öles verbleibenden Rückständen der Samen von: 1. *Ajowan* (Carum Ajowan Benth. et Hook.), 2. *Sellerie* (Apium graveolens L.) und 3. *Koriander* (Coriandrum sativum L.) die Verdaulichkeitskoeffizienten an 2 Hammeln bestimmt. Die Rückstände enthielten in der Trockensubstanz in %:

	Organ. Substanz	Rohprotein	Reineiweiß	N-freie Extraktstoffe	Äther-extrakt	Rohfaser
1.	86,75	16,22	14,88	27,65	31,51	11,45
2.	89,34	18,48	17,48	24,96	31,32	14,58
3.	93,73	15,08	14,32	21,27	26,40	30,98.

Die Verdaulichkeit des Proteins, der N-freien Extraktstoffe und der Rohfaser wurde übereinstimmend als relativ niedrig gefunden, während das Ätherextrakt relativ hoch (88,0—95,7%) ausgenutzt wurde. Die Rückstände werden von allen Tieren gern genommen und auch in größeren Mengen gut vertragen, sie besitzen als Futtermittel jedoch nur lokale Bedeutung. (Landw. Vers.-Stat. **67**. 105—28. 10/8. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

C. Beger, *Untersuchungen über die Einwirkung von Nahrungsfett als Emulsion und als Substanz auf die Milchproduktion.* In Ergänzung seiner früheren Mitteilung (Landw. Vers.-Stat. **64**. 249; C. **1906**. II. 617) berichtet Vf. über Verss. an 3 Ziegen, aus denen sich ergeben hat, daß *Fett* als Emulsion in Form von Vollmilch besser auf die Milchsekretion wirkt als Fett in Substanz, dargereicht durch Magermilch + Butterfett. Die günstige Wrkg. liegt indessen in bescheidenen Grenzen. Ein Vergleich zwischen Magermilch und Mischfutter (Rohrzucker und Troponabfall statt Milchzucker, bezw. Milcheiweiß) fiel zu Ungunsten der Magermilch aus, ohne daß sichtbare Störungen im Befinden der Tiere eintraten. Worauf diese weniger günstige Wrkg. beruht, ist vorläufig nicht zu entscheiden. (Landw. Vers.-Stat. **67**. 1—25. 10/8. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Analytische Chemie.

Robert Goldschmidt, *Vereinfachter Titrierapparat.* Der App. besteht aus einer mit einem Füllgefäß verschmolzenen Bürette (s. Fig. 37), die untereinander

durch einen Dreiweghahn verbunden sind. Die weite Bohrung *a* dient der Kommunikation zwischen Gefäß und Bürette, *b* verbindet diese mit der Außenluft. Zur Füllung wird der Hahn senkrecht gestellt, das Füllgefäß bleibt verschlossen; durch Drehung des Hahnes um 90° wird die Bürette vom Füllgefäß abgeschlossen, diese auf den Nullpunkt eingestellt und durch die Bohrung *b* mit der Außenluft verbunden. Um Verdunstung zu vermeiden, kann *b* mit Watte oder einer Gummikappe nach beendeter Titrierung verschlossen werden. Die Vorteile des Apparats liegen in der bequemen Füllvorrichtung, dem dauernden Luftabschluß der Lösungen, der selbsttätigen Nullpunktseinstellung und der Vermeidung von Schlauchverbb.; außer zum Titrieren ist er zum Abmessen besonders von stark rauchenden SS. etc. zu verwenden. Zu beziehen ist er von R. MUENCKE, Berlin. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 459. 1/9.) BUSCH.

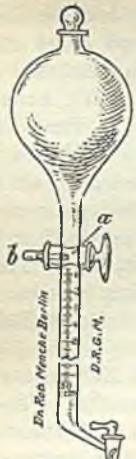


Fig. 37.

F. Haber, *Das Gasrefraktometer.* (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 460—63. 19/7. [10/5.*] Vortrag Hauptvers. der deutschen Bunsengesellsch. Hamburg. — C. **1906**. II. 1138.) SACKUR.

William Robert Lang u. **Thomas Boles Allen**, *Eine verbesserte Form des Apparates für die schnelle Bestimmung von Sulfaten und Bariumsalzen. Die Bestimmung von Zucker mit Fehlingscher Lösung.* Der von TARUGI u. BIANCHI (Gaz. chim. ital. **36**. I. 347; C. **1906**. II. 708) beschriebene App. wird durch Fortlassen des Manometers vereinfacht. Die Regulierung des Druckes wird mittels einer Gummipumpe bewirkt, die durch ein T-Stück mit dem App. verbunden ist. Das dritte Ende des T-Stückes ist mit Schlauch und Quetschhahn verschlossen und dient zur Herst. des äußeren Druckes im App. — Derselbe App. kann zur Best. von Zucker verwendet werden. Man erhält gute Resultate, wenn man die FEHLINGsche Lsg. bis auf 1 ccm zur sd. Zuckerlsg. gibt, die Konzentration der Zuckerlsg. nicht größer als 0,15 g in 75—100 ccm W. ist, und das Kochen nicht länger als 5—8 Minuten dauert. Im Original ist der App., schematisch gezeichnet, abgebildet. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 187. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1370—73. Aug. Toronto. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

J. Marek, *Quecksilberverschluß statt Kork oder Kautschuk bei der organischen Analyse.* Um die zu Ungenauigkeiten führende Anwendung von Kork oder Kautschuk zur Verb. des Wasserabsorptionsapp. mit dem Verbrennungsrohr zu vermeiden, empfiehlt Vf., aus gewöhnlichem Glas einen Hg-Verschlußteil herzustellen und diesen mit einer luftdicht schließenden, eine Hitze von 300° vertragenden Abdichtung, die aus mit geschmolzenem AgCl überzogenem Asbest besteht, mit dem Verbrennungsrohr zu verbinden. Die Art der Anordnung ergibt sich aus der Fig. 38. Anstatt das Knierohr *a* zu verwenden, kann man die Spitze des Verbrennungsrohres rechtwinklig biegen und an diese das Röhrchen *b* mittels Asbest und AgCl befestigen. Das in der Spitze des Verbrennungsrohres befindliche Ag (Tressensilber, erhältlich bei FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig) soll die Wärme zur Verdampfung des sich ansammelnden W. weiter leiten; doch wird durch vorsichtiges Erwärmen die Abdichtung nicht schädlich beeinflußt. Um das Verbrennungsrohr mittels Hg mit dem Wasserabsorptionsapp. verbinden zu können, muß dieser in

der aus Fig. 39 ersichtlichen Weise geändert werden. *K* ist eine aufgeschliffene Glaskappe, die bei der Wägung verwendet wird. — Bei der Anwendung von PbO_2

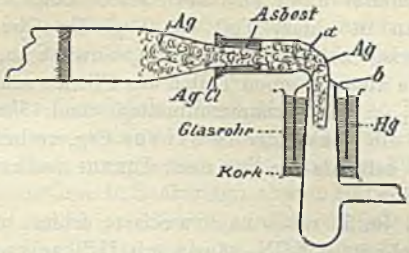


Fig. 38.

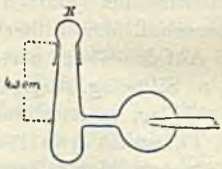


Fig. 39.

zur Absorption der Halogene etc. kann entweder das Verbrennungsrohr oder das entsprechend verlängerte Knierohr mit PbO_2 beschickt werden. — Der Hg-Verschluß ist besonders dann praktisch, wenn in derselben Röhre mehrere Verbrennungen ausgeführt werden können. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 180—84. 26/8. [Juni.] Agram.) BUSCH.

N. Schoorl, *Beiträge zu der mikrochemischen Analyse.* Der Hauptwert der mikrochemischen Analyse ist in ihrer großen Zuverlässigkeit beim Identifizieren zweier Stoffe zu suchen, während über die Kürze der Zeit, in der sich eine Analyse ausführen läßt, übertriebene Vorstellungen bestehen. Vf. hat für eine ganze Anzahl von Metallgruppen mikrochemische Trennungsmethoden ausgearbeitet u. bespricht eingehend die Analyse der Silbergruppe und der Gruppe der sauren Sulfide (As, Sb, Sn). Hier kann nur auf das Original verwiesen werden. (Chemisch Weekblad **4**. 301—13. 11/5. [März.] 483—506. 27/7. [April.] 557—77. 31/8. Amsterdam. Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

A. Gutmann, *Über eine neue titrimetrische Bestimmung von Thiosulfat, auch bei Gegenwart von Sulfit.* Nach v. PECHMANN und MANCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2374; C. **95**. II. 1042) wird $Na_2S_2O_3$ in wss. Lsg. durch Kochen mit KCN in Sulfit verwandelt, während jenes in Rhodanat übergeht.

$$Na_2S_2O_3 + KCN = Na_2SO_3 + KSCN.$$

Diese Rk. ist bei mäßigem Überschuß von KCN quantitativ, und es läßt sich nach ihr *Thioschwefelsäure* allein oder neben schwefliger S. exakt ermitteln. Zur Titration fügt man zu 50 ccm einer annähernd $^1/_{10}$-n. Lsg. des Thiosulfats etwa 1,0 g chlorfreies KCN und 2 ccm chlorfreie NaOH von 15%, erhitzt $^1/_2$ Stunde im Wasserbad, spült nach dem Erkalten in einen Meßkolben von 100 ccm, titriert in mindestens 20 ccm dieser Lsg. nach LIEBIG das Cyan mit $^1/_{10}$-n. Silberlsg., fügt hierauf $^1/_{10}$-n. Silberlsg. in bekanntem Überschuß hinzu, säuert mit HNO_3 an, verd. auf ein bestimmtes Volumen und mißt in abgemessenen Teilen des Filtrats die überschüssige Silberlsg. mit $^1/_{10}$-n. Rhodanammoniumlsg. nach VOLHARD zurück. Die Anzahl der vom Rhodan verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. Silberlsg. stimmt mit derjenigen der ccm der $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. überein; es entsprechen 1000 ccm $^1/_{10}$-n. Silberlsg. $^1/_{10}$ Molekül Thiosulfat. — Zur Titration der angewendeten $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. wird dieselbe Anzahl ccm von dieser gebraucht wie von $^1/_{10}$-n. Silberlsg. — Diese Methode ist nützlich in Fällen, in welchen Jod nicht angewendet werden kann, besonders um Thiosulfat neben Sulfit zu bestimmen, da

Sulfite auch in größerer Menge die Genauigkeit nicht beeinflussen, wenn nur HNO_3 so reichlich vorhanden ist, daß in der alkal. Fl. etwa ausgefallenes Silbersulfit, resp. -sulfat vollständig in Lsg. gebracht wird. Halogenide dürfen bei der quantitativen Best. der Thiosulfate als Rhodanat nicht anwesend sein. Zum *Nachweis von Chlor in Cyankalium* titriert man in einem Teil der Lsg. das Cyan nach LIEBIG, fügt überschüssige $^1/_{10}$-n. Silberlsg. zu, säuert mit HNO_3 schwach an, bringt auf ein bestimmtes Volumen und mißt in abgemessenen Teilen des Filtrats schließlich den Überschuß der Silberlsg. mit $^1/_{10}$-n. Rhodanammoniumlsg. nach VOLHARD zurück. Auf das Ganze berechnet, muß die Anzahl der in saurer Lsg. verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. Silberlsg. doppelt so groß sein als die der nach LIEBIG verbrauchten. Ist sie größer, so ist Chlorid vorhanden.

Um Thiosulfat qualitativ neben Sulfit rasch nachzuweisen, erhitzt man mit der 2—3fachen Menge (von der berechneten) KCN, säuert mit HCl an und prüft mit $FeCl_3$ auf Rhodan. Zum Nachweis neben Sulfid und Sulfat digeriert man die schwach alkal. Lsg. mit breiigem $CdCO_3$ kurze Zeit, filtriert vom CdS ab, fügt zum Filtrat überschüssige KCN-Lsg., kocht kurze Zeit, neutralisiert mit verd. HCl bis zur schwach alkal. Rk. unter Zusatz von Phenolphthalein und setzt $BaCl_2$ in geringem Überschuß zu; Sulfit und Sulfat werden gefällt, Rhodanat bleibt in Lsg. Man filtriert den Nd. ab und wäscht ihn aus. Löst er sich klar in HCl unter Entw. von SO_2, so war nur Sulfit vorhanden (entweder von Sulfit selbst oder von Thiosulfat herrührend); löst er sich nicht klar, so war auch Sulfat vorhanden. Das Filtrat von den Ba-Salzen enthält das Rhodanat, man säuert mit HCl an und versetzt mit $FeCl_3$-Lsg. — Zur quantitativen *Best. von Thiosulfat, Sulfid, Sulfit und Sulfat nebeneinander* versetzt man mit aufgeschlämmtem $CdCO_3$, filtriert das Gemenge von CdS und $CdCO_3$ ab, behandelt es mit Bromsalzsäure oder rauchender HNO_3 und bestimmt die gebildete H_2SO_4 als $BaSO_4$. Das Filtrat von CdS bringt man mit den Waschwassern in einen Meßkolben, füllt bis zur Marke auf, behandelt a) eine abgemessene Menge davon mit Br und fällt mit $BaCl_2$. Das $BaSO_4$ stammt von Thiosulfat; b) unterwirft eine andere abgemessene Menge mit Phosphorsäure der Dest. im CO_2-Strom und leitet die entweichende SO_2 in J-KJ-Lsg. Das so erhaltene $BaSO_4$ stammt vom Sulfit und von der Hälfte des S des Thiosulfats; c) bestimmt in einer dritten abgemessenen Menge das Thiosulfat mit KCN als Rhodanat.

Mit dieser Methode fand Vf., daß zwei *Kaliumthiosulfatpräparate* des Handels (teils trübe, teils farblose Krystalle, l. in W. unter Abscheidung von wenig S) 96% $K_2S_2O_3 \cdot 1{,}5H_2O$ und 4% K_2SO_4, das *Natriumthiosulfat* (Fixiernatron) 90% $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ und 10% $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, *Ammoniumthiosulfat*, Blättchen, in W. klar l., 97,8 bis 98,4% $(NH_4)_2S_2O_3$ u. geringe Mengen von Halogeniden enthielten; *Magnesiumthiosulfat*, weißes, körniges Pulver mit 85—86% $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$; *Calciumthiosulfat*, weißes, krystallinisches Pulver, in W. mit geringer Trübung l., reine Verb. $CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$; *Strontiumthiosulfat*, weißes, krystallinisches Pulver, in W. mit geringer Trübung l., 96—97% $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$; *Bariumthiosulfat* (selbst hergestellt), weißes, krystallinisches, in W. wl. Pulver, reines $BaS_2O_3 \cdot 1H_2O$; *Bleithiosulfat*, fast weißes, krümliges, schweres Pulver, 93,5% PbS_2O_3. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 485—500. 10/7. Hamburg. Staatl. hygien. Inst.) BLOCH.

Alceste Arcangeli, *Über den mikrochemischen Nachweis von Phosphor in mikroskopischen Präparaten pflanzlicher und tierischer Gewebe.* Man verfährt meist in der Weise, daß man die betreffenden Schnitte in eine Lsg. von Ammoniummolybdat in HNO_3 taucht, mit dest. W. wäscht und mit einem Reduktionsmittel, Pyrogallussäure (LILIENFELD u. MONTI), Zinnchlorür (POLLACCI) oder Phenylhydrazinchlorhydrat (BENSLEY), behandelt, wobei ein gelbes, bezw. blaues Molybdänoxyd

erhalten wird. Nach Vf. tritt aber durchaus nicht immer eine Fällung des P hierbei ein, besonders nicht, wenn dieser sich in organischer Bindung findet. Die Gewebe färben sich ferner verschieden blau ohne Rücksicht auf den darin enthaltenen P, so daß die Rk. durchaus nicht beweisend ist, u. man besitzt überhaupt keine sichere Methode bisher zum Nachweis von P in pflanzlichen u. tierischen Geweben. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 148—51. 29/8. [4/6] Pisa. Zoolog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

James Hendrick, *Eine Methode zur Bestimmung von Ätzkalk mit Hilfe von Zuckerlösung.* Schüttelt man ätzkalkhaltendes Pulver mit Zuckerlsg., so wird der gesamte Kalk ausgezogen und kann im Filtrat direkt titriert werden. Calciumcarbonat ist unl. in Zuckerlsg., ebenso Magnesiumoxyd, dagegen löst sich Magnesiumcarbonat nicht unerheblich darin; da jedoch Magnesium in gebranntem Kalk als Oxyd vorhanden ist, wirkt es nicht störend bei der Best. des Kalkes. Vf. verfährt zur Ausführung der Best. folgendermaßen: In eine 500 ccm Flasche gibt er 10 ccm A. — um ein Zusammenballen des Kalkes zu verhindern, wodurch kein vollständiger Auszug erzielt wurde —, fügt 5 g des gepulverten u. rasch gewogenen Kalkes hinzu, füllt die Flasche bis zur Marke mit 10%ig. Zuckerlsg. u. setzt sie sofort auf einen Schüttelapp., auf welchem sie wenigstens 4 Stdn. geschüttelt wird. Von der Lsg. wird sodann ein Teil rasch in ein 100 ccm-Kölbchen abfiltriert oder, wenn sie sich klar abgesetzt hat, nur abgegossen und mit n. HCl unter Verwendung von Methylorange titriert. Die erhaltenen Resultate, welche mit gewichtsanalytisch analysierten Proben verglichen wurden, zeigen sehr gute Übereinstimmung. (The Analyst **32**. 320—25. Sept. [5/6.*].) DITTRICH.

A. R. Thornewell, *Bestimmung von Zink.* (Ein verbessertes volumetrisches Verf.) Nach dem Verf. des Vfs., bei dem die Endrk. ganz scharf zu erkennen sein soll, nimmt man von der betreffenden Probe so viel, daß man 200 ccm Lsg. erhält, von der jeder ccm etwa 0,00327 g Zn entspricht; die Lsg. muß neutral sein und darf keine anderen unter den angegebenen Bedingungen als Sulfide fällbaren Metalle enthalten. Man sättigt nun 25 ccm oder eine zur Fällung mehr als ausreichende Menge $^1/_1$-n. NaOH mit HCl u. gibt diese zur Zinklsg., schüttelt um und füllt nach dem Erkalten mit W. auf 250 ccm auf; an einem warmen Orte läßt man den Nd. sich absetzen — dies ist der Hauptnachteil des Verf. —, zieht die überstehende, völlig geklärte Fl. ab, läßt sie erkalten, versetzt 25 ccm davon mit 25 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4, kocht auf, so daß aller H_2S entweicht, kühlt ab und titriert den Säureüberschuß mit $^1/_{10}$-n. NaOH unter Benutzung von Methylorange als Indicator zurück. Die Berechnung geschieht nach der Gleichung $x = (a + b - c) \cdot 0{,}0327$, worin x die in der Probe enthaltene Menge Zn in Grammen, a die Anzahl ccm der angewandten $^1/_1$-n. NaOH, b diejenige der $^1/_{10}$-n. NaOH und schließlich c diejenige der $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 bedeutet. (The Chemist and Druggist **71**. 413. 7/9.) HELLE.

J. Tambon, *Besonderes Verfahren zur Trennung und Bestimmung des Zinkoxyds in allen Fällen, wo dieses Produkt sich findet: 1. Zinkweiß des Handels; 2. Zinkgrau; 3. Farben im allgemeinen — Unterseefarben; 4. Lithopone.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß selbst stark erhitztes ZnO in NH_3 ebenso leicht l. ist, wie frisch gefälltes, wenn das NH_3 bestimmte Mengen von Ammoniumcarbonat u. NH_4Cl enthält. Dagegen sind die Oxyde des Pb, Fe, Cd, Bleiweiß, ZnS, $BaSO_4$, Kaolin etc., ferner metallisches Zn, Pb, Cd u. Fe in dem genannten Lösungsmittel unl. Letzteres, die sog. triammoniakalische Fl., besteht aus gleichen Vol. Ammoniak von 22° Bé und einer Lsg. von je 100 g Ammoniumcarbonat u. NH_4Cl zu je 500 ccm W. 5 g ZnO lösen sich in 150 ccm dieser Fl. innerhalb weniger Minuten. — Die triammoniakalische Fl. ist jeweils frisch zu bereiten. 1. Zinkweiß des

Handels: 10 g des pulverisierten Prod. schüttelt man einige Minuten mit 300 ccm der triammoniakalischen Fl., läßt 10 Minuten stehen, filtriert durch ein tariertes Doppelfilter, wäscht den Filterinhalt mit einer Ammoniumcarbonatlsg. (100 g auf 500 ccm) aus, spült mit h., destilliertem W. und A. nach und trocknet. Die ammoniakalische Zinkoxydlsg. kann zur Kontrolle nach SCHAFFNER titriert werden. Der Rückstand besteht bei reinem Zinkweiß aus Eisen- und Bleioxyd und beträgt nicht mehr als 1—2%. Sind im Zinkweiß in W. l. Salze enthalten, so ist ersteres zunächst mit W. auszuwaschen.

2. Zinkgrau: Man behandelt 10 g des Prod. ½ Stunde in der oben angegebenen Weise mit 300 ccm der triammoniakalischen Fl. und löst den Rückstand in verd. HCl, um die Metalle (Zn, Cd, Pb, Fe) von ev. vorhandener Kohle, Ocker, pulverisiertem Schiefer etc. zu trennen. Aus der salzsauren Lsg. fällt man Pb und Cd durch H_2S u. aus dem vom H_2S befreiten Filtrat Zn u. Fe durch Na_2CO_3. Man verwandelt die beiden Carbonate durch Glühen in Oxyde und trennt das ZnO vom Fe_2O_3 durch die triammoniakalische Fl. Das PbS u. CdS löst man in HNO_3, verwandelt die Nitrate in Sulfate, behandelt das Gemisch mit H_2SO_4-haltigem W., filtriert das $PbSO_4$ ab und bestimmt im Filtrat das Cd als CdS.

3. Zinkweiß oder Zinkgrau in weißen, grauen und braunen Farben: Man behandelt 25 g der Farbe mit einem geeigneten Lösungsmittel (A., CS_2) zur Entfernung des Verdünnungsmittels, Öles, Harzes und Resinats, und verfährt alsdann wie bei 1. und 2.

4. Farben im allgemeinen: Enthält die Farbe kein Schweinfurter Grün, so verfährt man wie bei 3., andernfalls wie folgt: Man entfernt zunächst aus 25 g der Farbe das Öl, Harz etc. nach 3., behandelt darauf den getrockneten, gewogenen Rückstand zwecks Entfernung des Schweinfurter Grüns u. der freien As_2O_3 mehrere Stunden mit NH_3, bringt den Rückstand wiederum zur Wägung und ermittelt in diesem die ZnO-Menge durch die triammoniakalische Fl.

5. Lithopone: Ist das Lithopon in Pulverform vorhanden, so zieht man 10 g desselben zunächst mit sd. W. aus, um die l. Salze zu bestimmen, behandelt darauf den unl., getrockneten und gewogenen Rückstand mit der triammoniakalischen Fl., bringt den Rückstand wiederum zur Wägung, löst das ZnS in HCl und bestimmt in der Lsg. das Zn auf übliche Weise. Liegt pastenförmiges Lithopon vor, so entfernt man zuerst das Verdünnungsmittel, Öl, Harz etc. in der bei 3. angegebenen Weise und verfährt dann wie oben weiter. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 823 bis 829. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Karl Enoch, *Über den Nachweis und die Bestimmung von Quecksilber im Harn.* 500 ccm Harn, mit NaOH schwach alkal. gemacht, werden kurze Zeit über freiem Feuer erhitzt, bis sich die Phosphate abgeschieden haben, die das ganze im Harn enthaltene Hg mit sich führen. Dann wird die klare Fl. abgegossen, der Nd. auf einem Filter gesammelt, mit wenig k. W. ausgewaschen und mit einer Lsg. von 5 ccm HNO_3 (D. 1,4) auf 100 ccm W. gel. Hierauf wird das Filter mit h. W. ausgewaschen, bis das Gesamtfiltrat höchstens 150 ccm beträgt und durch Zusatz von HNO_3 (D. 1,4) zur Fl. deren Gehalt daran auf 5 Vol.-% gebracht. Zum Nachweise des Hg wird nun eine WINKLERsche Drahtnetzzylinderelektrode aus Pt in einer HNO_3-haltigen $CuSO_4$-Lsg. durch einen schwachen Strom von ⅓ Ampère in 20 Minuten verkupfert und nach dem Abspülen mit W. in die Phosphatlsg. eingetaucht und mit dem negativen Pol verbunden. Als positiver Pol wird in die Achse der Elektrode eine Pt-Spirale eingehängt. Wird dann der Strom mit ½ Ampère geschlossen, so schlägt sich Hg, wenn vorhanden, schnell nieder u. ist auf der roten Cu-Schicht selbst in geringsten Mengen sicher zu erkennen. Zur quantitativen Best. ist genau so zu verfahren, nur muß die Elektrode vorher gewogen und außerdem

muß dafür gesorgt werden, daß die Fl. nur wenig Hg, etwa 0,02 g in 100 ccm, enthält, um ein Herabfallen des Hg von der Kathode zu vermeiden. Nach 2 Stunden können dann die beiden Elektroden aus der Fl., ohne den Strom zu unterbrechen, herausgenommen u. zum Abspülen wiederholt in reines W. getaucht werden. Die Kathode wird hierauf mit destilliertem W. abgespült, mit Filtrierpapier fast trocken gesaugt und in einem Vakuumexsiccator völlig getrocknet. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 307—8. 30/8. Hamburg.) RÜHLE.

F. A. Gooch und **F. H. Heath**, *Die jodometrische Bestimmung von Kupfer.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 119—29. — C. **1907**. II. 847.) MEUSSER.

W. A. Davis und **C. A. Klein**, *Die Analyse von Bleiweiß.* Die Analyse reinen Bleiweißes bietet keine Schwierigkeiten, handelt es sich dagegen um die Unters. von mit Öl bereits verriebenem Bleiweiß, so können bei Doppelbestst. erhebliche Abweichungen der erhaltenen Ergebnisse vorkommen. Solche Unterschiede können verursacht sein 1. durch die Art des Untersuchungsverf. und 2. durch Änderungen in der Zus. des Bleiweißes als Folge der Einw. des Öles oder von dessen Bestandteilen auf das Bleiweiß. Vff. haben nach beiden Richtungen hin vergleichende Verss. angestellt. — 1. Von den 3 Bestandteilen des Bleiweißes ist PbO leicht und sicher durch Erhitzen von 1,5 g bis zum konstanten Gewichte zu bestimmen. Der Gehalt an CO_2 ist nach dem Verf. von DAVIS (Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 792) durch Zers. von 3 g mit verd. HNO_3 und Absorption der CO_2 durch KOH bis auf 0,03 % genau festzustellen. Das vielfach angewandte Verf., welches in dem Erhitzen von Bleiweiß in einem Strome trockener, CO_2-freier Luft beruht und PbO, CO_2 und H_2O nebeneinander zu bestimmen gestattet, gibt auch ziemlich gute Werte, versagt aber bei mit Öl verriebenem Bleiweiß; denn da es nicht möglich ist, die letzten Spuren Öl — wahrscheinlich nie mehr als 0,3 % — durch Extraktion wieder zu entfernen, fallen die Werte für CO_2 nach diesem Verf. um 0,8—1 % zu hoch aus und für W. entsprechend höher. Für Betriebszwecke sind diese Verff. indes zu umständlich und zeitraubend, hierzu empfiehlt sich die gasvolumetrische Best. der CO_2. Vff. geben einen App. an, der im wesentlichen aus dem Entwicklungsgefäß und dem in bekannter Weise unter Hg-Verschluß stehenden Meßgefäß besteht. Die Handhabung des App. ist die übliche. Abzuwägen ist genau 1 g Bleiweiß, das durch 5 ccm verd. HNO_3 zers. wird. Die Ergebnisse sind genau.

2. Die Entfernung des Öles aus mit solchem verriebenen Bleiweiß geschieht am besten zunächst durch wiederholtes Ausziehen von 25 g mit je 200 ccm säurefreiem Ä., hieran schließt sich dann die Extraktion im Soxhletapp. Aber selbst durch vierzehntägiges Ausziehen mit Ä. sind die letzten Spuren Fett nicht zu entfernen; es ist dies am Auftreten eines Schaumes beim Auflösen einer Probe so behandelten Bleiweißes in verd. HNO_3 zu erkennen. Erhitzen auf 110° veranlaßt noch keine Zers. von Bleiweiß, die aber bei 120° einsetzt, indem sich W. verflüchtigt; bei 171° beginnt auch CO_2 zu entweichen. Bei 212° wird das W. vollständig ausgetrieben, CO_2 nur zum kleinen Teile. Die Tatsache, daß mit Öl verriebenes Bleiweiß seine Zus. beim Lagern etwas ändert, ist wohl der Hauptgrund für gelegentlich vorkommende Analysenunterschiede. Vff. ließen eine solche Probe, die, so weit wie möglich vom Öl befreit, 86,06 % PbO und 11,27 % CO_2 (PbO : CO_2 = 7,64) enthielt, 3 Wochen in einer bedeckten, weithalsigen Flasche lagern und konnten dann eine Abnahme des Gehaltes an PbO auf 85,76 % und eine Zunahme des Gehaltes an CO_2 auf 11,89 % (PbO : CO_2 = 7,21) feststellen. Eine weitere Veränderung trat selbst nach zweimonatigem Lagern nicht mehr ein. Nach allem ist zu sagen, daß die Unters. von mit Öl verriebenem und davon nach Möglichkeit befreitem Bleiweiß keinen sicheren Anhalt über die Zus. der ursprünglich

verwandten Substanz zu geben vermag, daß die gewonnenen Ergebnisse vielmehr nur Näherungswerte darstellen, die für CO_2 leicht um mehr als 0,5 %, auf Bleiweiß umgerechnet um mehr als 3 % von den wahren Werten abweichen können. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 848—50. 15/8. [3/6.]). RÜHLE.

Emilio Gabutti, *Über den Nachweis des Sulfonals im Trional und Tetronal.* (Gaz. chim. ital. **37**. II. 52—54. 27/7. — C. **1907**. II. 744.) DÜSTERBEHN.

W. J. Bush & Co., *Die Kennzeichen des ätherischen Öles aus ostindischem Sandelholz.* Vff. sprechen, gestützt auf ihre Erfahrung, die Ansicht aus, daß die gegenwärtig für die optische Drehung des Öles geltenden Grenzwerte einander zu nahe liegen, daß keine stetige Beziehung zu beobachten ist zwischen der optischen Aktivität und der Löslichkeit, daß durch die Löslichkeitsprobe, selbst wenn sie bei 20° angestellt wird, eine große Zahl völlig reiner Öle ausgeschlossen wird, daß die vorgeschlagene Forderung: Santalolgehalt bei der Acetylierung nicht unter 94 %, zu hoch ist, und schließlich, daß die von der (brit.) Pharmakopoe für das Öl angegebenen physikalischen Konstanten nicht für die Hauptmenge reinen ostindischen Sandelholzöles zutreffen. (The Chemist and Druggist **71**. 448. 14/9. Lab. von W. J. BUSH & Co., Ltd.) HELLE.

F. A. Steensma, *Eine neue Reaktion auf Antipyrin.* Man löst 1 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und 5 ccm 25 %ig. HCl in absol. A. zu 100 ccm auf, vermischt eine Spur der auf Antipyrin zu prüfenden Substanz mit einigen ccm dieser Lsg., und dampft in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbad zur Trockene. Bei Ggw. von Antipyrin hinterbleibt ein hellroter Fleck oder Ring. — Salipyrin und Acetopyrin geben die Rk. auch, Pyramidon aber nicht. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 1066—67. 7/9.) HENLE.

C. J. Lintner, *Über die Bestimmung des Stärkegehaltes in Cerealien durch Polarisation.* (Vgl. auch Ztschr. f. ges. Brauwesen **30**. 109; C. **1907**. I. 1078.) Die neueren Verff. von BAUMERT und BODE (Ztschr. f. angew. Ch. **13**. 1074; C. **1900**. II. 1134), sowie von H. T. BROWN (Ztschr. f. ges. Brauwesen **28**. 97; C. **1905**. I. 775) lassen in bezug auf schnelle und bequeme Ausführung zu wünschen übrig. Vf. berichtet deshalb über ein Verf., das bei schneller Ausführung zufriedenstellende Ergebnisse liefert, und dessen grundlegende Versuche **G. Belschner** (Inaugural-Dissertation, München 1907) ausgeführt hat. Hiernach werden 2,5 g der fein gemahlenen Substanz mit 10 ccm W. verrieben und dann mit 15—20 ccm konz. HCl (D. 1,19) gemischt. Nach 30 Minuten ist Lsg. eingetreten; man spült in ein 100 ccm-Kölbchen, fällt durch Zusatz von 5 ccm einer 4 %ig. Phosphorwolframsäurelsg. die Eiweißstoffe aus und füllt mit verd. HCl (D. 1,125) bis zur Marke auf. Das blanke Filtrat hiervon wird in einem 200 mm-Rohr in einem Polarisationsapp. mit Na-Licht polarisiert. Die Berechnung des Gehaltes der Lsg. an Stärke erfolgt in bekannter Weise. Für das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ wurde gefunden für Gerstenstärke 200,3°, Roggenstärke 201,6°, Weizenstärke 202,4°, Maisstärke 201,5°, Reisstärke 202,5° und Kartoffelstärke 204,3°, im Mittel 202°. Die nach diesem Verf. erhaltenen Werte sind niedriger als die nach dem Dampftopfverf. gewonnenen, kommen aber den wahren Stärkewerten jedenfalls näher als letztere, da bei dem Dampftopfverf. die Pentosane als Stärke mit bestimmt werden. Werden diese nach dem Verf. von LINTNER (Ztschr. f. angew. Ch. **11**. 726; C. **98**. II. 644) bestimmt und von dem nach der Inversion ermittelten Stärkewerte abgezogen, so werden auch nach dem Dampftopfverf. Werte erhalten, die, wie Verss. mit Gerste gezeigt haben, annähernd mit den durch Polarisation erhaltenen Werten überein-

stimmen. Das Polarisationsverf. eignet sich zur Unters. aller stärkehaltigen Rohstoffe, sowie von stärkehaltigen Erzeugnissen und Abfällen der Müllerei- und Stärkeindustrie. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 205—8. 1/8. München. Gärungschem. Lab. der K. Techn. Hochschule u. der Wissenschaftl. Station für Brauerei.) RÜHLE.

J. Fiehe, *Über die polarimetrische Bestimmung der Zuckerarten im Honig.* Als Erwiderung auf die Arbeit von LEHMANN u. STADLINGER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 397; C. **1907**. I. 1555) erwähnt Vf. zunächst, daß die hierin aufgestellten Formeln zur Berechnung von Stärkesirup u. Saccharose zweifellos richtiger sind als die von HAENLE hierfür benutzten. Diese sollen aber nur zur annähernden Berechnung bei groben, zu Betrugszwecken ausgeführten Handelsverfälschungen dienen und sollen nicht für linksdrehende Honige benutzt werden, die nach HAENLE (Chemie des Honigs, Straßburg 1896, S. 62) nicht mit Stärkezucker oder Saccharose gefälscht sind. Auf diese Vorbedingungen haben LEHMANN und STADLINGER bei ihrer Prüfung des HAENLEschen Verf. keine Rücksicht genommen; sie haben vielmehr ihren Beispielen völlig anormale, linksdrehende Honige zugrunde gelegt und können dann natürlich mit dem HAENLEschen Verf. keine richtigen Ergebnisse erhalten.

Vf. hebt ferner hervor, daß es bei den zurzeit geübten Fälschungen mit Kunsthonig und Invertzuckersirup erforderlich ist, den äußeren Eigenschaften eines Honigs mehr Beachtung als bisher zu widmen, da auf Grund der chemischen Analyse zumeist keine Beanstandung erfolgen kann. Wohl aber sind Geschmack, Aroma, Farbe u. Konsistenz des Honigs für den erfahrenen Honigchemiker wertvolle Kennzeichen, die unter Umständen ausschlaggebend sein müssen. Die LEYsche Silberprobe kommt erst in zweiter Linie in Betracht; bestätigt sie den Befund der Sinnenprüfung, so ist der Honig zu beanstanden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 299—304. 15/8. Straßburg.) RÜHLE.

H. L. Visser, *Die Glucosebestimmung im Harn* pflegt nach Arbeitsweisen unternommen zu werden, die auf der Eigenschaft der Glucose in wss. Lsg. beruht, Cu- und Hg-Salze zu reduzieren, unter B. von CO_2 u. A. zu vergären und den polarisierten Lichtstrahl abzulenken. Vf. macht zunächst auf die Unvollkommenheiten dieser verschiedenen Methoden aufmerksam: Die Reduktion mit Cu-Lsg. gibt, abgesehen von zufälligen Bestandteilen medikamentösen Ursprungs zu hohe Werte bei Ggw. von Lävulose, Milchzucker, Pentosen, Eiweiß, Glucuronsäure u. gepaarten Glucuronsäuren, die Gärungsmethode gibt zu hohe Werte bei Ggw. von Lävulose und auch der Polarisationsunterschied vor und nach der Gärung gibt gute Werte nur wenn keine Lävulose zugegen ist. Um sicher zu gehen, muß man alle 3 Methoden kombinieren. Geben Gärungsmethode und Polarisation übereinstimmende Werte, dann kann allein Glucose gegenwärtig sein. Stimmen die erhaltenen Werte nicht überein, dann muß man reduzieren. Ein Urin z. B., der neben 2% Glucose 1% Lävulose enthält, hätte, nach der Cu-Reduktionsmethode untersucht, 2,94% Glucose, nach der Polarisationsmethode nur 0,44%. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 820—23. 6/7. [Mai.] Nijmegen.) LEIMBACH.

Technische Chemie.

Georges Claude, *Über die Unglücksfälle beim Arbeiten mit komprimiertem Sauerstoff und eine Versuchsanordnung, um sie zu vermeiden.* Bei zu schneller Öffnung des Reduzierventils auf den käuflichen Sauerstoffbomben hat man Ex-

plosionen mit Flammenerscheinung beobachtet, weil infolge der starken Kompression des Gases im Reduzierventil der Ebonit bis zur Verbrennungstemperatur erwärmt wurde. Um das zu vermeiden, genügt es, das Ebonitstück so weit zu verkleinern, daß es nicht mehr den ganzen Querschnitt der Sackgasse einnimmt, und der Kanal in einen kleinen, rückwärts geschlossenen Fortsatz aus Metall ausläuft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 387—89. 12/8.*) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Mylius und E. Groschuff, *Über Entstehung und Veränderung von wasserhaltigem Glas.* Während unter gewöhnlichen Umständen Glas durch saure Reagenzien im Laufe der Zeit nicht verändert zu werden pflegt, war dies in zwei Fällen bei Glasröhren, die einige Zeit in Akkumulatoren zur Trennung der Bleiplatten benutzt wurden, geschehen.

I. Glasröhren, welche einer 15 Jahre in Betrieb befindlichen Batterie entnommen waren, zeigten sich äußerlich zwar unverändert, blätterten aber bei leichtem Erwärmen an der Oberfläche ab unter Abgabe von W. Über konz. H_2SO_4 oder im Vakuum wurden sie an der Oberfläche rauh. Das während eines Tages im Vakuum abgegebene W. wurde beim Aufbewahren über W. wieder aufgenommen, und die Risse heilten aus. Die Wasserabgabe erfolgt nicht sprungweise, sondern steigt mit zunehmender Temperatur kontinuierlich an; sie ist verhältnismäßig am größten etwas oberhalb 100°. Bei 500° sind noch geringe Mengen W. im Glase enthalten. Bei allmählichem Erwärmen auf 500° fand ein starkes Abblättern durchsichtiger Lamellen (bis zu 4 mm lang u. 0,01—0,2 mm dick) statt ohne Anzeichen von Trübung oder Krystallisation. Bei raschem Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 400° findet eine Art Entglasung statt, bei welcher die Oberfläche des Glases von zahllosen kleinen Blasen durchsetzt ist, so daß das Glas u. Mk. wie Schaum aussieht. Die Blasen sind um so größer, je langsamer sie entstanden. Ferner zeigten sich von den Blasen ausgehend zahlreiche kurze Risse und Sprünge. Die entstandene weiße Rinde läßt sich leicht mit dem Messer abschaben. Der Kern des Glases ist leichter schmelzbar als die Rinde. Er unterscheidet sich von einem rationellen Glase durch einen großen Gehalt an Alkalien und einen geringen an Kalk u. Tonerde. Verglichen mit dem Kern hat die Rinde, bezogen auf 100 Gewichtsteile SiO_2, 11,1 Teile Alkali (vorzugsweise das Kali) verloren und gegen 8,1 Teile W. aufgenommen; die Wasseraufnahme (5,8%) betrug also beinahe viermal soviel, als einer Substitution des Alkalis im Äquivalentverhältnis entspricht.

II. Während das erste Glas wenigstens seinen mechanischen Zweck noch erfüllt hatte, war ein anderes Glas nach dreijähriger Benutzung in Akkumulatoren in Stücke zerfallen. Es zeigte in besonders hohem Grade die vorbeschriebenen Verwitterungserscheinungen. Die Wasserdampfblasen traten, entsprechend der geringeren Widerstandsfähigkeit des Glases, nicht so massenhaft auf. Bei raschem Erhitzen auf Temperaturen oberhalb ca. 350° fand außerdem noch die B. einer neuen festen Phase in der Glasoberfläche statt; es blieb unentschieden, ob diese amorph oder krystallisiert ist. Der Analyse des Kerns zufolge lag ein extrem kalkarmes und alkalireiches Glas (fast ein Wasserglas) vor. Bezogen auf 100 Gewichtsteile SiO_2, hatte die Rinde 30,6 Teile Alkali verloren und 15,5 Teile W. (ca. 12%) aufgenommen.

Kali- u. *Natronwasserglas* lieferten als gröbere Pulver mit verd. H_2SO_4 lockere Rückstände (im wesentlichen SiO_2) mit 12—13% W. Die extrahierten Teilchen zeigten keine Neigung zur B. von Blasen; dagegen erfolgte deutliche Trübung durch Ausscheidung fester Bestandteile. Unter anderen Bedingungen enthält extrahiertes Wasserglas noch viel mehr W. (cf. MYLIUS und FOERSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1092; C. **89**. I. 759; FOERSTER, Ztschr. f. anal. Ch. **33**. 299; C. **94**. I. 243; II. 258).

Das grüne, zu den Gefäßen der Akkumulatoren verwandte Glas zeigte sich nach 15-jährigem Gebrauch unverändert.

Im Einklang mit den Veränderungen, welche die Gläser durch die Akkumulatorensäure erlitten hatten, stand auch das Verh. frischer Bruchflächen dieser Gläser bei der Eosinprobe nach MYLIUS.

Merkliche Aufnahme von H_2SO_4 hatte bei den Gläsern nicht stattgefunden. Wäre statt H_2SO_4 W. als Extraktionsmittel angewandt worden, würde auch SiO_2 in Lsg. gegangen sein. Bei verd. H_2SO_4 bleibt SiO_2 so gut wie ganz im Rückstande; doch wird auch bei reinem Wasserglas niemals reine SiO_2 erhalten. Die äußerste Schicht technischer Glasgeräte stellt daher immer nur alkaliarmes Glas dar, dessen Wassergehalt im Maximum dem des extrahierten Wasserglases nahekommt. Die Hydratation des Glases bei der Einw. von SS. ist um so geringer, je weniger aus dem Glase herausgel. wird (in Übereinstimmung mit den Veres. von FOERSTER, l. c., sowie von TSCHERMAK, Ztschr. f. physik. Ch. **53**. 349; C. **1905**. II. 1408). (Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 101—18. 27/8. [17/6.] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) GROSCHUPF.

Woolsey Mc A. Johnson, *Die Elektrometallurgie des Zinks.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über die in Amerika gebräuchliche elektrometallurgische Behandlung des Zn, über verschiedene hierbei gebräuchliche Verff. und Maschinen und deren Wirkungsweise. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 850—51. 15/8. [1/2.].) RÜHLE.

Edmund O. v. Lippmann, *Rohrzucker und Rübenzucker und die Produktionsverhältnisse von Zuckerrohr und Zuckerrübe.* Ausführliches Referat der kolonialen Zuckerindustrie nebst der auf dem 8. internationalen landwirtschaftlichen Kongreß Wien 1907 gefaßten Resolution. Die Entw. der Rohrzuckerproduktion, hauptsächlich unter dem Einflusse der amerikanischen Begünstigungen, ist gefahrdrohend für die europäische Rübenzuckerindustrie; es ist für diese durchaus notwendig, sich zu organisieren, zunächst in den einzelnen Produktionsländern u. später international. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zuck.-Ind. u. Landw. **36**. 561—78. [21/5.*] Wien. 8. Internat. landwirtschaftl. Kongreß.) BRAHM.

F. Strohmer, *Rohrzucker und Rübenzucker und die Produktionsverhältnisse von Zuckerrohr und Zuckerrübe.* Umfassendes Referat über die Anteilnahme des Zuckerrohrs u. der Zuckerrübe an der Zuckerproduktion, u. Vorschläge, um der scharfen Konkurrenz des Rohrzuckers gegenüber dem Rübenzucker vorzubeugen. Vf. erachtete für notwendig, den Konsum des Rübenzuckers in jedweder Weise zu fördern, ferner eine möglichst vollständige u. rationelle Verwertung aller Abfälle der Rübenverarbeitung anzubahnen, u. erachtet es für eine Pflicht aller dazu berufenen landwirtschaftlichen Organe, die Rübensamenzucht mit allen zu Gebote stehenden Mitteln zu fördern. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zuck.-Ind. u. Landw. **36**. 578—91. [21/5.*] Wien. 8. Internat. landwirtschaftl. Kongreß.) BRAHM.

G. Heinzelmann, *Spiritus- und Preßhefefabrikation.* Bericht über Fortschritte und Neuerungen im 2. Semester 1906. (Chem. Ztschr. **6**. 265—72. 15/9. Charlottenburg.) BLOCH.

Patente.

Kl. 10b. Nr. 186775 vom 6/4. 1906. [8/7. 1907].
(Dem auf das Verf. gerichteten Anspruch 1 der diesem Pat. zugrundeliegenden Anm. ist die Priorität des franz. Pat. vom 8/11. 1905 gewährt.)

A. E. Tavernier, Puteaux (Seine, Frankr.), *Verfahren und Einrichtung, Briketts, die mit vegetabilischen, gegen Feuchtigkeit empfindlichen Bindemitteln, besonders Zellstoffablauge, hergestellt sind, durch Verkohlung des Bindemittels im Brikett wetterbeständig zu machen.* Das Verkohlen des Bindemittels geschah bisher unter Luftabschluß oder in Räumen, die mit h. indifferenten Gasen gefüllt sind, wobei indessen den Briketts ein Teil ihrer flüchtigen Brennstoffe entzogen und dadurch ihre Heizkraft nicht unwesentlich herabgesetzt wird. Um dies zu vermeiden, werden nun die Briketts innerhalb dauernd erhitzter, geschlossener Räume für einige Zeit der Einw. der Dämpfe von hoch erhitzter *Chlorwasserstoffsäure* ausgesetzt, wodurch ihre Trocknung erfolgt, und ihr Bindemittel die angestrebte Widerstandsfähigkeit gegen Temperatur- und Nässeeinw. erhält. Die zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Einrichtung ist mit einer Vorrichtung zur Wiedergewinnung der S. in möglichst wasserfreiem Zustande verbunden.

Kl. 12e. Nr. 187729 vom 25/9. 1904. [25/7. 1907].

Emil Barthelmess, Neuß a. Rh., *Vorrichtung zum Reinigen von Staubluft oder Gasen nach Art der Desintegratoren mit Wassereinspritzung.* Um die Wrkg. der zur *Staubluftreinigung* mittels *Wassereinspritzung* dienenden *Desintegratoren* ohne erhebliche Steigerung der einen großen Kraftaufwand erfordernden Umdrehungszahl zu erhöhen, sind nun die Stäbe einer oder mehrerer rotierender Stabreihen der *Desintegratorschlagkörbe* durch möglichst viele, eng beeinander stehende Flügel geeigneter Form ersetzt, so daß trotz der vermehrten Stabanzahl schon bei geringer Tourenzahl sehr große Luft-, bezw. Gasmengen von dem Staubsammler angesaugt und fast vollkommen gereinigt werden.

Kl. 12g. Nr. 186980 vom 28/4. 1906. [19/7. 1907].

Hans Kužel, Baden b. Wien, *Verfahren zur Peptisation der koagulierten Kolloide der Elemente: Chrom, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium, Bor und Silicium.* Entgegen der bisherigen Annahme (vgl. ZSIGMONDY, Erkenntnis der Kolloide, Kap. 20, Abschnitt I [Solbildung], b. Peptisation und Pektisation, S. 165, und ebenda, Abschnitt II, Einige Worte über Gelbildung, S. 176 u. ff.) lassen sich nun die *koagulierten Kolloide* der Elemente *Chrom, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium, Bor* u. *Silicium* durch verd. Lsgg. von *Elektrolyten*, insbesondere durch alkal., z. B. durch *Ammoniak* oder *Ammoniumbasen*, überhaupt *organische* oder *anorganische Basen* oder deren *Carbonate* sehr leicht u. genau so u. unter denselben Bedingungen peptisieren wie diejenigen Gele der kolloidalen Sulfide, Oxyde usw., welche von ZSIGMONDY (a. a. O., S. 176) unvollkommen irreversible Hydrosole genannt werden. Vers. man z. B. *kolloidales Wolfram* in koagulierter, pastenartiger Form mit Ammoniak oder einer Ammoniumbase, z. B. *Methylamin* usw., bis es nach öfterem Umschütteln eben anfängt, ganz schwach danach zu riechen, bezw. bis Lackmuspapier anfängt, eben schwach gebläut zu werden, so geht nach kurzer Zeit das gesamte *Gel* beim Verdünnen mit ausreichend viel reinem dest. W. in eine Pseudolsg. über, welche im auffallenden Lichte tintenartig undurchsichtig aussieht, in dünner Schicht aber durchsichtig ist und beim Bestrahlen durch eine Sammellinse

den Tyndalleffekt zeigt, d. h. polarisiertes Licht reflektiert. Die so gebildeten *Sole* gehen bei weiterer Einw. des Ammoniaks abermals rasch in Gele über, welchen Vorgang man in der Kolloidchemie mit dem Fachausdruck *Pektisation* bezeichnet (ZSIGMONDY, l. c., S. 165). Durch geringe Mengen fixer Alkalien (z. B. Ätzalkalien oder kohlensaure Alkalien) wird die *Peptisation* in gleicher Weise hervorgerufen. Solche peptisierten kolloidalen Metalle haben in konz. Form ein hohes Bindevermögen für trockene Pulver, z. B. *Metallpulver*, u. behalten dasselbe auch in pektisierter Form bei; sie sollen daher zur Herst. von *Glühfäden aus kolloidalen Metallen* unter Beigabe pulverförmiger Stoffe benutzt werden. Sie können auch mit *kolloidalem Blei* oder Bleipulver zu *plastischen Massen* verbunden werden, welche in entsprechende Formen gepreßt und in krystallinisches Metall zurückverwandelt, als *Geschosse* von hohem D. und großer Zähigkeit dienen sollen.

Kl. 12h. Nr. 186453 vom 20/1. 1906. [2/7. 1907].

Gustav Thiele, Charlottenburg, *Edelmetallelektrode für elektrolytische Zwecke, die durch Edelmetalldrähte an eine mit Hartgummi oder einem anderen unangreifbaren Material isolierte Zuleitung oder als Zuleitung dienende andere Elektrode entgegengesetzter Polarität angeschlossen ist.* Die des Kostenpunktes wegen aus unedlem Metall, insbesondere Kupfer, bestehenden *Zuleitungen* zu den aus edlem Metall, insbesondere aus *Platindrahtnetz* oder *Platinfolie* bestehenden *Anoden* hat man bisher vor der Zerstörung durch die anodischen Zersetzungsprodd. bei der Elektrolyse durch Glasröhren zu schützen gesucht, in deren Wandungen einzelne Platindrähte eingeschmolzen wurden, um die Verb. zwischen der Zuleitung u. dem Platinnetz oder der Platinfolie herzustellen. Wegen der Zerbrechlichkeit der Glasröhren hat man das Glas durch *Hartgummi* zu ersetzen gesucht, doch wird dieses an den Stellen, wo es von den Platindrähten durchsetzt wird, also rings um den Draht, durch die elektrolytischen Zersetzungsprodd. im Entstehungszustande schnell zerstört, so daß die unedlen Zuleitungen vom Elektrolyten etc. angegriffen wurden. Um dies zu vermeiden, wird nun an der Durchführungsstelle auf den Platindraht eine *Glasperle* aufgeschmolzen, welche ganz oder teilweise in die isolierende Umhüllung (Hartgummi) der Zuleitung eingebettet wird. Da eine solche Glasperle sich leicht lockert, so ist es erwünscht, ihr einen besonderen Halt zu verleihen. Zu diesem Zweck wird, nachdem der Draht nebst der Perle durch Einklemmen oder auf andere Weise an der Zuleitung befestigt ist, diese auf elektrolytischem Wege mit einem Metallüberzug versehen, der an der Anschlußstelle die Glasperle von unten her umfaßt und so ein sicheres Widerlager für sie bildet. Man stellt vorteilhafterweise diesen Überzug aus einem gegen den Elektrolyten verhältnismäßig widerstandsfähigen Material, z. B. Blei oder Silber, her, um für den Fall, daß sich die Perle doch lockern sollte, noch eine gewisse Sicherheit gegen die zerstörende Wrkg. des Elektrolyten zu haben. Über den Metallüberzug wird dann die isolierende M. gelegt. Statt des Glases kann auch ein ähnliches Material, z. B. Porzellan, verwendet werden. Ferner können auch mehrere Drähte mit einer einzigen Glasperle umschmolzen werden. Auch ist es selbstverständlich, daß die Gestalt des aufgeschmolzenen Glasstückes nicht notwendigerweise perlenähnlich sein muß, sondern daß auch eine andere geeignete Form gewählt werden kann.

Kl. 12h. Nr. 186878 vom 8/11. 1905. [18/7. 1907].

Richard Abegg, Breslau, **The Reason manufacturing company ltd.** und **Henry Stafford Hatfield**, Brighton, *Verfahren der Elektrolyse von Lösungen der Quecksilberoxydsalze.* Platin kann bei der Elektrolyse von Quecksilberoxydsalzlösungen, insbesondere beim Betrieb von *Meßinstrumenten*, als Kathode nicht verwendet werden, da sich das Platin sofort amalgamiert, und das Quecksilber nicht

sofort, sondern nur von Zeit zu Zeit in großen Kügelchen von der Kathode abfällt. Ebenso ist Kohle ausgeschlossen, da sie zerfällt. Es wurde nun eine Stoffgruppe gefunden, welche als wirksame und widerstandsfähige Kathode in *Quecksilberoxydsalzlösungen* verwendet werden kann. Zu dieser Stoffgruppe gehören *Iridium, Tantal, Niobium, Vanadium, Silicium* (in Form eines dichten, graphitischen Siliciums) und *Magnetit* (natürlicher oder künstlicher). Diesen Stoffen, die sämtlich eine in chemischer Hinsicht gleiche oder höhere Indifferenz als Iridium gegenüber Quecksilberoxydsalzen besitzen, ist ferner die Eigenschaft gemeinsam, daß sie die Elektrizität verhältnismäßig gut leiten u. eine gleiche oder höhere Härte als das Iridium besitzen. Wenn man aus dieser Gruppe das Iridium wählt, so verwendet man es zweckmäßig gewalzt oder auf Glas niedergeschlagen und mit Iridiumschwarz überzogen oder auch ohne dieses. Tantal, Niobium und Vanadium verwendet man in Form von Folie oder Draht. Soll Silicium als Kathode benutzt werden, so kann man es in Scheiben schneiden u. zwei derartige Scheiben mit einem Stück Platinfolie dazwischen zusammenlegen, wobei alles Platin, das mit dem Elektrolyten in Berührung kommt, durch einen Überzug von Glas oder dergleichen zu schützen ist. Der Magnetit kann im elektrischen Bogen oder in der Knallgasflamme auf Platindraht aufgeschmolzen werden, worauf das freiliegende Platin mit Glas überzogen wird.

Kl. 12h. **Nr. 187029** vom 9/5. 1906. [23/7. 1907].

Carl Lindemann, Magdeburg, *Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Kohle- und Graphitelektroden für wässrige Elektrolyse.* Bekanntlich weichen Kohlenelektroden nach längerem Gebrauch für wss. Elektrolyse vollständig an der Oberfläche auf, was darauf zurückgeführt wird, daß die einzelnen Kohleteilchen nicht fest aneinander hängen und so auf der einen Seite Kathode und auf der anderen Seite Anode werden; die infolge dessen bei der Elektrolyse gebildeten Zersetzungsprodukte zerstören die Kohle schnell. Zur Vermeidung dieses Übelstandes werden nun die *Poren* des Elektrodenmaterials nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern der Elektrode ganz oder teilweise mit einem *elektrischen Leiter erster Klasse* ausgefüllt, der von dem entsprechenden Zersetzungsprodukt chemisch nicht angegriffen wird. Um z. B. für *nascierendes Chlor* eine *Anodenkohle* hiernach widerstandsfähiger zu machen, tränkt man die Kohle mit einer Lösung von *Platinchlorid,* trocknet und erhitzt bis zur Zersetzungstemperatur des Platinchlorids. Dadurch wird metallisches *Platin* in den Poren der Kohle abgeschieden und diese wesentlich widerstandsfähiger gegen Zerstörung.

Kl. 12h. **Nr. 187585** vom 28/6. 1903. [3/8. 1907].

Société anonyme d'études électrochimiques, Genf, *Einrichtung zur Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit elektrischen Flammenbögen unter Verwendung von hörnerartigen oder ähnlich gestalteten Elektrodenpaaren, zwischen denen der Abstand mit der Höhe zunimmt.* Diese Einrichtung zur Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit elektrischen Flammenbögen unter Verwendung von *hörnerartigen* oder ähnlich gestalteten *Elektrodenpaaren*, zwischen denen der Abstand mit der Höhe zunimmt, unterscheiden sich dadurch von den bekannten Einrichtungen dieser Art, daß eine größere Anzahl von Elektrodenpaaren hintereinander geschaltet und dabei jedes Elektrodenpaar in einem senkrecht stehenden *Schornstein* untergebracht ist. Durch die Hintereinanderstellung mehrerer Hörnerelektroden wird das Auslöschen der Bogen verhindert; durch deren Anordnung in einem senkrechtstehenden Schornstein wird das Heben und in die Höhe Führen der Bogen bis zu dem größten Abstand der Hörnerelektroden unterstützt, u. die zu behandelnden Gase werden selbsttätig an den Elektroden vorbeigesaugt. Alle Momente be-

wirken eine gute Selbstregelung des ganzen Systems, was z. B. bei der ebenfalls mit Hörnerelektroden arbeitenden und dem gleichen Zweck dienenden Einrichtung gemäß dem britischen Pat. 8230/1901 nicht der Fall ist.

Kl. 12h. Nr. 188750 vom 1/6. 1904. [7/9. 1907].
(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der franz. Patentanmeldung vom 3/6. 1903 gewährt.)

Amaury de Montlaur, Paris, *Verfahren zur Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit elektrischen leuchtenden oder dunklen Entladungen, z. B. zwecks Erzeugung von Ozon, Stickoxyden und Ammoniak.* Die Ausbeute an *Ozon, Stickoxyden, Ammoniak* und dergleichen bei deren Darst. mittels dunkler oder leuchtender, elektrischer Entladungen soll nun wesentlich erhöht werden, wenn das zu behandelnde Gas oder der Dampf vor oder beim Eintritt in die *Entladungsstrecke* von einem Büschel *Röntgenstrahlen* getroffen wird.

Kl. 12i. Nr. 186455 vom 19/9. 1906. [2/7. 1907].

William Pollard Digby, London, *Verfahren zur Darstellung von Hypochloritlösungen auf elektrolytischem Wege.* Bei dem bisherigen Verf. zur elektrolytischen Darst. von *Hypochloritlösungen* wird den an der Anode u. Kathode freiwerdenden Prodd. Gelegenheiten gegeben, sich im Hauptkörper der der Elektrolyse auszusetzenden Lsg. wieder zu vereinigen mit dem Ergebnis, daß eine vollständige Zers. des Chlorids im Elektrolyten zur Unmöglichkeit wird; kaum mehr als ein Viertel des in Form von Chlorid anfänglich vorhandenen Chlors wird dabei in das wertvolle Chlor in Form des Hypochlorits umgewandelt. Um diesen Übelstand zu beseitigen, wird nun die Anode und die Kathode jede für sich durch poröse Wände gegen die Hauptmasse des Elektrolyten abgegrenzt unter B. besonderer, verhältnismäßig enger Elektrodenräume, in deren einen — positiven oder negativen — Raum das im anderen Raum entstandene Prod. übergeleitet wird, infolge dessen die B. des Hypochlorits getrennt von der Hauptmasse des Elektrolyten vor sich geht. Das Verf. kann auf verschiedene Weise, z. B. derart ausgeführt werden, daß W. oder eine alkal. Lsg. dem Kathodenraume zugeleitet u. nach Anreicherung mit *Alkali* nach dem Anodenraum nach event. Kühlung übergeführt wird. Auch kann eine der Hauptmasse des Elektrolyten ausgesetzte *Quecksilberkathode* unter Fortfall einer besonderen Kathodenzelle Verwendung finden und die durch Auswaschen des gebildeten *Amalgams* in einem besonderen Raum gewonnene alkal. Lsg. in die die Anode dicht umschließende u. gegen die Hauptmasse des Elektrolyten abschließende poröse Zelle eingebracht werden. Statt die Fl. aus der oder den Kathodenzellen nach der oder den Anodenzellen überzuleiten, kann auch das in der Anodenzelle entwickelte *Chlorgas* mit Hilfe einer kleinen Pumpe nach dem Boden des Kathodenraumes zwecks B. des Hypochlorits geleitet werden.

Kl. 12i. Nr. 186879 vom 10/10. 1905. [19/7. 1907].
(Der diesem Patente zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität der französischen Patentanm. vom 14/10. 1904 gewährt.)

Emile Lanhoffer und compagnie continentale d'électricité appliquée, Poissy, Frankreich, *Verfahren zur Darstellung von Flußcarbiden.* Das Verf. bezweckt die Darst. von reinen, nicht Doppelcarbiden in geschmolzenem Zustande, was insofern Schwierigkeiten bietet, als im Gegensatz zu den leicht schmelzenden Doppelcarbiden die *Reincarbide* allgemein erst bei höherer als den Entstehungstemperaturen schmelzen; dasselbe besteht im wesentlichen in der abwechselnden Anwendung der *Lichtbogen-* und der *Widerstandserhitzung*, wodurch neben einer

bedeutend besseren Ausnutzung des Stromes erhebliche andere Vorteile, wie geringerer Elektrodenverbrauch und mäßige Rauchbildung, erzielt werden. Bei Ausführung des Verf. bedient man sich zweier *elektrischer Tiegelöfen*, wobei jeder Ofen abwechselnd mit Lichtbogenheizung und mit Widerstandserhitzung betrieben wird, in der Weise, daß, während der eine Ofen mittels Lichtbogen eine neue Carbidcharge bildet, die vorhergebildete Charge des anderen Ofens mittels Widerstandserhitzung flüssiggeschmolzen wird. Beide Öfen werden vorteilhaft in Serie geschaltet, wobei derselbe Strom beide Öfen nacheinander durchfließt, und der bei jedem Abstrich vorzunehmende Wechsel der Erhitzungsart ohne Unterbrechung des Stromes und lediglich durch entsprechende Einstellung der Elektroden beider Öfen vollzogen wird. Um die Widerstandserhitzungswirkung des Hauptstromes zu verstärken, kann noch ein Hilfsstrom Verwendung finden.

Kl. 12i. Nr. 187077 vom 1/7. 1904. [8/7. 1907].

Max Neumann, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid mittels Kontaktsubstanzen in Kesselapparaten.* Um ein möglichst gleichmäßiges Durchströmen der Reaktionsgase durch die Kontaktmasse in *Kesselapparaten* u. damit eine volle Ausnutzung derselben zu erzielen, wird nunmehr in denselben nach seiner *Korngröße* getrenntes *Kontaktmaterial* in der Weise angeordnet, daß das feinste Material in der Achse der Kessel und um dieses herum, nach der Wandung der Kessel zu immer weniger feines Material gelagert. Zu dem Zwecke sind auf den zur Aufnahme der Kontaktsubstanz dienenden Siebträgern beiderseitig offene konzentrische Blechzylinder angeordnet, zum Zwecke, zylinder- oder ringförmige Räume für das Kontaktmaterial von verschiedener Korngröße zu schaffen. Ferner ist über dem ersten Kontaktmassenträger ein mit Regulierhahn versehenes Rohr in den Kessel eingeführt, das die Achse des Kessels von unten nach oben durchzieht u. über der obersten Kontaktschicht den Kessel verläßt; durch dasselbe wird zur Ableitung der achsialen Wärme Kühlluft geleitet. Das Rohr darf erst über der unteren Hälfte der untersten Schicht eintreten, da in den meisten Fällen das Temperaturoptimum in dieser ersten Schicht erst erreicht werden soll, eine zu frühe Kühlwirkung hier also geradezu nachteilig sein würde.

Kl. 12i. Nr. 187253 vom 23/2. 1906. [15/7. 1907].

Sigmund Littman, Szabadka, Ung., *Kondensator für Schwefelsäureverdampfer, an deren Helm sich ein in den Kühler mündendes, senkrecht gestelltes kurzes Rohrstück anschließt.* Der auf den Helm des Schwefelsäureverdampfers aufgesetzte, von fließendem Kühlwasser umgebene Kondentator besitzt die Gestalt einer bauchigen Flasche, durch deren Boden das zur Zuleitung der Schwefelsäuredämpfe aus dem Verdampfer dienende senkrechte, im Gegensatz zu den bisher gebräuchlichen, oben geschlossenen u. dafür mit seitlichen Öffnungen versehene kurze Rohr in den Kondensatior eintritt. Infolgedessen treten die Säuredämpfe nicht in vollem aufrechten Strome in den Kühler, sondern der Dampfstrom wird in einzelne kleine Ströme zerlegt, die in wagerechter Richtung in einem verhältnismäßig großen Kühlraum mit tellerförmigem Boden eintreten. Durch die Kühlwrkg. des fließenden k. W. oder dergl. und die Ausdehnungsmöglichkeit der Dämpfe schlägt sich der größte Teil der S. sofort tropfenweise nieder u. sammelt sich auf dem Boden, wo die fl. S. auf das Material (Blei) nicht mehr schädigend einwirken kann, u. fließt von hier ab. Die noch nicht niedergeschlagenen Dämpfe sammeln sich in dem erweiterten Kopfende des eingezogenen Halses des Kühlers und schlagen sich hier und zum Teil erst in einem zweiten Abflußrohr nieder, das in der Kühlflüssigkeit liegt. Indem nun dieses letztere Rohr in einen Behälter (Saugwindkessel) geführt ist, aus dem ein weiteres

Rohr in das Kühlwasserabflußrohr mündet, entsteht eine ejektorartige Wrkg. auf den Kühler und Verdampfer, wodurch die Verdampfung gefördert wird.

Kl. 12i. Nr. 187367 vom 11/6. 1905. [29/7. 1907].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W., *Apparat zur Ausführung des Verfahrens der Darstellung von Salpetersäure oder dergleichen aus Luft, bezw. anderen Gasgemischen.* Bei den bekannten App. zur Darst. von *Salpetersäure* aus Luft, bezw. anderen Gasgemischen, wobei ein Luft- oder Gasgemisch durch den elektrischen Lichtbogen auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt und unmittelbar danach so stark als möglich abgekühlt wird, und wobei als Beförderungsmittel für die Reaktionsgase von der Stelle ihrer Höchsterhitzung zur Stelle ihrer Abschreckung, bezw. als Abschreckungsmittel selbst ein starker, durch den App. geblasener Luft-, bezw. Gasstrom dient, tritt leicht ein schädliches Abreißen des Lichtbogens durch Abblasen ein; dies soll nun dadurch vermieden werden, daß in Richtung dieses Luftstromes vor dem Lichtbogen eine diesen gegen jeden Zug schützende *gekrümmte Platte* oder dergl. angeordnet ist. Es entsteht hinter der Platte eine Zone, in welche die Luftteilchen nach der Platte zu streben; der Bogen wird in dieser Zone festgehalten und kann nie fortgeblasen werden, weil immer neue Luftmoleküle von den Rändern der Platte her nach der Flamme gesaugt werden. Andererseits aber werden die Luftteilchen, welche den Lichtbogen verlassen, durch den rapiden Luftstrom äußerst rasch der weiteren Einw. der Hitze des Bogens entzogen und so einerseits durch den Luftstrom selbst genügend rasch gekühlt oder aber genügend schnell zur Stelle ihrer Abschreckung geführt. Es ist also durch die beschriebene Einrichtung ermöglicht, eine wirkliche Einzelentladung von außerordentlich hoher Stromstärke und somit sehr hoher Reaktionstemperatur zur Ausübung des bekannten Verf. zu benutzen.

Kl. 12i. Nr. 187381 vom 11/9. 1906. [11/7. 1907].

Jules Babé, Honfleur, u. **Hermann Pape**, Hamburg, *Verfahren zur Abscheidung von schwefliger Säure aus wasserhaltigen Verbrennungsgasen durch Abkühlung des Gasgemisches.* Das Verf. beruht auf der Tatsache, daß die Absorptionsfähigkeit von unter 0° gekühltem W. für schweflige S. sehr groß ist, daß man aber bei Nutzbarmachung dieser Eigenschaft für die Abscheidung der schwefligen S. aus wasserhaltigen Gasgemischen zur Vermeidung von den Absorptionsprozeß in Frage stellender *Eisbildung* mit nur so viel W. arbeiten darf, als zur Bindung der vorhandenen S. erforderlich ist, so daß die Absorptionsflüssigkeit mit schwefliger S. gesättigt ist. Demnach besteht das neue Verf. darin, daß die zunächst möglichst abgekühlten und gegebenenfalls gründlich ausgewaschenen SO_2- und H_2O-haltigen Verbrennungsgase durch eine Kühlkammer zur weiteren Abkühlung geführt werden, wobei die Temperatur dieser Kühlkammer, sei es durch direkte Kühlung, sei es durch indirekte Kühlung, unter 0° gehalten wird. Beispielsweise kann die Kühlkammer mit Eisstücken angefüllt werden, oder aber die Flächen, an welchen die Verbrennungsgase vorüberstreichen, können von einer unter 0° gehaltenen Kühlflüssigkeit bestrichen werden, bezw. auf der erforderlichen Temperatur durch verdampfendes Ammoniak oder verdampfende schweflige S. gehalten werden. Bei der Hindurchführung der Verbrennungsgase durch diese Kammer kondensieren die in den Verbrennungsgasen enthaltenen Wasserdämpfe und absorbieren bei ihrer Ausscheidung die vorhandene schweflige S. derart, daß eine mit schwefliger S. gesättigte Absorptionsflüssigkeit entsteht. Sollte die Feuchtigkeit, welche in den Gasen vor Eintritt in die Kühlvorrichtung enthalten ist, nicht ausreichen, um bei ihrem Niederschlagen die gesamte in den Gasen befindliche schweflige S. zu absorbieren, so wird denselben vor oder aber auch nach Eintritt in die Kühlkammer der erforderliche

Überschuß an W. durch Zusatz von Dampf oder durch Einspritzen, bezw. Einträufeln von W. hinzugefügt. Diese Menge von Zusatzwasser wird naturgemäß derart bemessen, daß nach Absorption der schwefligen S. die hierdurch entstehende Mischflüssigkeit mit schwefliger S. gesättigt ist und demnach nicht gefrieren kann. Zur Vermeidung des Gefrierprozesses muß die Zuführung des Zusatzwassers in möglichst fein verteilter Form, durch Einführung von Dampf oder Einspritzen von W. erfolgen. Um nun das unter 0° durchzuführende Absorptionsverf. von der Menge der in den Dämpfen enthaltenen Feuchtigkeit unabhängig zu machen, kann auch eine wss. Lsg. von durch schweflige Säure nicht zersetzbaren Salzen angewandt werden, so daß die Eisbildung auch bei stärkerer Unterkühlung u. bei einem etwaigen Überschuß an Absorptionsflüssigkeit nicht eintritt.

Kl. 12i. Nr. 187493 vom 14/9. 1905. [18/7. 1907].

Franz Fischer, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Ozon durch Elektrolyse wässeriger Flüssigkeiten.* Das Verf. beruht auf der bekannten Tatsache, daß bei der Elektrolyse wss. Fll., insbesondere verd. Schwefelsäure, unter Anwendung hoher Stromdichten Ozon erhalten wird, daß es dabei aber erforderlich ist, die Anode zum Teil mit Nichtleitern abzudecken und die Temperatur an derselben niedrig zu halten, was nun dadurch erreicht wird, daß die *Anoden*, welche zweckmäßig *aus innen gekühlten Hohlkörpern bestehen*, zwecks Erzielung *hochprozentigen Ozons gekühlt* werden.

Kl. 12i. Nr. 188188 vom 27/1. 1906. [2/8. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von reinen Nitriten aus nitrosen Gasen.* Das Verf. beruht auf der bekannten Tatsache, daß bei der Oxydation von Stickoxyd (NO) zunächst salpetrige S. (N_2O_3), und zwar außerordentlich schnell, $4NO + O_2 = 2N_2O_3$, gebildet wird, während die weitere Oxydation: $2N_2O_3 + O_2 = 2N_2O_4$ verhältnismäßig langsam vor sich geht, und daß es daher zur Erzeugung von *Nitriten* aus z. B. *mittels elektrischer Entladungen aus Luft erzeugtes Stickoxyd* enthaltenden Gasen nur erforderlich ist, die zweite Oxydation zu verhindern, was nunmehr dadurch geschieht, daß die aus dem Stickoxyd durch die erste Oxydation entstehenden nitrosen Gase, die nach RASCHIG N_2O_3, nach Auffassung anderer Autoren ein Gemisch von $NO + NO_2$ sind, jedenfalls aber nicht mehr am Stickstoff chemisch gebundenen Sauerstoff, als dem Verhältnis $N_2 : O_3$ entspricht, enthalten, bis zur Absorption genügend heiß (ca. 300°) gehalten werden, so daß eine weitere Bindung von Sauerstoff völlig oder fast ganz vermieden wird.

Zur Absorption eignen sich sowohl Alkalihydroxyde und -carbonate, sowie auch Erdalkalihydroxyde etc. Die h., zur Absorption zu bringenden Gase entwickeln hierbei aus den Lsgg. Wasserdampf, und es tritt dadurch eine Verdünnung der Gase ein. Da nun die Absorption um so langsamer stattfindet, je verdünnter die Gase sind, ist es zweckmäßig, zur Absorption Lsgg. von möglichst geringer Tension, z. B. solche, welche bereits größere Mengen von Nitrit enthalten, zu verwenden. Außer den oben beispielsweise genannten Gasen kann man z. B. auch solche Gase in Nitrit überführen, die man beim Ausblasen NO_2- oder N_2O_3-haltiger Salpetersäure erhält. Da alle Stickstoff-Sauerstoffverbb. bei Temperaturen über Rotglut in NO und O zerfallen, ist es nur erforderlich, diese Gase, bezw. Gasgemenge zunächst auf Rotglut zu erhitzen und danach in der angegebenen Weise zu absorbieren.

Kl. 12i. Nr. 188569 vom 3/2. 1905. [4/9. 1907].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von saurem Natriumpercarbonat.* Die B. von Natriumpercarbonat, Na_2CO_4, aus Natriumsuperoxydhydrat durch

Einw. fester oder fl. oder auch gasförmiger Kohlensäure bei niederer Temperatur ist bekannt; ein *saures Natriumpercarbonat* wird nun erhalten, wenn man 1 Molekül Natriumsuperoxydhydrat mit mehr als 1 Molekül Kohlensäure bei niederer Temperatur in Wechselwirkung bringt. Dabei scheint sich zunächst, da die verwendete Menge Kohlensäure glatt aufgenommen wird, eine Verb. $2Na_2CO_4 + H_2CO_3$ zu bilden, welche bei der Abscheidung unter Verlust von CO_2 in eine Substanz übergeht, die die Zus. $4Na_2CO_4 + H_2CO_3$ hat. Das saure Natriumpercarbonat findet zu medizinischen und technischen Zwecken, besonders als *Desinfektionsmittel* und zur Darst. von *Wasserstoffsuperoxyd,* Verwendung.

Kl. 12i. Nr. **188570** vom 20/5. 1905. [5/9. 1907].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Bitterfeld, *Verfahren zur Herstellung von Calciumhydrür.* Durch Überleiten von Wasserstoff über erhitztes Calcium werden nur kleine Mengen *Calciumhydrür*, CaH_2, erhalten; leicht und fast mit theoretischen Ausbeuten gelingt es nun, das für *Luftschiffahrtszwecke* außerordentlich geeignete Hydrür in großen Mengen zu erhalten, wenn man Calcium, zweckmäßig in eisernen Gefäßen, einschmilzt und in das geschmolzene Metall Wasserstoff einleitet. Er wird dann äußerst stürmisch absorbiert, so daß beim Abstellen des Wasserstoffs sogar ein Vakuum entsteht. Man erhält die ganze anfänglich aus einem Gemisch von Metall und Hydrür bestehende M. während der Rk. fl. Die letztere verläuft dann, bis alles Metall in Hydrür verwandelt ist, in derselben rapiden Weise. Beispielsweise gelang es, so 1 kg Calciummetall innerhalb 5 Minuten in Hydrür überzuführen. Das in kompakten Stücken aus dem als Reaktionsgefäß dienenden Stahltiegel entfernte Hydrür enthält 84% CaH_2. Die Verb. ist, wie bekannt, exotherm, so daß nach Einleitung der Rk. nur wenig äußere Wärmezufuhr erforderlich ist. Geringe Mengen Luft oder Feuchtigkeit im Wasserstoff sind nicht schädlich.

Kl. 12i. Nr. **188901** vom 27/4. 1905. [12/9. 1907].

L. Stange, Aachen, *Verfahren und Vorrichtung zur Konzentration von Schwefelsäure.* Das bekannte Verf. der Konzentration von Schwefelsäure in einem gußeisernen Gefäße, bei welchem die zu konzentrierende dünne S. zunächst einen im Gefäße angeordneten Einsatz (stehenden Tonzylinder) von oben nach unten durchströmt und erst dann im konz. Zustande mit den Wandungen des Gefäßes in Berührung kommt, wird nun nicht mehr derart ausgeführt, daß das Gefäß von unten beheizt wird, sondern man bedient sich vielmehr der Kombination der an sich bekannten *Oberflächenbeheizung mit h. Luft*, mit einer seitlichen, lediglich zur Unterstützung dieser Heißluftheizung dienenden Außenbeheizung des Konzentrationsgefäßes und einer gleichzeitigen Kühlung des Bodens des Gefäßes. Dadurch wird erreicht, daß die zu konzentrierende, leichtere, zugeführte S. auf der bereits konz., schwereren schwimmt und oben kocht, während die bereits konz. sich nicht mit der zulaufenden dünnen S. mischen kann, weil im unteren Teile des Konzentrationsgefäßes die Siedebewegung durch die Bodenkühlung verhindert ist. Der bei der Konzentration von Schwefelsäure in Gußeisen unvermeidlich sich bildende Schlamm brennt nicht zu festen Krusten am Boden an, wie es bei Bodenbeheizung stets der Fall ist, sondern sammelt sich in Form eines schlüpfrigen Schlammes, der ohne weiteres mit beigemengter S. den Schlammablaßhahn nach Bedarf passiert und daher nicht den etwas höher gelegenen Ablauf der konz. S. verstopfen kann.

Kl. 12i. Nr. **188139** vom 30/7. 1905. [4/9. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171991 vom 2/4. 1905; vgl. C. **1906**. II. 379.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Dar-*

stellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite. Der gleiche Effekt wie nach dem Hauptpatent wird nun erreicht, wenn man das *krystallwasserhaltige Natriumhydrosulfit*, $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$, auf etwa 60—70° kurze Zeit, zweckmäßig unter Umrühren erhitzt; die großen, durchsichtigen Krystalle beginnen undurchsichtig zu werden und zu verfallen; es wird hierbei W. entbunden, und die M. wird breiig-körnig. Es tritt hierbei ein analoger oder ganz ähnlicher Anhydrisierungsvorgang ein, wie er für das krystallisierte Natriumcarbonat beim Erhitzen über 50° bekannt ist. Die Umwandlung des krystallisierten Natriumhydrosulfits durch einfaches Erhitzen läßt sich auch bewerkstelligen, wenn man während desselben indifferente wasserunlösliche Fll., welche einen leichteren Temperaturausgleich zwischen Gefäßwand und Krystallmagma ermöglichen, aber nicht wasserentziehend wirken, zusetzt, wie z. B. *Xylol*, *Toluol*, *Bzl.* Dies auf die eine oder die andere Weise erhaltene *wasserfreie oder doch wenigstens wasserärmere Natriumhydrosulfit* kann durch Absaugen oder Abpressen der zweckmäßig in kurzer Zeit schwach abgekühlten M. isoliert werden, worauf das möglichst dauernd alkal. gehaltene Salz im Vakuum getrocknet werden kann. Auch kann man in der Weise verfahren, daß man den das anhydrisierte Hydrosulfit enthaltenden Brei direkt im Vakuum zur Trockne bringt.

Kl. 12i. **Nr. 189088** vom 21/9. 1906. [4/9. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171362 vom 19/8. 1904; vgl. früheres Zus.-Pat. 171363, C. 1906. II. 378 u. 379.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite.* Das Verf. des ersten Zus.-Pat. 171363 wird nun mit gutem Erfolg dahin abgeändert, daß man Hydrosulfitlsgg. ohne Anwendung höherer Temperatur mit Ätzalkalien in fester oder gel. Form in der Weise aussalzt, daß die Konzentration der entstehenden Alkalilauge unter etwa 25% nicht wesentlich herabsinkt.

Kl. 12k. **Nr. 188814** vom 13/10. 1905. [14/9. 1907].

Ernst Chur, Dellbrück bei Köln, *Verfahren zur Herstellung von reinem, konzentriertem Ammoniakwasser aus Gaswasser.* Das neue Verf. kennzeichnet sich im wesentlichen dadurch, daß das vorgewärmte, konz. *Gaswasser*, ohne verdünt zu werden, in einem auf dem Kolonnenapparat angeordneten Zersetzungsgefäß unter gleichzeitiger Erhitzung durch Dampf mit Kalk gemischt wird, wodurch das flüchtige Ammoniak sich von der Kohlensäure und dem Schwefelwasserstoff vollkommen u. gleichmäßig abscheidet u. zum Teil auch die nichtflüchtigen Ammoniaksalze zerlegt werden, während der Rest des gebundenen Ammoniaks in den unter dem Kalkmischraum angeordneten Kolonnen leicht abgetrieben werden kann. Im Gegensatz zu den bekannten, wird also bei dem neuen Verf. die Hauptarbeit des gesamten Abtreibprozesses im Kalkmischraum selbst geleitet. Infolgedessen läßt sich mit Hilfe desselben hochprozentiges W., und zwar selbst solches von 15 bis 20% Ammoniakgehalt ohne Schwierigkeit verarbeiten. Der Kalk wird nämlich hierbei zum allergrößten Teil im Zersetzungsgefäß selbst ausgenutzt, und es enthält also der mit dem Gaswasser die Kolonnen durchziehende Schlamm nur abgestumpften Kalk, so daß auch bei Verarbeitung von hochprozentigem W. ein Verstopfen der Kolonnen ausgeschlossen ist. Dabei ist der *Verbrauch an Kalk* und *Dampf* im Kolonnenapparat ein sehr geringer, letzterer hauptsächlich deswegen, weil zum Abtreiben des die Kolonnen durchziehenden Restes von gebundenem Ammoniak an sich wenig Dampf erforderlich ist.

Kl. 12k. Nr. 188902 vom 2/10. 1906. [31/8. 1907].

Camille Petri, Straßburg i. E, *Verfahren zur Gewinnung löslicher Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse, Cyanschlamm oder anderen Ferrocyaneisenverbindungen in unlöslicher Form enthaltenden Massen durch Aufschließen mit Kalk.* Bei dem Auslaugen genannter MM. in Ggw. von Kalk und W. verbleibt darin ein unl., Ferrocyan enthaltender, einen Verlust an solchem bedeutender Rückstand, was darauf zurückzuführen ist, daß ein Teil des in der M. enthaltenen *Ferrocyans* mit vorhandenem oder bei der Zers. des *Berliner Blaus* sich bildendem Eisenoxydhydrat und Kalk eine unl. Verb. eingeht, die auch durch Anwendung von Kalk im Überschuß nicht in l. Form übergeführt werden kann. Diesem Verlust an l. Ferrocyan kann nun vorgebeugt werden, wenn man die M., bevor man sie mit Kalk aufschließt, mit einem *Reduktionsmittel* behandelt. Dieses verhindert alsdann vollständig die B. jener unl. bleibenden Ferrocyanverb., weil bei dieser Reduktion die schädlichen *Eisenoxyd-(Ferri-)Verbb.* in die entsprechenden *Oxydul-(Ferro-)Verbb.* übergehen, die der Zers. mit Kalk keine Schwierigkeit bieten. Denselben Zweck erreicht man, wenn man die bereits mit Kalk behandelte M. mit einem Reduktionsmittel behandelt, worauf die bereits gebildete unl. Ferrocyaneisenkalkverb in l. Form übergeht. Als ein solches Reduktionsmittel kann man z. B. *Schwefelwasserstoff* oder *Schwefelcalciumlauge* oder eine ähnliche Schwefelverb. verwenden, doch sind auch andere bekannte Reduktionsmittel zulässig. Das Reduktionsmittel wird in Gasform oder in wss. Lsg. angewendet. Die Ausbeute steigt um ca. 10—20%.

Kl. 12i. Nr. 186936 vom 8/5. 1906. [6/7. 1907].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 8/5. 1905 gewährt.)

George Bingham Willcox, Saginaw, V.-St.-A., *Austragevorrichtung für Soleverdampfapparate.* Bei dieser Austragevorrichtung für Soleverdampfapparate mit dicht am Boden des App. vorgesehenen Schabern sind die Antriebsvorrichtung und die mit ihr durch eine Stange verbundenen Schaber in ein und derselben wagerechten Ebene angeordnet; dabei kann die von einem hydraulischen Zylinder angetriebene, in wagerechter Ebene bewegliche Stange durch eine Stopfbüchse in der Wandung des Verdampfapparates hindurchgeführt und in letzterem durch ein versteiftes Gestell mit den Schabern verbunden sein.

Kl. 12i. Nr. 188504 vom 1/4. 1903. [7/9. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 135329 vom 6/10. 1901; vgl. C. **1902**. II. 1083.)

Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges., Bernburg, *Verfahren zur Zersetzung des bei der Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren als Zwischenprodukt auftretenden Kaliummagnesiumcarbonats.* Um eine schnellere Zers. des genannten *Doppelsalzes* durch Magnesia bei unterhalb 20° liegenden Temperaturen unter sicherer und möglichst ausschließlicher B. der für den Prozeß wichtigen und in denselben stets zurückkehrenden krystallinischen, *dreifach gewässerten Magnesiumcarbonats* zu erzielen, wird dieselbe nunmehr in geschlossenen Gefäßen unter Druck bewirkt; dabei kann auch die Temperatur über 20° gesteigert werden, doch muß dieser Steigerung entsprechend, eine solche des Druckes vorgenommen werden, so daß letzterer bei 20° 4, bei 30° 5, bei 40° 8—10 und bei 50° 12 Atmosphären betragen muß. Es ist nicht ausgeschlossen, bei entsprechend höherem Druck noch eine höhere Temperatur anwenden zu können. Einen besonderen Vorteil bietet aber eine weitere Steigerung von Temperatur u. Druck nicht, so daß die Temperatur von 50° und der Druck von 12 Atmosphären in praktischer Hinsicht genügen dürften. Unter Druck verläuft die Zers. in dem Maße schneller als die Temperatur gesteigert wird. Während bei 30° die Zeit von 1 Stunde erforderlich

ist, sinkt die Zersetzungsdauer bei 40° auf 30 Min. und bei 50° auf 20° Minuten. Immer wird aber das wichtige krystallinische, dreifach gewässerte Magnesiumcarbonat in hoher Ausbeute erhalten.

Kl. 12m. Nr. 186738 vom 3/1. 1907. [2/7. 1907].

Rudolf Heinz, Technisches Büro für die chemische Industrie, G. m. b. H., Hannover, *Verfahren zur Darstellung von Chlorbarium aus Schwefelbarium. Rohschwefelbarium*, wie es als grauschwarze M. durch Reduktion von Schwerspat mit Kohle bei hoher Temperatur entsteht, setzt sich, wie bekannt, mit einer wss. Lsg. von Chlormagnesium unter heftiger *Schwefelwasserstoffentwicklung* schon bei gewöhnlicher Temperatur, am besten jedoch beim Erhitzen, in *Chlorbarium* und *Magnesiahydrat* nach folgender Gleichung um:

$$BaS + MgCl_2 + 2H_2O = BaCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2S.$$

Das Rohschwefelbarium enthält jedoch außer den wasserl. Rohbariumverbb., die sich mit dem Chlormagnesium umsetzen, noch viele Verunreinigungen, wie unzersetzten Schwerspat, Gangart, Kohle, Koks, Bariumcarbonat, Schamotteile u. a., die sämtlich der Magnesia beigemischt bleiben u. sie so verunreinigen und dunkel färben, daß sie wertlos ist, weil ihre Gewinnung im reinen Zustande zu kostspielig und umständlich wäre. Um die Magnesia im reinen Zustande als wertvolles Handelsprod. zu gewinnen, erscheint es naheliegend, anstatt Rohschwefelbarium unmittelbar zu verwenden, seine wss. Lsg., die nur Reinschwefelbarium mit etwas Barythydrat enthält, in gleicher Weise mit Chlormagnesium umzusetzen. Eine solche Umsetzung geht aber selbst beim Kochen nur langsam u. unvollkommen vor sich; erreicht wird dieselbe nun aber glatt, wenn man unter Druck arbeitet. Magnesia und Chlormagnesium werden dabei in weißer, handelsüblicher Ware gewonnen. Als Chlormagnesium sollen dabei hauptsächlich die entsprechend gereinigten *Abfalllaugen der Kaliindustrie* dienen.

Kl. 12m. Nr. 187546 vom 22/7. 1906. [16/7. 1907].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Thoriumsulfid.* Das durch Überleiten eines Gemenges von *Wasserstoff* und *Schwefelkohlenstoff* über erhitztes Thoriumoxyd erhaltene Thoriumsulfid ist, wie gefunden wurde, kohlenstoffhaltig und liefert bei der Reduktion kein reines Thorium, sondern ein *Thoriumcarbid. Kohlenstofffreies Thoriumsulfid* wird nun erhalten, wenn über erhitztes Thoriumoxyd Schwefelkohlenstoff ohne Beimengung von freiem Wasserstoff geleitet wird. Dem Schwefelkohlenstoff kann mit Vorteil Schwefelwasserstoff beigemengt werden, um die B. eines möglichst reinen Sulfids zu begünstigen. Dieses Thoriumsulfid ist besonders geeignet als Ausgangsmaterial zur Darst. von *chemisch reinem Thorium.*

Kl. 12n. Nr. 186880 vom 6/10. 1905. [2/7. 1907].

Société anonyme soieries nouvelles de Bruxelles, Schaerbeck bei Brüssel, *Einrichtung zur Herstellung von Metallammoniumverbindungen.* Die Einrichtung soll insbesondere zur Herst. des für die Gewinnung von Kunstseide wichtigen *Kupferoxydammoniaks* dienen; mittels derselben soll in an sich bekannter Weise die Ammoniakflüssigkeit, mit Luft gemischt, in beständig wechselnde Berührung mit dem Metall gebracht werden. Das wesentliche der neuen Einrichtung besteht darin, daß gleichzeitig mit der Einpressung der Luft in die das Metall enthaltende Ammoniakflüssigkeit die über deren Spiegel befindlichen Ammoniak- u. Wasserdämpfe verdrängt und der in die Fl. einzudrückenden Luft wieder zugeführt werden, so daß die Ammoniakdämpfe in beständigem Kreislauf zusammen mit der Luft zur

Einw. auf das Metall gelangen; ferner wird durch die Einrichtung bewirkt, daß das Gemisch von Luft und Ammoniak vor Eintritt in die das Metall enthaltende Fl. mit einem Teil derselben gemischt und diese Mischung in feiner Zerteilung durch die übrige Fl. gedrückt wird, so daß eine möglichst vollkommene Mischung erzielt wird.

Kl. 12o. **Nr. 187254** vom 5/12. 1905. [16/7. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 173240 vom 11/2. 1905; vgl. C. **1906**. II. 1093.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Santelöl.* Das durch Pat. 173240 geschützte Verf. zur Darst. von neutralen Säureestern aus Santelöl durch Umsetzung von Santelöl mit Säureestern läßt sich bei wesentlich niedrigerer Temperatur ausführen, wenn man zur Reaktionsmasse einen Zusatz eines katalytischen Mittels macht. Als Katalysatoren sind z. B. alle esterspaltenden Mittel, wie Alkali- u. Erdalkalimetalle, deren Hydroxylverbb., Alkoholate, Phenolate etc. geeignet. Da die Umsetzungstemperatur hierdurch stark herabgesetzt wird, so verläuft die Rk. glatter und ohne Nebenzers. Die Methode spielt besonders bei solchen SS. eine Rolle, deren Anhydride nicht bekannt oder schwer zugänglich sind. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Santalolcarbonat* aus *Santelöl* durch Erhitzen im Vakuum mit Phenolcarbonat bis zu 175°.

Kl. 12o. **Nr. 187788** vom 10/3. 1906. [10/9. 1907].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Estern aus ungesättigten Fettsäuren und deren Estern durch elektrolytische Reduktion in Gegenwart von Säuren.* Das Verf. zur Darst. von gesättigten *Fettsäuren* und deren Estern aus ungesättigten Fettsäuren und deren Estern durch *elektrolytische Reduktion* in Ggw. von SS. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Kathoden aus platiniertem Platin verwendet. Man arbeitet zweckmäßig mit geringen Stromdichten. Die zu hydrierende ungesättigte Fettsäure oder deren Ester kann entweder in Suspension oder aber in Lsg., z. B. alkoh. Lsg., vorhanden sein. Gegenüber der bekannten Anwendung von Nickelkathoden, bei der nur 15—20% Ausbeute erzielt werden, bietet die Anwendung der Kathoden aus platiniertem Platin den Vorzug sehr guter Ausbeuten; mit blankem Platin läßt sich die Hydrierung überhaupt nicht ausführen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Stearinsäure* aus *Ölsäure*, von *Behensäure* aus *Erucasäure* und von *Stearinsäureäthylester* aus *Oleinsäureäthylester.*

Bibliographie.

Cohen, E., Vorträge für Ärzte über Physikalische Chemie. 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1907. gr. 8. VIII und 264 SS. mit 53 Figuren. Mark 8.

Gibbs, J. W., Scientific Papers. 2 volumes (I: Thermodynamics. II: Vector Analysis and Multiple Algebra; electromagnetic Theory of Light; etc.). New-York 1906. 4. 462 and 290 pg. with figures. cloth. Mark 20.

Grossmann, H., Bedeutung der chemischen Technik für das Deutsche Wirtschaftsleben. Halle 1907. gr. 8. VIII und 140 SS. Mark 4,50.

Harbord, F. W., Metallurgy of Steel. 3. edition. London 1907. roy. 8. 744 pg. with plates and figures. cloth. 26 Mark.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Generalregister zu Jahrgang 1887—96. Teil II: Sachregister,

bearbeitet von **G. Bodländer.** (2 Abteilungen). Braunschweig 1907. gr. 8. 1580 SS. Mark 80.

Das jetzt vollständige Generalregister, 2 Teile, 1904—07. 873 u. 1580 SS. Mark 130.

King, J. B. S., Practical Observations upon the Chemistry of Food and Dietetics. Chicago 1906. 8. 140 pg. cloth. Mark 5.

Lindet, L., Principes de l'Industrie Laitière. Le lait, la crême, le beurre, les fromages. Paris 1907. gr. in-8. X et 347 pg. av. 10 figures. Mark 10.

Maire, M., Dérivés organo-métalliques mixtes du Zinc. Leur emploi dans la synthèse des Cétones non saturées α β. Nancy 1906. gr. in-8. 131 pg.

M'Intosh, J. G., Industrial Alcohol. Produktion and use of Alcohol for industrial purposes and for use as an illuminant and as source of motive power. London 1907. 8. 246 pg. cloth. Mark 7,80.

Niewenglowski, G. H., Les applications de la Photographie. Paris 1907. 8. 400 pg. av. 130 gravures. Mark 2,50.

Olsen, J. C., van Nostrands Chemical Annual 1907 (first year of issue). London 1907. X u. 496 SS.

Ruijter de Wildt, J. C., Wetenschappelijke bijdrage tot de Litteratuur der kolloidale Oplossingen, biologische en electrochemische Binding der atmosferische Stickstof. Rhenen 1906. 8. 248 pg. Mark 5,20.

Rhigi, A., Sull'ipotesi della Natura elettrica della Materia. Seguito dall'elenco delle pubblicazioni scientifiche dell' autore, 1872—1908. Bologna 1907. 8. Mark 1,80.

Schuyten, M. C., Anorganische Scheikunde voor Cerstbeginnenden. 2. Auflage. Antwerpen 1907. 8. 112 SS. Mark 2.

Seidell, A., Solubilities of Inorganic and Organic Substances. Handbook of the most reliable qualitative Solubility Determinations. London 1907. 8. 378 pg. cloth. Mark 12,80.

Taylor, L. S., Electrical Method for the Combustion of Organic Compounds. Baltimore 1907. 8. 20 pg. with plates. Mark 1,50.

Wedding H., Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. Gewinnung und Verarbeitung des Eisens in theoretischer u. praktischer Beziehung unter besonderer Berücksichtigung der deutschen Verhältnisse. 2., vollkommen umgearbeitete Auflage von des Verfassers Bearbeitung von „Percys Metallurgy of Iron and Steel". (4 Bände.) Band IV: Gewinnung des Eisens aus den Erzen, Fortsetzung. Lieferung 1. Braunschweig 1907. gr. 8. S. 1—196 mit Abbildungen. Mark 8.

Band I—III. 1896—1906. 1256, 1245 u. 985 SS. mit 41 z. T. kolor. Tafeln u. Abbildungen. Mark 126.

Weinschenk, E., Grundzüge der Gesteinskunde. 2., umgearbeitete Auflage. Teil II: Spezielle Gesteinskunde, mit besonderer Berücksichtigung der geologischen Verhältnisse. Freiburg 1907. 8. X u. 362 SS. mit 6 Tafeln u. 186 Figuren. Leinenband. Mark 10,30.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1906—07. 236 u. 372 SS. mit 12 Tafeln u. 286 Figuren. Leinenband. Mark 16,30.

Whipple, G. C., The Value of pure Water. New York 1907. 8. VIII and 84 pg. cloth. Mark 4,70.

Zentralblatt, Chemisches. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Generalregister über die Jahrgänge 1902—06, bearbeitet von **A. Hesse** u. **I. Bloch.** Berlin 1907. gr. 8. IV u. 1663 SS. Mark 50.

Schluſs der Redaktion: den 23. September 1907.