

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 23.

4. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Albert Ritzel, *Gaslöslichkeit, Kompressibilität und Oberflächenspannung*. SKIRROW hat (Ztschr. f. physik. Ch. 41. 139; C. 1902. II. 422) die Löslichkeit von CO in einer Reihe von organischen Fl.-Gemischen bestimmt. Vf. bestimmt für dieselben Fl. die Kompressibilitäten und Oberflächenspannungen, um festzustellen, ob die schon von GEFFCKEN u. anderen vermuteten Zusammenhänge mit dem Lösungsvermögen bestehen. Die Kompressibilitäten werden nach der Methode von RICHARDS und STULL (Ztschr. f. physik. Ch. 49. 1; C. 1904. I. 1638) bestimmt, und zwar bis zu Drucken von ca. 500 Atm., und aus diesen Werten die Kompressibilität β_1 für den Druck von 1 Atm. extrapoliert. Von den Kompressibilitäten reiner Stoffe werden bestimmt: bei 20° die von Dichloräthan für $p = 122$, β_p 65,1·10⁶; für CCl₄ für $p = 100$, β_p 90,3·10⁶; für Schwefelkohlenstoff für $p = 107$ Atm., β_p 77,2·10⁶. Ferner sind bei 25° folgende Werte von β_1 bestimmt: Chloroform β_1 96,3·10⁶; für Essigsäure 87,5·10⁶; für Aceton 121·10⁶. Ferner wird die Abhängigkeit der Kompressibilität von der Zus. für folgende Fl.-Paare bestimmt: CHCl₃ und CH₃COOH; CH₃COOH und Toluol; CHCl₃ und CH₃COCH₃; CH₃COOH und Benzol; CS₂ und CH₃COCH₃; C₆H₆ u. Nitrobenzol; C₆H₆ u. Anilin; C₆H₅CH₃ u. C₆H₅NO₂; C₆H₅CH₃ und C₆H₅NH₂.

Für die gleichen Fl.-Gemische wird, soweit nicht schon zuverlässige Zahlen vorliegen, die Oberflächenspannung nach der Steighöhenmethode bestimmt. Dabei werden auch folgende Zahlen für die Oberflächenspannung σ dyn/cm von reinen Substanzen erhalten: Äthylalkohol 22,18; C₆H₆ 27,97; C₆H₅CH₃ 27,17; C₆H₅NO₂ 42,38. Da bei den Löslichkeitserscheinungen auch die Volumenveränderung, die eine Fl. erfährt, wenn man in ihr ein Gas auflöst, wichtig ist, wird der entsprechende „Absorptionsdilationskoeffizient“ δ nach der ANGSTRÖMSchen Methode für die Auflösung von CO in einigen dieser Gemische bestimmt. Werden die Zahlen mit denen ANGSTRÖMS verglichen, der für einige dieser Gemische denselben Koeffizienten für H₂ bestimmt hat, so ergibt sich die Regel, daß das Verhältnis zwischen den Absorptionsdilationskoeffizienten unabhängig ist von der Natur der absorbierenden Fl.

Aus den Messungen werden folgende Schlüsse gezogen: Die Kompressibilität der untersuchten Gemische ändert sich in allen Fällen in gleicher Weise wie das Gaslösungsvermögen. Die Oberflächenspannung nimmt im Gegensatz zu der Kompressibilität mit dem äußeren Druck zu u. ändert sich nur dann in gleicher u. entgegengesetzter Weise als die Löslichkeit, wenn die letztere ein Maximum zeigt. — Vf. leitet eine

Formel ab, wonach die Löslichkeit des Gases $\lambda = \frac{P \cdot \beta}{\delta}$ ist, d. h. um so größer ist, je größer der angenommene „Löslichkeitsdruck“ des Gases gegen die Fl. ist, je größer die Kompressibilität und je kleiner die mit der Auflösung verbundene Volumenänderung ist. Qualitativ wird die Formel durch die Messungen des Vfs. bestätigt. Auch geht aus der Formel, da P für CO und wahrscheinlich für alle indifferenten Gase konstant ist, die schon empirisch von JUST gefundene Beziehung

hervor, daß das Verhältnis der Löslichkeiten von CO und N unabhängig vom Lösungsmittel sei. Auch die Abhängigkeit der Gaslöslichkeit von der Temperatur wird durch die Formel richtig wiedergegeben. — Vf. glaubt, daß der Einfluß der Kompressibilität auf die Lösungserscheinungen in der Theorie der Lsgg. mehr als bisher berücksichtigt werden sollte. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 319–58. 6.8. [1905 bis 1907.] Leipzig, Phys. chem. Inst.)

BRILL.

Guillaume De Smet, *Anwendung der graphischen Methoden auf das Studium der binären und komplexen Elektrolyte*. Der Vf. zeigt, wie die Anwendung der graphischen Methoden das Verständnis der Verteilungs- und Dissoziationsvorgänge erleichtert. Das Massenwirkungsgesetz, das bisher nur für binäre Elektrolyte anwendbar ist, wird verallgemeinert. Die abgeleiteten Gleichungen werden graphisch dargestellt. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 325–37. 20/10.)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. J. Tschagowetz, *Über die Rolle der semipermeablen Membranen bei Entstehung elektrischer Ströme im lebenden Gewebe*. Zur Entkräftung der Behauptung CREMERS (Ztschr. f. Biologie 47. 562; C. 1906. I. 1313), daß eine Verschiedenheit der Konzentrationen innerhalb eines homogenen feuchten Leiters an und für sich nicht als Ursache des Erscheinens einer Potentialdifferenz angesehen werden kann, veröffentlicht Vf. die Übersetzung eines Kapitels seines Buches: *Überblick über die elektrischen Erscheinungen an lebenden Geweben vom Standpunkt der neuesten physikochemischen Theorien*. (Petersburg 1903). Es wird darin ausführlich die NERNSTsche Theorie der Konzentrationsketten für den Fall der unpolarisierbaren Elektroden von DU BOIS REYMOND erörtert und die Bedeutung der Demarkationsfläche von HERMANN mit ihrer Hilfe erläutert. Ferner werden die Diffusionsphänomene an semipermeablen Membranen an Hand der Anschauungen von TRAUBE, OSTWALD und TAMMANN besprochen u. an Verss. mit theoretisch berechenbaren Konzentrationsketten gezeigt, daß die unpolarisierbaren Elektroden keine Veränderung der EMK. veranlassen. Wegen zahlreicher Einzelheiten bezüglich der theoretischen Deutung der elektrophysiologischen Phänomene sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Biologie 50. 247–80. Petersburg.)

LÖB.

J. Livingston R. Morgan und F. T. Owen, *Geschmolzene wasserhaltige Salze als Lösungsmittel für die Gefrierpunktmethode. II*. (Forts. von S. 1383.) Als Lösungsmittel wurden *Calciumnitrat*tetrahydrat, *Zinknitrat*trihydrat und *Manganitrat*trihydrat benutzt. Der F. des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde zu $42,31^\circ$ bestimmt, seine Schmelzwärme ist nach PICKERING (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Aufl.) $33,49$ cal., die Gefrierpunktskonstante daher $59,41^\circ$, für 1 Mol. des gel. Stoffes in 100 g Lösungsmittel. Da die Schmelzwärmen der beiden anderen Salze nicht bekannt sind, so wurde die Gefrierpunktskonstante für sie durch Auflösung von Lithiumnitrat bestimmt und zu $58,6$ und $67,4^\circ$ gefunden. Aus den FF. von $44,07$ und $34,81^\circ$ berechnen sich die Schmelzwärmen zu $34,3$ und $28,09$ cal. Als gel. Stoffe dienten *Ammoniumnitrat* und eine Anzahl einfacher organischer Stoffe. Das erstere besitzt infolge der Zurückdrängung der Dissoziation sein normales Mol.-Gew.; auch für die anderen Stoffe wurden die in den früher benutzten Lösungsmitteln erhaltenen Ergebnisse bestätigt. Nur *Äthylalkohol* und *Glycerin* in Manganitrat u. *Formamid* in Zinknitrat zeigen mit wachsender Konzentration stark abnehmende Mol.-Geww. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1439–42. Oktober. [August.] HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ.)

SACKUR.

G. Bredig, *Altes und Neues von der Katalyse*. Zusammenfassender Vortrag. Der Vf. weist auf die wissenschaftliche u. technische Bedeutung der Katalyse hin,

unter Beibringung sehr zahlreicher Literaturnachweise. Eine Fülle von Problemen harret noch der Lösung. Thermodynamisch ist abgeleitet u. experimentell mehrfach erhärtet worden, daß ein Katalysator, wenn er sich selbst bei seiner Wrkg. nicht verändert, das Gleichgewicht der katalytischen Rk. nicht verschieben kann. Das rechtfertigt BAKHUIS ROOZEBOOMS Kunstgriff, durch geringen Zusatz eines Katalysators ein binäres System zu einem pseudounären zu machen. Die genaue Diazoesigesteremethode wird ausführlich besprochen, mit der man eine $\frac{1}{10000} - \frac{1}{100000}$ -n. H'-Lsg. bis auf wenige Prozente genau messen kann. Mittels dieser Methode ist definitiv nachgewiesen, daß $K_2Cr_2O_7$ -Lsgg. nicht stark in Monochromat und CrO_3 zerfallen sind.

Auch die Dissoziationsverhältnisse der amphoteren Elektrolyte sind mittels dieser Methode klar gestellt worden. Auf die adiabatisch geleiteten katalytischen Rkk., bei denen man mit Hilfe eines Thermometers große Reaktionsgeschwindigkeiten verfolgt, wird hingewiesen. Bei großer Substratkonzentration kann — in Analogie mit gewissen Fermentrkk. — die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Substrats fast unabhängig und nur proportional der Katalysatorkonzentration sein. Es treten Zwischenverb. und Stufenrkk. auf, wodurch sich die Formeln oft enorm komplizieren.

Die Spezifität, die man als kennzeichnendes Merkmal der Enzyme u. *Fermente* angesehen hat, findet sich, wenn auch in weniger ausgeprägtem Maße, bei den *anorganischen Katalysatoren* wieder (H^+ , WO_3 , Cy^+ , H_2O). Die *Spezifität* kann benutzt werden, bei demselben Ausgangsmaterial die eine oder die andere Rk. vor sich gehen zu lassen. Der enorme Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit einer Rk. ist ebenfalls als Katalyse anzusprechen. Mitunter ist der Einfluß von kleinen Verunreinigungen des Lösungsmittels (z. B. die Ggw. von Wasserspuren) so groß, daß man katalytisch noch Substanzmengen nachweisen und bestimmen kann, wo jede andere Methode versagt. „Falsche Grenzen“, die sich bei gewöhnlicher u. bei Fermentkatalyse mitunter finden, sind häufig durch Nebenrkk., denen der Katalysator unterliegt, zu erklären. Ähnliches gilt für den Schwellenwert der Katalysatormenge. Katalysen in heterogenen Systemen, bei denen die Vorgänge häufig durch die Diffusion allein beherrscht werden, werden besprochen. Bei der heterogenen Katalyse sind die zahlreichen Analogien mit der Enzymkatalyse besonders sinnfällig. Daß die „Metallsgg.“ heterogene Gebilde (mikroheterogen) sind, hat der Vf. von Anfang an betont. Ein Temperaturoptimum und ein Optimum eines Zusatzes (Koferment) findet sich in beiden Fällen, ebenso Zymogene u. Kinasen, Vergiftungserscheinungen, Spezifität der Gifte, Erholungserscheinungen, Pulsationserscheinungen. Bei den katalytischen Pulsationserscheinungen ist die Analogie zu rein physiologischen Phänomenen besonders deutlich. (Biochem. Ztschr. 6, 283—326. 14/10. [5/4.*] Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

C. W. Kanolt, *Ionisation des Wassers bei 0, 18 und 25°, berechnet aus Leitfähigkeitsmessungen der Hydrolyse des Ammoniumsalses von Diketotetrahydrothiazol*. Die gute Übereinstimmung, die die nach verschiedenen Methoden berechneten Werte für den *Dissoziationsgrad des Wassers* zeigen, ist einer der besten Beweise für die Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Trotzdem ist der genaue Wert dieser Eigendissoziation des W. noch nicht gut bekannt. Die beste Methode zur Best. dieses Wertes dürfte die Messung der Hydrolyse des Salzes einer schwachen S. und einer schwachen Base sein, sowie ihrer Zurückdrängung durch einen Überschuß von S. oder Base. Als geeignet hierfür wurde das *Ammoniumsals des Di-*

ketotetrahydrothiazols gewählt, weil sowohl S. wie Base schwach sind, aber eine gut bestimmbare Dissoziationskonstante besitzen. Für diese wurden durch Leitfähigkeitsmessungen nach der KOHLRAUSCHschen Methode folgende Werte gefunden:

	Säure K_S	Ammoniak K_B
0°	0,0711·10 ⁻⁶	13,91·10 ⁻⁶
18°	0,146 „	17,15 „
25°	0,181 „	18,06 „

Durch Leitfähigkeitsmessungen des Salzes in reinen Lsgg. und bei Ggw. von freier S. oder Base wurde die Hydrolysenkonstante $K = \sqrt{\frac{K_W}{K_S \cdot K_B}}$, und daraus die Dissoziationskonstante des W., K_W , bestimmt. Es ergab sich:

	K	K_W
0°	0,0299	0,089·10 ⁻¹⁴
18°	0,0427	0,46 „
25°	0,0500	0,82 „

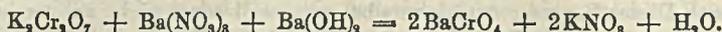
Die erhaltenen Zahlen sind etwas niedriger als die von KOHLRAUSCH u. HEYDWEILLER, die durch Leitfähigkeitsmessungen an reinstem W. erhalten wurden. Aus der Temperaturveränderung berechnet sich die *Dissoziationswärme des W.* bei 9° zu 14500, u. bei 21,5° zu 14200 cal., in befriedigender Übereinstimmung mit den beobachteten Werten von WOERMANN (Ann. der Physik [4] 18. 793; C. 1906. I. 312). (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1402—16. Okt. [13/7.] Research. Lab. of Phys. Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.) SACKUR.

P. Pfeiffer und M. Tilgner, *Dirhodanatotetramminchromisalz*. Die Vff. versuchten die bisher unbekanntenen Diazidoverbb. des Cr dazustellen, um die Kenntnisse über die Tetramminverbb. zu vervollständigen. Es gelang leicht, durch Einw. von KSCN auf Chloroaquochlorid Dirhodanatosalze, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{X}$, darzustellen und zu charakterisieren, Chloro- und Bromosalze wurden nicht gewonnen. Man kennt nunmehr 6 Tetramminsalzreihen, an ihnen sieht man, welche wesentliche Rolle H_2O am konstitutionellen Aufbau hat. Die Dirhodanatosalze entstehen durch Erwärmen der wss. Lsg. von Chloroaquotetramminchlorid mit überschüssigem KSCN oder bei gewöhnlicher Temperatur in längerer Zeit. Die Verbb. sind ziegelrote bis orangerote, krystallinische Pulver, vom Chlorid sind ca. 2 g in 100 ccm W. bei 16° l., geben primär keine SCN' -Rk. Wegen ihrer Beziehungen zu den Oxalatosalzen, $[(\text{H}_2\text{N})_4\text{CrC}_2\text{O}_4]\text{X}$, sind sie als cis-Verbb. aufzufassen. Sie bilden das dritte Glied des Überganges von den Hexamminsalzen zu den Hexarhodanatoverbb. Aus einer Tabelle des Originals ersieht man, daß für die Farbenvertiefung in einer bestimmten Salzreihe der Substitutionsgrad, nicht die Wertigkeit des Radikals maßgebend ist.

Experimentelles. 1. *Chlorid*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{Cl}$. B. aus der Lsg. des Chloroaquotetramminchlorids in der 20-fachen Wassermenge auf Zusatz des 3 $\frac{1}{2}$ -fachen an KSCN, einigen Tropfen Eg. u. Erhitzen bis zum Sieden. Auf Zusatz von HCl zur erkalteten Lsg. fällt Dirhodanatochlorid als ziegelrotes Pulver. Durch Einw. von Diäthylendiamin entstand sofort das bekannte Triäthylendiaminchromsalz, $[\text{Cr en}_3]\text{X}_3$. — 2. *Bromid*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{Br}$. B. analog wie voriges. Zur Reinigung wird das Salz zweimal aus wss. Lsg. mit HBr gefällt und dann noch zweimal aus 60° w. W. umkrystallisiert. — 3. *Rhodanid*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{SCN}$, kleine, dunkelorange Krystalle. — 4. *Nitrat*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{NO}_3$. B. durch Umsatz des Chlorids mit HNO_3 , dunkelziegelrotes, krystallines Pulver. — 5. *Sulfat*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{SO}_4$. B. durch Verreiben von festem Dirhodanatochlorid mit dreifach verd. H_2SO_4 . Ziegel-

rote bis orangefarbene Krystalle. — 6. Abbau des *Dirhodanatotetramminchlorids*. Man leitet in eine Aufschlammung des Chlorids 2 Stdn. lang Cl₂ ein. Die abgesaugten Krystalle behandelt man mit so viel W., daß der violette Körper in Lsg. geht, u. ersetzt die Lsg. mit konz. wss. (NH₄)₂SO₄-Lsg. Dunkelviolettrote Krystalle von Chloroaquotetramminchromsulfat. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 361—70. 12/10. [24/7.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

John Lundberg, *Über den Zustand der Chromate und Dichromate in wässrigen Lösungen*. Vf. hat die *Hydrolyse des Kaliummonochromats* untersucht u. Messungen über das *Leitvermögen des Kaliumdichromats* ausgeführt. Für ersteres Verf. wandte er SHIELDS Methode, Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat durch Monochromat an und bestimmte das gebildete Dichromat nach dem Verf. von LOVÉN, das auf folgender Umsetzung basiert:



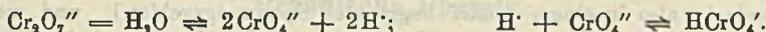
Je nachdem die Hydrolyse des Kaliummonochromats nach der einen oder anderen der folgenden Gleichungen verläuft, müßte sich eine Konstante finden:



Die Änderungen der Konstante in den einzelnen Verss. sind jedoch so groß, daß aus den Zahlen eine Entscheidung für die eine oder andere Gleichung nicht getroffen werden kann.

Vf. suchte nun, durch Leitfähigkeitsmessungen, die auch schon von WALDEN ausgeführt worden sind, die Frage zu entscheiden. Er findet und berechnet dann, daß in einer 0,1 äquivalent-n. K₂Cr₂O₇-Lsg. 0,094% der Salzmenge nach der Gleichung: $HCrO_4' = H' + CrO_4'$ gespalten sind bei Benutzung von Gleichung 1. Legt man 2. zugrunde, so findet man 0,044% hydrolysiert. In einer 0,1 äquivalent-n. K₂Cr₂O₇-Lsg. sind 0,072% hydrolytisch gespalten. Nach dem von SAND und KAESTLE gefundenen Werte berechnet sich die Zahl zu 0,58%.

SPITALSKY (S. 669) hatte gefolgert, in den Lsgg. seien hauptsächlich die Ionen K' und Cr₂O₇'' vorhanden, zum kleinen Teile aber die Gleichgewichte:



Vf. ist dagegen der Ansicht, daß SPITALSKYS Resultate sich einwandfrei durch die Annahme erklären lassen, daß in einer K₂Cr₂O₇-Lsg. die Ionen K' und HCrO₄' vorhanden sind, von denen die letzteren nur zum kleinen Teile dissoziiert sind. Hierauf deuten die Bestst. von n in der Gleichung: $[H']^n = k \cdot [Cr]$. Für diese hat SPITALSKY Werte gefunden, die sich der 2. nähern, während man bei der Gleichung: $Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4'' + 2H'$ n = 4 erwarten müßte. Vf. beschließt diese u. die weiteren Auseinandersetzungen mit dem Satze, daß die Frage nach dem Zustand der Chromate und Dichromate in wss. Lsg. noch nicht erledigt zu sein scheine. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 426—36. 12/10. [7/9.] Lund. Univ.-Lab.) MEUSSER.

George Mc Phail Smith, *Erwiderung an Alfred Coehn*. Vf. hält seine früheren Bemerkungen über die das *Ammoniumamalgam* betreffenden Unterss. COEHNS (S. 779) aufrecht, bestätigt aber, daß er die frühere Angabe COEHNS, daß bei genügend tiefer Temperatur durch NH₄-Amalgam Ba-Amalgam sich erzeugen lasse, übersehen hatte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4298—99. 26/10. [Sept.] Urbana. Illinois.)

ALEXANDER.

Alfred Coehn und Carl Ludwig Jacobsen, *Über das elektrochemische Verhalten des Goldes und seine Passivität*. I. Die Vff. untersuchen, wie weit durch das Studium der Zersetzungsspannungen die Kenntnis von den Vorgängen bei der

Elektrolyse von Metallen mit wechselnder Wertigkeit, insbesondere des Goldes gefördert werden kann. — II. Kathodische Vorgänge in Goldlsgg. In einer Lsg., die das zu untersuchende Metall nur in einer Wertigkeitsstufe enthält, kann nur die Zersetzungsspannungskurve einen Knickpunkt aufweisen, nämlich z. B. entsprechend der Entladung des einwertigen Ions zu Metall. Eine solche Lsg. ist z. B. die des $\text{KAu}(\text{CN})_2$, aus der das Gold quantitativ einwertig abgeschieden wird. Die Zersetzungskurve, die bei Verwendung von AuCl_3 erhalten wird, zeigt die Knickpunkte. Die Resultate dieser Verss. sind: In reiner AuCl_3 -Lsg. werden bei niedrigstem Potential Auriionen zu Auroionen entladen, bei Zimmertemperatur von $-1,1$ Volt (gegen H_2), bei 85° bereits bei $-1,2$ Volt. Beim Gleichgewicht zwischen Auri- und Auroionen scheiden sich bei $-0,985$ Au''' , von da ab beide ab, u. zwar umso mehr Au' , je höher das Kathodenpotential ist. Ein dritter Knickpunkt bei $-0,905$ Volt bezeichnet den Eintritt der Abscheidung des Goldes mit reinem Au''' -Äquivalent. Dieser Vorgang muß inversibel sein, weil sonst nicht zu verstehen ist, daß er bei einem anderen Potential erfolgt, obgleich in der Lsg. Au''' und Au' im Gleichgewicht sind, und eine Entladung zu Gold unter diesen Umständen bei $-0,985$ erfolgt.

III. Verhalten der Goldanode bei der Zersetzung von Goldchloridlösung und Salzsäurelösung. Passivität des Goldes. Nach WOHLWILL verhält sich eine Goldanode in AuCl_3 -Lsg. wie eine unangreifbare, an der sich Cl entwickelt. Sie löst sich erst auf, wenn sich außer dem im Komplex des Goldsalzes enthaltenen Cl freie Cl⁻-Ionen in der Lsg. befinden. Die Zersetzungskurve sollte in einer AuCl_3 -Lsg. horizontal verlaufen und erst bei Beginn der Cl_2 -Entw. ansteigen. Es zeigte sich jedoch, daß von $-1,2$ Volt die Kurve stark ansteigt bis zum Maximum bei $-1,38$ Volt, von da fällt die Stromkurve wieder steil ab und verläuft bis $-1,73$ Volt als Reststromkurve. Bei einer Polarisation der Anode von $-1,38$ Volt nimmt die Stromstärke rapid ab, während das Potential negativ wird. Die Goldanode teilt dieses Verhalten mit anderen Metallen, die Passivität zeigen. Verfolgt man die Kurve rückwärts mit $-1,8$ Volt beginnend, so beobachtet man den nach WOHLWILL zu erwartenden Verlauf, eine Art Hysteresis, ähnlich wie FREDENHAGEN beim Fe gefunden hat. Nur der erstere Zustand ist stabil. Die Goldanode ist also in einem scharf begrenzten Spannungsgebiet l., und war nur durch Benutzung der Stromspannungskurve zu ermitteln. In Ggw. freier Cl⁻-Ionen erfolgt der Eintritt der Passivität später. Da der Einfluß der Cl⁻-Ionen ein die Passivität erschwerender ist, so scheint es möglich, daß die Goldanode in reiner HCl bei genügend hohem Potential auch passiv wird.

IV. Passivität des Goldes in Alkalicyanidlösung. Man kann das Komplexsalz $\text{KAu}(\text{CN})_2$ darstellen, indem man KCN mit einer Goldanode zers. Bei Konzentration von 0—1% erfolgt keine quantitative Lsg., bei der von 1—3% ist sie quantitativ, bei einer solchen über 3% ist die Lsg. wieder nicht quantitativ, wird sie braun u. bilden sich Gasblasen. Geht man bei der anodischen Stromdichte von 0,001 Amp. : qcm unter 1%, so vermindert sich die Auflösung des Goldes auf Kosten der O_2 -Entw. Die Erhöhung der Stromdichte wirkt gleichförmig. In konzentrierteren Lsgg., in denen Gold passiv war, waren die Verhältnisse nicht leicht zu übersehen. Zur Erzielung übereinstimmender Resultate müßte bei den verschiedenen Versuchsreihen die gleiche Zeitdauer der Elektrolysen inne gehalten werden. Die Verss. ergeben dann für gleiche Konzentrationen übereinstimmende Werte bis auf 6,5% = 1-n. und 32,5% = 5-n. Zwischen 1—5-n. ist das Gold passiv. Hier wird stets bald nach Beginn die Fl. von der Anode her braun gefärbt. In konz. Lsgg., die in bezug auf KCN mehr als 5-n. sind, findet eine stärkere, jedoch nicht quantitative Lsg. statt. An der Anode bildete sich dabei eine weiße, blätterige, in viel W. l., aus Goldecyansalz bestehende Schicht. Bei Cyankalium purissimum von MERCK u.

KAHLBAUM ergab die Kurve (gel. Gold : konz. KCN), daß noch bei Konzentration von ca. 3-n. (25%) die Goldanode aktiv war. Es war daher wahrscheinlich, daß die Passivität durch einen dem KCN beigefügten Stoff veranlaßt war.

V. Passivierung durch Natriumionen. Durch systematische Verss. wurde außer Frage gestellt, daß das Kation Na^+ die Passivität hervorruft, unabhängig von dem Anion, an das es gebunden ist. Z. B. bewirkt schon 3%ige NaCN -Lsg. bei einstündiger Elektrolyse eine Passivierung. Diese Erscheinung kann zum analytischen Nachweis von Na^+ dienen.

VI. Erklärung der Passivität des Goldes. Die Passivität wird verständlich durch die Annahme der Bildung einer Deckschicht auf der Goldanode, die allerdings nicht, wie sonst, aus einer Oxidschicht sondern aus einer (unsichtbaren) Schicht von $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ besteht. Das wird um so einleuchtender, als das Na -Salz viel schwerer löslich ist als das K -Salz u. als auch beim $\text{BaAu}(\text{CN})_2$, die Passivierung gelang, bei Ca -Salz, das viel leichter l. ist, nicht. Beim K -Salz, das in 7 Tln. W. l. ist, tritt die Passivierung auch ein, wenn auch erst bei höheren Konzentrationen. Daß später wieder Löslichkeit eintritt, ist auf die B. von Auricyanid zurückzuführen.

VII. Die Anwendung der Schichttheorie auf die Passivität anderer Metalle gibt auch dafür einleuchtende Erklärungen. Z. B. ist für die Passivität des Au im AuCl_3 eine swl. Schicht von AuCl_3 anzunehmen, für die Passivität des Fe im KCN eine komplexe Eisencyanverbindung. Im Anschluß hieran besprechen die Vff. zwei Arbeiten anderer Forscher, die teilweise ähnliche Erscheinungen behandeln; vergl. LOEB (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 79; C. 1906. I. 728) über die Passivität des Cu in KCN und MÜLLER, SPITZER (Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 321; C. 1906. II. 1375) über die Passivität durch B. einer Oxydschicht. — Durch die Resultate der Arbeit wird erklärlich, warum bei der technischen Goldextraktion mit NaCN nur 40 mit KCN 75% Au ausgezogen werden konnten (vgl. MANGENAU, Eng. and Min. Journ. 82. 363). (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 321—55. 12/10. [10/8.] Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) MEUSSER.

Organische Chemie.

H. Stanley Redgrove, *Über die Berechnung thermochemischer Konstanten. Molekulare Bildungswärme von Kohlenwasserstoffen.* Die Bildungswärme eines Kohlenwasserstoffs setzt sich zusammen aus der Dissoziationswärme genügend vieler C-Molekeln zur Erzeugung der notwendigen C-Atome, der Dissoziationswärme der entsprechenden Wasserstoffmolekeln, und schließlich der Bildungswärme der verschiedenen C- und H-Bindungen. Die zur Berechnung nötigen Konstanten sind vom Vf. bereits früher angegeben worden (S. 677). Mit ihrer Hilfe gelingt es, die Bildungswärme gesättigter, ungesättigter u. ringförmiger Kohlenwasserstoffe in genügender Übereinstimmung mit der Erfahrung zu berechnen. (Chem. News 96. 188—89. 18/10. The Polytechnic. London W.) SACKUR.

E. Paternò u. B. Spallino, *Über Hexyl- und Octylfluorid.* (Gaz. chim. ital. 37. II. 309—16. — C. 1907. II. 1153.) ROTH-Cöthen.

J. v. Braun, *Bemerkung zu der Arbeit der Herren Grignard und Vignon: Über die Dimagnesiumverbindung des Dibrompentans-1,5.* Der Vf. teilt mit, daß er mit Verss. in der gleichen Richtung wie die Herren GRIGNARD und VIGNON (S. 681) beschäftigt ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4065—66. 26/10. [12/9.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

E. H. Archibald, *Das elektrische Leitvermögen von Lösungen der organischen Säuren in flüssigem Chlor- und Bromwasserstoff.* (Forts. von S. 787.) Die bei den Lösungen von Alkoholen in fl. Halogenwasserstoffen erhaltenen interessanten Resultate ließen es wünschenswert erscheinen, auch die Lsgg. von organischen SS. in den Kreis der Unters. zu ziehen. Die Methoden und Apparate waren im wesentlichen die gleichen, die früher benutzt wurden. Die Vers., die zwischen -87 und -93° angestellt wurden, sind sehr zahlreich und werden in ausführlichen Tabellen und Kurven wiedergegeben. Gut leitende Lsgg. ergaben in HCl und HBr: *Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Benzoesäure, m- und p-Toluolsäure, o-Salicylsäure*; nur in HCl leiten: *Ameisensäure, Maleinsäure, Orthophthalsäure, Zimtsäure*. Die mehrbasischen SS. geben, mit Ausnahme der *Malein- und Fumarsäure*, keine leitenden Lsgg. Zur Erklärung kann man annehmen, daß die freien Bindungen je eines Sauerstoffatoms durch die entsprechenden Bindungen des anderen abgesättigt werden. In HBr nimmt die molekulare Leitfähigkeit, mit Ausnahme der Salicylsäure, mit wachsender Verdünnung stets ab. In HCl tritt dagegen in den verd. Lsgg. wieder ein Steigen der molekularen Leitfähigkeit ein, und zwar um so deutlicher, je besser die S. leitet. In den konz. Lsgg. nimmt jedoch durchweg das Leitvermögen mit wachsender Verdünnung ab. In der Paraffinreihe nimmt das Leitvermögen von der Buttersäure bis zur Essigsäure zu, die Ameisensäure hat jedoch die geringste Leitfähigkeit. Der Temperaturkoeffizient ist in allen Lsgg. positiv, u. zwar um so größer, je konzentrierter die Lsg. ist. Essigsäure, Buttersäure und Benzoesäure besitzen in den fl. Halogenwasserstoffen ein höheres Leitvermögen als in W.

STEELE, MC INTOSH und ARCHIBALD haben das Abnehmen der molekularen Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung durch die B. von Verbb. zwischen dem Lösungsmittel u. dem gel. Stoff erklärt, in welchen n Molekeln des gel. Stoffes eintreten ($n > 1$) (Proc. Royal. Soc. London 74. 321; C. 1905. I. 655). Dann ist das molekulare Leitvermögen nicht $\kappa \cdot v$, sondern $\kappa \cdot v^n$. Setzt man für die Lsgg. in HCl $n = 2$, und für HBr $n = 3$, so erhält man für das molekulare Leitvermögen eine Reihe von Werten, die gerade so wie in wss. Lsgg. mit der Verdünnung zunehmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1416—39. Oktober. Chem. Lab. Syracuse. Univ.)

SACKUR.

F. W. Schmidt, *Über Cholin-cadmiumchlorid.* Das Cadmiumdoppelsalz kann zur Darst. und Reinigung des *Cholins* dienen. Zur Darst. des *Cholins* wird das Gelbe von 24 Eiern mit $1\frac{1}{2}$ l. Ä. erschöpft, der unl. Rückstand mit h., 96% ig. A. extrahiert, der alkoh. und äth. Rückstand wird mit methylalkoholischer Barytlg. im Wasserbad erhitzt, das überschüssige Baryt mit CO_2 entfernt, der Rückstand vom eingedampften Filtrat mit W. aufgenommen, nach Verdunstung des W., der Rückstand in A. aufgenommen. Der in W. u. zugleich in A. l. Teil wird in alkoh. Lsg. mit alkoh. Sublimatlg. gefällt, der Nd. in h. W. gel., vom Hg befreit, das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit verd. HCl übersättigt, eingedampft u. in A. aufgenommen, der A. verdunstet, der Rückstand in W. gel. Zu dieser Fl. wird eine alkoh. Lsg. von Cadmiumchlorid, bis zum bleibenden, krystallinischen Nd. zugesetzt. Zus.: $\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 428. 15/10. [29/8.] Heidelberg. Physiolog. Inst.)

RONA.

R. Ciusa, *Über aromatische Nitroverbindungen.* (Gaz. chim. ital. 37. II. 297 bis 303. — C. 1907. II. 1063)

ROTH-Cöthen.

C. Willgerodt u. E. Hjalmar Wikander, *Über Derivate des m-Jodnitrobenzols, des m-Jodanilins und des m-Jodacetanilids mit mehrwertigem Jod.* Das schon 1899 durch Einw. von feuchtem Ag_2O auf m-Nitrojodoso- und m-Nitrojodobenzol dar-

gestellte *Di-m-nitrophenyljodiniumhydroxyd* existiert nur in wss. Lsg.; beim Eindampfen hinterbleibt eine sirupförmige M., die nicht zum Krystallisieren zu bringen ist. — Das *Di-m-nitrophenyljodiniumchlorid*, $(C_6H_4 \cdot NO_2)_2 J \cdot Cl$, bildet weiße Nadelchen aus verd. A.; F. 214°. — $(C_6H_4 \cdot NO_2)_2 J \cdot Br$, weißes Pulver, das sich bei 183—184° zers.; swl. in A. u. W. — $(C_6H_4 \cdot NO_2)_2 J \cdot J$, gelblichweißes Pulver; F. 130,5° unter Zers. — *Di-m-nitrophenyljodiniumperjodid*, $(C_6H_4 \cdot NO_2)_2 J \cdot J_3$, entsteht beim Kochen des Jodiniumjodids mit einer alkoh. J-Lsg. Kleine, dunkelbraune Nadelchen; F. 127° unter Jodabgabe. — $[(C_6H_4 \cdot NO_2)_2 J \cdot Cl]_2 PtCl_4$, kleine, dunkelbraune, glänzende Nadeln, die sich beim Trocknen zu Blättchen zusammenballen; F. 196—197° unter Zers. — Nitrat, $(C_6H_4 \cdot NO_2)_2 J \cdot NO_3$, weiße Nadelchen, F. 194°. — Primäres Sulfat, $(C_6H_4 \cdot NO_2)_2 J \cdot O \cdot SO_3 H$, durchsichtige Nadelchen; F. 168,5°; all. in W. — Pyrochromat, $[(C_6H_4 \cdot NO_2)_2 J]_2 Cr_2 O_7$, dunkelgelbes, bei 163° explodierendes Pulver.

Durch Verreiben von *m-Nitrophenyljodidchlorid* und Quecksilberdiphenyl mit W. erhält man *Phenyl-m-nitrophenyljodiniumchlorid*, $C_6H_5 \cdot J \cdot Cl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; weiße Nadelchen aus sd. A.; F. 170—172°. — $(C_6H_5 \cdot J \cdot Cl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2 PtCl_4$, krystallinischer, fleischfarbiger Nd.; zers. sich bei 177°. — $(C_6H_5 \cdot J \cdot Cl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2 HgCl_2$; weiße Nadelchen; F. 152°. — $C_6H_5 \cdot J \cdot J \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, Krystalle aus A.; Zersetzungspunkt 153°. — *Perjodid*, $C_6H_5 \cdot J \cdot J_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, rotbraune Tafelchen aus A.; F. 118° unter Zers. — Leitet man Cl in die Lsg. von *m-Jodanilin* (kleine, weiße Nadeln, F. 33°) in Eg. oder (besser) Chlf., so fällt sofort ein leicht zersetzliches, rosa gefärbtes Pulver aus. Ähnliche Erfahrungen wurden früher schon mit dem *p-Jodanilin* gemacht. Daß beim Chlorieren zunächst Jodidchloride entstehen, geht daraus hervor, daß diese Chlorverb., mit Sodalsg. behandelt, in die Jodaniline zurückverwandelt werden. — Es gelang bisher nicht, Jodoso-, Jodo- u. Jodiniumverb. aus den Jodanilinen herzustellen. — Löst man *m-Jodacetanilid* in Eg. und leitet unter Eiskühlung Chlor ein, so scheidet sich *m-Acetaminophenyljodidchlorid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot J \cdot Cl_2$, als hellgelbes, krystallinisches Pulver vom Zersetzungspunkt 66° ab. — Durch längere Einw. von Sodalsg. auf das Jodidchlorid erhält man *m-Jodosoacetanilid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot JO$; weißes, in den organischen Lösungsmitteln unl. Pulver, das sich durch Jodosogeruch auszeichnet; zers. sich bei 72°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4066—69. 26/10. [5/10.] Freiburg i. B.)

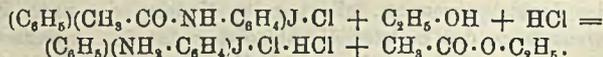
JOSEF.

C. Willgerodt u. Walter Nägeli, I. *Über Derivate des p-Jodacetanilids mit mehrwertigem Jod.* II. *Über Phenyl-p-aminophenyljodiniumverbindungen.* Das *p-Acetaminophenyljodidchlorid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$, durch Einleiten von Cl in die Eg.-Lsg. des Jodids gewonnen, bildet gelbe Nadeln, die unter Zers. bei 110° schm. Im Gegensatz zu den meisten Verb. dieser Art ist es außerordentlich beständig u. zeigt selbst nach monatelangem Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen keine Veränderung. — Durch längeres Rühren des zerriebenen Jodidchlorids mit stark gekühlter, verd. Sodalsg. gelangt man zum *p-Jodosoacetanilid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot JO$; gelblichweißes Pulver; zers. sich bei 114°; unl. in W., A., Ä., Chlf. — Basisches Chromat, $(CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot J \cdot OH)_2 CrO_4$, gelber Nd., dessen Zersetzungspunkt zwischen 85 und 90° liegt. Andere Salze der Jodosobase ließen sich nicht darstellen. — *p-Jodoacetanilid*, $JO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, entsteht durch inniges Verreiben und längeres Rühren des Jodidchlorids mit einer verd. Natriumhypochlorit-lsg. unter Zusatz von etwas Eg. Weiße M., die bei 163° explodiert; l. in sd. Eg.; unl. in A. und Ä.

Durch Umsetzung von Jodobenzol und *p-Jodosoacetanilid* mit frisch gefälltem Ag_2O in Ggw. von W. entsteht *Phenyl-p-acetaminophenyljodiniumhydroxyd*, das indessen nur in seiner alkal. reagierenden Lsg. erhalten werden konnte. — Das Chlorid, $C_6H_5 \cdot J \cdot Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, wird erhalten durch Ansäuern der Basenlsg. oder durch Umsetzen des Jodidchlorids mit Hg-Diphenyl in Ggw. von W. Weiße

Nadeln vom F. 190°, bezw. schwach gefärbte, trikline Krystalle. — $C_6H_5 \cdot J \cdot Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, weiße Nadelchen aus W.; F. 183°. — $C_6H_5 \cdot J \cdot J \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, schwach gelbliche Nadeln aus h. W.; F. 174°. — *Perjodid*, $C_6H_5 \cdot J \cdot J_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, durch Auflösen des Jodiniumjodids in h., alkoh. Jodlsg.; lange, rotbraune, grünlich schillernde Nadeln; F. 145° unter starker Entw. von Joddämpfen. — Nitrat, $C_6H_5 \cdot J(NO_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, kleine, dunkelrote Rosetten vom F. 180,5°. — Pyrochromat, $(C_6H_5 \cdot J \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2Cr_2O_7$, gelber Nd., der sich bei 60° zers. — $C_{28}H_{26}O_2N_2Cl_2J_2 \cdot PtCl_4$, goldgelbe Blättchen; F. 166°. — $C_{28}H_{26}O_2N_2Cl_2J_2 \cdot HgCl_2$, weißer, krystallinischer Nd.; beginnt bei 109°, sich zu zers.; unl. in W. — Durch Zusammenreiben von p-Jodoso- und p-Jodoacetanilid mit frisch gefälltem Ag_2O und W. erhält man das nur in wss. Lsg. bekannte *Di-p-acetaminophenyljodiniumhydroxyd*, $(CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2J \cdot OH$. — Das Chlorid ist so ll. in W., daß man es auf keine Weise in krystallinischem Zustande abscheiden kann. — $(CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2J \cdot Br$, weiße Nadelchen aus W.; F. 165°. — $(CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2J \cdot J$, Nadelchen aus h. W.; F. 176,5°. — Das Pyrochromat, $[(CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2J]_2Cr_2O_7$, bildet einen dunkelgelben, flockigen Nd., der bei schnellem Erhitzen verpufft; steigert man die Temperatur langsam, so schm. die Substanz bei 176° unter Zers. — $[(CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2J \cdot Cl]_2PtCl_4$, gelbe Nadelchen aus W.; F. 162° unter Zers.; fast unl. in A. — $[(CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2J \cdot Cl]_2HgCl_2$, weißer, flockiger Nd.; F. 162°; zers. sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. — Die wss., alkal. reagierende Lsg. des *p-Tolyl-p-acetaminophenyljodiniumhydroxyds* erhält man auf dem gewöhnlichen Wege durch Verwendung von p-Jodotoluol und p-Jodosoacetanilid. — Das Chlorid läßt sich aus W. und A. umkrystallisieren; F. 204,5°. — Bromid, kleine, säulenförmige Krystalle; F. 185°; wl. in W. und A. — Jodid, gelblichweiße Nadelchen aus W.; F. 157°; swl. in A. — Pyrochromat, dunkelgelber Nd.; rasch erhitzt, explodiert es heftig, langsam, schm. es unter Zers. bei 140°. — $C_{30}H_{30}O_2N_2Cl_2J_2 \cdot PtCl_4$, gelbe Nadelchen aus W.; beginnt sich zu zers. bei 159°, schm. bei 178° unter Aufschäumen; swl. in A.; unl. in Ä. — $C_{30}H_{30}O_2N_2Cl_2J_2 \cdot HgCl_2$, mikrokristallinisch; F. 145°. Die Fällung dieses Salzes muß unter Eiskühlung vorgenommen werden.

Das *Phenyl-p-aminophenyljodiniumchlorid*, $C_6H_5 \cdot J \cdot Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, läßt sich nicht direkt aus den Aminojodverb. darstellen; als Ausgangsmaterial fand deshalb das entsprechende Acetylderivat Verwendung. Es zeigte sich, daß die Verseifung des Phenyl-p-acetaminophenyljodiniumchlorids nur unter ganz bestimmten Bedingungen gelingt, nämlich durch 1-stdg. Kochen mit einer 10%_{ig.} alkoh. HCl-Lsg. auf dem Wasserbade. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung:



Versucht man die Verseifung mit verd., wss. u. methylalkoh., oder mit konz., wss. HCl, oder mit 30%_{ig.} KOH, so tritt stets Spaltung des Jodiniumchlorids ein (zu p-Jodbenzol und p-Chloracetanilid). — Das nach dem (in der Schale auf dem Wasserbade vorzunehmenden) Abdampfen der Verseifungsflüssigkeit zurückbleibende Chlorid stellt kleine, weiße Krystalle dar, die sich in k. W. sehr leicht auflösen. — $(C_6H_5 \cdot J \cdot Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2PtCl_4$, Krystalle aus W.; beginnt oberhalb 240° sich zu zers., ohne daß eigentliches Schmelzen wahrzunehmen ist. — Das Pt-Doppelsalz des salzsauren Phenyl-p-aminophenyljodiniumchlorids, $(C_6H_5 \cdot J \cdot Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl)PtCl_4$, bildet Nadelchen vom F. 194°. — Bromid, $C_6H_5 \cdot J \cdot Br \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, lange, säulenförmige Krystalle; F. 182,5°. — Jodid, $C_6H_5 \cdot J \cdot J \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, kleine, gelbe Nadeln aus W.; F. 164°. — Das im Verein mit Heusner dargestellte Pyrochromat, $(C_6H_5 \cdot J \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2Cr_2O_7$, scheidet sich in bräunlichen Flocken ab; es beginnt bei ca. 130°, sich unter Schwarzfärbung zu zers. und schm. unter starkem Aufblähen bei 143°. — Das Phenyl-p-aminophenyljodiniumbromid läßt sich in üblicher Weise diazotieren,

u. die entstehende Diazoverb. setzt sich sehr leicht mit Phenolen zu Azofarbstoffen um. So liefern β -Naphthol und β -naphtholdisulfonsaures Na rote Farbstoffe. — Der eine der Vff. hat gemeinsam mit Heusner die hell-, dunkel-, bezw. braunrot gefärbten *Jodiniumazofarbstoffe* untersucht. Diese Körper erhält man aus Chlf. beim Verdunsten in roten Nadelchen, aus w. Eg. durch Fällen mit Ä. als amorphes, ziegelrotes Pulver u. schließlich aus w. Eg. beim Verdunsten als dunkle, grünlich schillernde, noch etwas klebrige Krystalle. Die Analysen der so gereinigten Farbstoffe gaben indessen weder einheitliche, noch mit der Theorie übereinstimmende Werte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4070—77. 26/10. [5/10.] Freiburg i. B.) JOST.

C. Willgerodt und Karl Heusner, *Über Derivate des Phenyl-p-jodphenyljodiniumchlorids und des Jod-o-acetoluids mit mehrwertigem Jod, sowie über die Darstellung von jodhaltigen Chloracylaminen*. Die Vff. haben das schon 1894 von V. MEYER und HARTMANN dargestellte *Phenyl-p-jodphenyljodiniumjodid*, $C_6H_5 \cdot J \cdot C_6H_4 \cdot J$, in der Weise bereitet, daß sie das salzsaure Phenyl-p-aminophenyljodiniumchlorid in nicht zu starker HCl-Lsg. unter Eiskühlung diazotierten und dann mit einer KJ-Lsg. umsetzten. Auf diese Weise erhält man den Körper in unreiner Form als braunes Pulver; die Reinigung geschieht über die freie Base. Die Substanz ist dann hellgelb, schm. bei 145° und zers. sich beim Erhitzen in p-Dijodbenzol und Jodbenzol. — Die stark alkal. reagierende Lsg. des *Phenyl-p-jodphenyljodiniumhydroxyds*, $C_6H_5 \cdot J(OH) \cdot C_6H_4 \cdot J$, entsteht beim Behandeln des Jodiniumjodids mit Ag_2O und W. — Das Bromid krystallisiert aus A. und W. in kleinen, schwach gelblichen Krystallen vom F. 166° . — Nach dem (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 108) für die Bereitung von p-Jodacettoluid angegebenen Verf. läßt sich auch *Jod-o-acettoluid*, $CH_3(1) \cdot C_6H_4 \cdot J \cdot NH(2) \cdot CO \cdot CH_3$, gewinnen. Man trägt in die Lsg. von o-Acettoluid in viel Eg. Monochlorjod ein und versetzt das Reaktionsgemisch mit viel W. Weiße Nadeln aus sd. A. durch W.; F. $169,5^\circ$. Zur Feststellung der Konstitution wurde die Verb. verseift, der Abdampfrückstand in verd. HCl gelöst. Das hieraus mit NaOH freigemachte Jodaminomethylbenzol hat, aus verd. A. umkrystallisiert, den F. 85° . Da dieser Körper mit den zwei bekannten Jodtoluidinen nicht identisch ist, so bleibt für das Jodat nur noch Stellung 3 und 5 übrig. Nun tritt beim Jodieren von Acetanilid mit Chlorjod das Jod in die p- und nicht in die o-Stellung zur Acetamidgruppe; es ist mithin sehr wahrscheinlich, daß beim Jodieren des o-Acettoluids das asymm. 5-Jod-2-acetamino-1-methylbenzol entsteht. Den einwandfreien Stellungsnachweis durch Überführung der Substanz in eines der beiden bekannten Dijodbenzole (p- oder o-) behalten sich Vff. vor.

Das sehr beständige *o-Acettoluidjodidchlorid*, $(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)C_6H_4 \cdot JCl_2$, bereitet man durch Einleiten von Cl in die gekühlte Eg.-Lsg. von Jod-o-acettoluid. Gelber, krystallinischer Nd. vom Zersetzungspunkt 109° . — Durch Verreiben mit sehr verd. Sodalsg. unter starker Kühlung und ein- bis zweitägiges Turbinieren erhält man daraus das fast weiße *Jodoso-o-acettoluid*, $(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)C_6H_4 \cdot JO$; dasselbe zers. sich an der Luft bei Zimmertemperatur schon nach kurzer Zeit. — Jodo-o-acettoluid konnte nicht erhalten werden. — Eine stark alkal. reagierende Lsg. von *Phenyl-o-acetaminotolyljodiniumhydroxyd*, $C_6H_5 \cdot J(OH) \cdot C_6H_4(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)$, erhält man durch Einw. von Ag_2O auf Jodobenzol und Jodoso-o-acettoluid in W. — Durch Eintragen von KCl in diese Lsg. gewinnt man das Jodiniumchlorid, $C_6H_5 \cdot J \cdot Cl \cdot C_6H_4(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)$, in Form von kleinen Krystallen (aus A. oder W.); F. 179° . — Das aus W. oder A. umkrystallisierte Bromid schm. bei $173,5^\circ$. — Jodid, rötlichbraune Nadelchen aus verd. A.; F. 152° . — Pyrochromat, $[C_6H_5 \cdot J \cdot C_6H_4(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)]_2Cr_2O_7$, rötlichbraun; beginnt bereits bei 65° sich zu zers. — $[C_6H_5 \cdot J \cdot Cl \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)]_3PtCl_4$, sehr kleine, rötlichgelbe Kryställchen; bei 100° beginnt die Zers. unter Rotfärbung; F. 135° unter Auf-

schäumen. — Das salzsaure *Phenyl-o-aminotolyljodiniumchlorid*, $C_6H_5 \cdot J \cdot Cl \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH_2 \cdot HCl$, erhält man durch Verseifen des Phenyl-o-acetaminotolyljodiniumchlorids mit alkoh. HCl und Eindampfen auf dem Wasserbad auf Uhrgläsern als kleine, weiße Krystalle aus verd. HCl. Die Substanz zers. sich von 150° ab und schm. unter Schwarzfärbung bei 255° . — Bromid, $C_6H_5 \cdot J \cdot Br \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH_2$, kleine Nadeln aus W. u. A.; F. 175° . — Jodid, feine, etwas gelblich gefärbte Nadelchen; F. 169° . — Pyrochromat, $[C_6H_5 \cdot J \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH_2]_2Cr_2O_7$, gelber, flockiger Nd.; zers. sich unter Aufschäumen bei 155° . — $[C_6H_5 \cdot J \cdot Cl \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH_2]_2PtCl_4$, gelber, mikrokristallinischer Nd.; fängt bei ca. 120° an, sich dunkel zu färben; schmilzt unter Aufschäumen und Schwarzfärbung bei 157° . — In wss. Lsg. wird das *Phenyl-o-aminotolyljodiniumhydroxyd*, $C_6H_5 \cdot J(OH) \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH_2$, erhalten durch Einw. von Ag_2O auf das Jodiniumjodid in Ggw. von W.

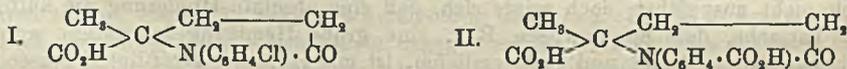
Bei dem Vers., Jodo-o-acettoluid aus o-Acettoluidjodidchlorid durch Einw. von unterchlorigsaurem Na u. Eg. darzustellen, erhält man nicht dieses, sondern *o-Acetylchloraminotoluid*, $JO_2 \cdot C_6H_4(CH_3)(N \cdot Cl \cdot CO \cdot CH_3)$. Analysiert wurde dieser weiße Körper durch Eintragen in eine stark mit Eg. angesäuerte KJ-Lsg. u. Titration des ausgeschiedenen Jods. Vff. besprechen eingehend die einzelnen Komponenten, aus denen sich das titrierte Jod zusammensetzt, und deren rechnerische Ermittlung. — Verreibt man Acetanilid-p-jodidchlorid mit unterchlorigsaurem Na u. turbiniert das Gemisch mit sehr viel Eg., bis es vollständig weiß geworden ist, so erhält man *Acetylchloramino-p-jodobenzol*, $JO_2 \cdot C_6H_4(NCl \cdot CO \cdot CH_3)$. Die getrocknete und mit Ä. extrahierte Verb. explodiert bei 158° . — *o-Acetylchloraminotoluid*, $J \cdot C_6H_4(CH_3)(N \cdot Cl \cdot CO \cdot CH_3)$, entsteht beim Zutropfen einer Lsg. von unterchlorigsaurem Na zu Jod-o-acettoluid in Eg.; derbe, weiße Krystalle; zerfällt beim Aufbewahren; beginnt unter Braunfärbung sich bei 85° zu zers. und schm. dann bei 92° . — Das in analoger Weise aus p-Jodacetanilid gewonnene *Acetylchloramino-p-jodobenzol*, $J \cdot C_6H_4(N \cdot Cl \cdot CO \cdot CH_3)$, bildet große, weiße Krystalle; zers. sich von 115° ab; F. 127° . — Die Darst. von o-Acetylchloraminotolyljodidchlorid u. von Acetylchloraminophenyljodidchlorid gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4077—85. 26/10. [5/10.] Freiburg i. B.) JOST.

Hermann Weber, *Über Kondensationsprodukte aus Lävulinsäureester, Blausäure und in p-Stellung substituierten Anilinen*. Nach KÜHLING und FALK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1215; C. 1905. I. 1255) beeinflusst bei der Kondensation von Lävulinsäureestern mit Blausäure und primären Homologen des Anilins die relative Stellung der Substituenten in den Aminoderivaten den quantitativen Verlauf der Rk. und erhöhen an dem bei der Kondensation entstehenden Pyrrolidonringe haftende negative Gruppen seine Festigkeit. Um festzustellen, ob die beobachteten Differenzen in dem quantitativen Verlauf der Rk. durch die relative Stellung des Substituenten des Anilins oder durch seinen chemischen Charakter, bezw. den der Verb. bedingt sind, und um Aufschluß über den Einfluß solcher negativer Gruppen, die nicht unmittelbar an den Pyrrolidonring gebunden sind, auf seine Festigkeit zu erhalten, wurden Verss. mit negativ substituierten Anilinen u. Aminoderivaten des Benzoesäureesters ausgeführt. — Zur Darst. der Kondensationsprodd. wurden Lävulinsäureester und das Anilinderivat mit wasserfreier Blausäure in absol.-alkoh. Lsg. unter Druck auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktionsprodd. wurden nur zum Teil kristallisiert erhalten u. lieferten nicht immer eindeutige Analyseresultate. Beim Kochen mit Alkalien erleiden sie eine teilweise Zers. unter Abspaltung von Blausäure. Mit H_2S geben sie in wss. NH_3 Thioamide, durch Hydroxylamin erfolgt eine mehr oder weniger weitgehende Zers.

Das aus Lävulinsäureester, HCN und p-Chloranilin erhaltene Reaktionsprod. schm. bei $40-42^\circ$; es ist unentschieden, ob das der Säure I. entsprechende Nitril,

$C_{11}H_{11}ON_2Cl$, oder der α -Methyl- α -p-chloranilnoglutarinsäureester, $CH_3 \cdot C(CN)(NH \cdot C_6H_4Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, vorliegt. — Durch rauchende HCl wird das Nitril in das *Amid der 1-p-Chlorphenyl-2-methylpyrrolidon-2-carbonsäure*, $C_{11}H_{11}ONCl \cdot CO \cdot NH_2$, übergeführt; prismatische Nadeln aus verd. A., F. 207°; zwl. in k. W.; ll. in A., Aceton u. Chlf., wl. in Bzl., Lg. und Ä. — Die Säure (I.) selbst wird durch Kochen der wie oben gewonnenen und mit W. verd. HCl-Lsg. erhalten; Nadeln aus sd. W., F. 179°; ll. in A., Chlf., h. W.; fast unl. in Ä. u. Lg. — $Ba(C_{11}H_{11}O_3NCl) + H_2O$. In W. ll. Prismen. — *Methylester*, $C_{13}H_{14}O_3NCl$. Erstarrt nach längerem Stehen. — Das aus Lävulinsäureester, HCN u. p-Bromanilin dargestellte *Nitril*, $C_{13}H_{11}ON_2Br$ oder $C_{14}H_{17}O_3N_2Br$, krystallisiert aus Ä. in gelblichen Nadeln vom F. 49–51°, ll. in A., Bzl., Ä., Chlf., unl. in W. und Lg. — *Amid der 1-p-Bromphenyl-2-methylpyrrolidoncarbonsäure*, $C_{13}H_{13}O_3N_2Br$. Säulenförmige Prismen, F. 208°; ll. in h. W., A., Chl., wl. in k. W., fast unl. in Bzl., Lg., Ä. — *1-p-Bromphenyl-2-methylpyrrolidon-2-carbonsäure*, $C_{13}H_{13}O_3NBr$. Nadeln aus h. W., F. 189°; zll. in A., Eg., Chlf., wl. in k. W., Bzl., Ä., Lg. — $Ag \cdot C_{13}H_{11}O_3NBr$. Prismen. — $Ba(C_{13}H_{11}O_3NBr)_2 + H_2O$. Prismatische Nadeln. — *Methylester*, $C_{15}H_{14}O_3NBr$. Prismen, ll. außer in Lg. — Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumbicarbonat wird das Nitril weitgehend zers., es werden in geringer Menge Krystalle vom F. 175° erhalten, die sich in verd. Ätzalkalien lösen und mit FEHLINGScher Lsg. eine graugrüne Fällung liefern. — Mit salzsaurem Hydroxylamin ohne Zusatz von Alkalien gibt das Nitril die γ -*Oximinovaleriansäure*, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; Nadeln, F. 97°. — Das Kondensationsprod. aus Lävulinsäureester, HCN u. p-Jodanilin ist ölig. — *Amid der 1-p-Jodphenyl-2-methylpyrrolidon-2-carbonsäure*, $C_{11}H_{11}O_3N_2J$. Nadelförmige Prismen aus Aceton, F. 222°; l. in h. W., A., Chlf., unl. in Bzl., Lg., Ä. — *1-p-Jodphenyl-2-methylpyrrolidon-2-carbonsäure*, $C_{11}H_{11}O_3NJ$. Nadeln aus h. W., F. 211 bis 212°; ll. in h. W., l. in A., Chlf., Eg., wl. in Ä., fast unl. in Bzl. und Lg. — $Ag \cdot C_{11}H_{11}O_3NJ$. Prismen, die sich am Licht bräunen. — *Methylester*, $C_{13}H_{14}O_3NJ$. Braunes, dickflüssiges Öl.

Bei der Kondensation des Lävulinsäureesters mit HCN und p-Aminobenzonitril wurde ein Öl erhalten; aus diesem schieden sich in geringer Menge Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton + Lg. bei 77° schm. — Für weitere Umsetzungen in der obigen Richtung erwies sich das ölige Kondensationsprod. als ungeeignet. Um die auf diesem Wege nicht darstellbaren Verbb. indirekt zu gewinnen, wurde der Lävulinsäureester mit HCN u. p-Aminobenzoesäureäthylester kondensiert; das hierbei erhaltene *Nitril*, $CH_3 \cdot C(CN) \cdot (NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, schm. nach dem Umkrystallisieren aus Bzl.-Lg. bei 75°; ll. in A., Ä., Bzl., fast unl. in k. W. u. Lg. — Die aus dem Nitril wie oben gewonnene *1-p-Carboxyphenyl-2-methylpyrrolidon-2-carbonsäure* (II.) krystallisiert in Prismen,

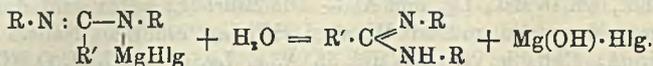


die 1 Mol. W. enthalten; F. 228–229°; l. in h. W., A., fast unl. in Bzl., Lg. u. Ä. — *1-p-Carboäthylphenyl-2-methylpyrrolidon-2-carbonsäureamid*, $C_8H_7ON(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle, F. 149°; zll. in A., Chlf., h. Bzl. und h. W.; kaum l. in Lg. u. Ä. — *1-p-Carboxymethylpyrrolidon-2-methyl-2-carbonsäureamid*, $C_6H_5O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Aus dem Kondensationsprod., das aus Lävulinsäure, HCN und p-Aminobenzoesäuremethylester gewonnen wird, erhalten. Krystalle aus h. Bzl., F. 171–172°; ll. in A., Chlf. u. Aceton, wl. in h. W., kaum l. in Ä. u. Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4044–52. 26/10. [1/10.] Berlin. Technolog. Inst. der Univ.)

SCHMIDT.

M. Busch und Richard Hobein, *Magnesiumhalogenalkyl und Carbodiimide.*

Ähnlich wie die Alkylidenbasen (BUSCH, RINCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1767; C. 1905. I. 1598) und Oxime (Vf., S. 31), addieren auch die Carbodiimide an der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung Alkylmagnesiumsalze; die entstehenden Prodd. zerfallen bei Ggw. von W. unter B. von Amidinen:



Die Rk. vollzieht sich meist recht glatt, doch gelang es nicht, an die Carbodiimide noch ein zweites Mol. $\text{R}' \cdot \text{MgHlg}$ oder an die Amidine selbst Alkylmagnesiumsalz anzulagern. — Aus Carbodiphenylimid u. $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ wurde das schon bekannte *Diphenyläthylenylamidin*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(: \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gewonnen; Nadelchen aus A.; F. 132°. — Die Ausbeute an *Diphenylbenzenylamidin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(: \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Carbodiphenylimid und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$, betrug mehr als 70% der Theorie; Nadelchen aus A.; F. 144°. — Mit Benzylmagnesiumchlorid ergab das Carbodiphenylimid dagegen nur ca. 40% des zu erwartenden Betrages an *Triphenyläthylenylamidin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(: \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. — *Diphenyl- α -naphthenylamidin*, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C}(: \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Carbodiphenylimid u. α -Naphthylmagnesiumbromid; Ausbeute 60% der Theorie. Nadeln aus A.; F. 184°. — Chlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. Spießige Krystalle aus A. + Ä.; F. 232°; ll. in A.; wird von W. zers. — *Phenylecyanamid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$, vereinigt sich ebenfalls mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$; bei der Zerlegung des Prod. wurde *Phenylbenzenylamidin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(: \text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhalten; Nadeln aus A.; F. 112°. — Mit α - $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{MgBr}$ verlief die Addition wenig glatt, doch ließ sich aus der Doppelverb. das erwartete, bei 128° schm. *Phenyl- α -naphthenylamidin* isolieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4296—98. 28/10. [12/10.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

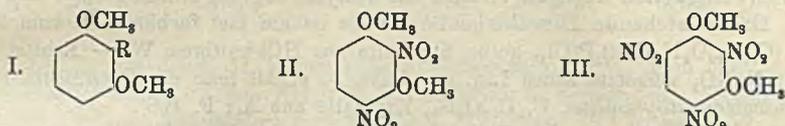
STELZNER.

Hugo Kauffmann und W. Franck, *Über sterische Hinderungen*. Derivate des *Resorcindimethyläthers* vom Typus I. zeigen vielfach erschwerte oder ghemmte Reaktionsfähigkeit. Abgesehen von der üblichen Vorstellung einer Raumverperrung durch benachbarte Atome, kann man sich das Auftreten der sterischen Hinderung auch folgendermaßen erklären. Die Valenzstriche zwischen zwei Atomen symbolisieren ein Kraftliniensystem; durchkreuzen sich mehrere solcher Systeme, oder liegen sie dicht beieinander, so tritt eine wesentliche Abänderung in der Lage und der Gestalt der Kraftlinien ein. So ist z. B. bei o-Substituenten eine starke gegenseitige Kraftlinienbeeinflussung anzunehmen. Durch das Studium sterischer Hinderungen eröffnet sich somit ein Einblick in die gegenseitige Einw. der durch die Valenzstriche dargestellten *Kraftliniensysteme*. — Genaue quantitative Messungen über die Größe der Hinderung, d. h. über die Reaktionsgeschwindigkeit, wurden noch nicht ausgeführt; doch zeigte sich, daß eine absolute Hinderung nie auftrat. Die Tatsache, daß bei gewissen Rkk. eine große Hemmung konstatiert wurde, während andere leicht und glatt verliefen, ist mit Hilfe der Kraftlinien besser zu erklären als durch die übliche Raumvorstellung.

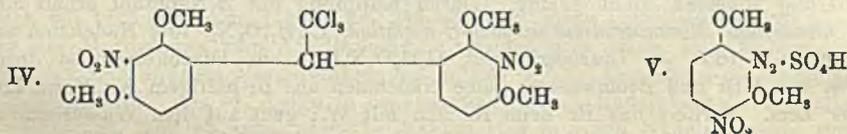
Die Alkylierung des flüchtigen Nitroresorcins mit Dimethylsulfat ist mit Schwierigkeiten verknüpft (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2724; C. 1906. II. 1321); doch gelingt die Darst. des *Nitroresorcindimethyläthers*, wenn man Nitroresorcin in 10%iger NaOH löst, auf 50—60° erwärmt, unter Schütteln Dimethylsulfat zusetzt und die Temperatur einige Zeit auf ca. 70—80° hält. Der Äther bildet fast weiße Nadeln aus A.; F. 130°; zll. in Bzl., Chlf., h. A.; zwl. in k. A., Eg., Ä.; swl. in Lg. Bei mehrtägigem Liegen in starkem Sonnenlicht färbt sich die Substanz grünlich; sie ist gegen Alkalien sehr beständig; die Lsg. in H_2SO_4 ist rot. — Mit großer Leichtigkeit vollzieht sich die Bromierung des Nitroresorcindimethyläthers; je nach Menge des angewandten Broms (in Eg.-Lsg.) entsteht der *Monobromnitro-*

resorcindimethyläther, $C_8H_8O_4NBr$, Krystalle aus A.; F. 61°; l. in Eg., Bzl.; oder der *Dibromnitroresorcindimethyläther*, $C_8H_7O_4NBr_2$, kleine, weiße Nadeln aus A.; F. 100–101°. — Gleichfalls sehr glatt verläuft die Nitrierung. Durch Kochen von Nitroresorcindimethyläther mit rauchender HNO_3 (1,52) erhält man *Trinitroresorcindimethyläther*, $C_8H_5O_6N_3$, schwach gelbe Nadeln aus A.; F. 124–125° (Styphninsäuredimethyläther, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1042).

Der *Dinitroresorcindimethyläther*, $C_8H_6O_6N_2$, bildet sich durch Einw. von HNO_3 (1,45) in der Kälte; gelblichweiße Nadelchen aus A.; F. 72°. — Für die Nitroderivate (wie für die Bromderivate) kann nur Formel II., bezw. III. in Betracht



kommen. — Den Dinitroäther erhält man in einer zweiten Form, wenn man ihn bis zur völligen Verflüssigung erhitzt; beim Erstarren erhält man dann einen Körper vom F. ca. 62°. In Berührung mit einem Keim des bei 72° schm. Präparats liefert die Schmelze dagegen den Körper von diesem F. Da Tautomerie mangels beweglicher H-Atome ausgeschlossen ist, so ist dies ein neuer Beleg dafür, daß auch ohne Tautomerie eine Verb. in zwei verschiedenen Formen auftreten kann. — Während bei längerem Kochen mit 10%iger NaOH der Dinitroäther allmählich angegriffen wird, liefert das Trinitroderivat in kurzer Zeit Styphninsäure (F. 175°), indem beide Methoxyle verseift werden. Der Einfluß der NO_2 -Gruppen ist demnach bedeutend; je größer ihre Zahl ist, desto leichter tritt Verseifung ein; das Mononitroderivat ist am widerstandsfähigsten. — Ein Gemisch von Nitroresorcindimethyläther und Chloralhydrat liefert bei Ggw. von H_2SO_4 unter Kühlung *3,3'-Dinitro-2,4,2',4'-tetramethoxydiphenyltrichloräthan*, $C_{18}H_{17}O_8N_2Cl_3$ (IV.); schwach gelbliche Krystalle aus Bzl. durch Lg.; F. 181–182°; swl. in A.



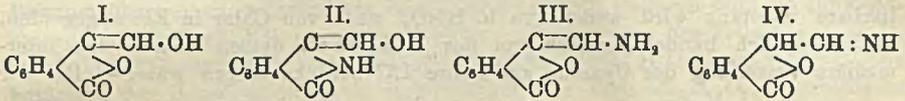
Auf Grund sterischer Hinderungen gelingt die Reduktion zum *Aminoresorcindimethyläther* in alkoh.-alkal. Lsg. mit Zinkstaub nur schwer und unvollständig; desgleichen in Essigsäure mit Fe. Auch Mittel, die zur Azo-, bezw. Hydrazoverb. führen sollten, wie $SnCl_2$, bezw. Na-Amalgam in alkal. Lsg. oder Na in Amylalkohol, führten nicht zum Ziele. — Sehr leicht dagegen erfolgt die Reduktion mit $Sn + HCl$ und Behandeln des Su-Doppelsalzes mit NaOH. Der Aminoresorcindimethyläther, $C_8H_{11}O_2N$, bildet weiße Blättchen aus A.; F. 75°; Kp_{23} . 146°; sl. in Bzl., Ä., A., Eg.; zll. in Lg.; wl. in W.; in SS. ll. — Infolge starker Hinderungen versagt bei der Acetylierung des Aminoäthers nicht nur die gewöhnliche Methode des Erhitzens mit Eg.; selbst längeres Kochen mit Acetanhydrid ist erfolglos. Erst bei 10 stdg. Erhitzen im Rohr auf 150–160° mit Essigsäureanhydrid erhält man das *Acetylderivat*, $C_{10}H_{13}O_3N$; weiße Blättchen aus W. oder Essigsäure; F. 81°. — Daß wirklich Reaktionshemmung, nicht etwa ein umkehrbarer Reaktionsverlauf vorliegt, zeigt sich im Verhalten des Acetylderivats gegen W., Essigsäure und Eg., durch welche Mittel es selbst beim Kochen nicht verändert wird. Desgleichen sind verd. SS. und Alkalien fast wirkungslos, während sd. HCl wieder rückwärts zerlegt. — Gleichfalls großen sterischen Hinderungen begegnet die Darst. des *Tetramethoxy-*

diphenylthioharnstoffs, $C_{17}H_{20}O_4N_2S$. Selbst bei 24-stg. Erhitzen von Aminoresorcin-dimethyläther, A., CS_2 und S wurden nur sehr schlechte Ausbeuten erzielt. Das Prod. bildet farblose Krystalle; F. 170°; zwl. in Bzl., Eg., Chlf.; swl. in Lg., Ä., A. Auch hier läßt sich nachweisen, daß die erschwerte B. auf einer Reaktionshinderung, nicht auf der Umkehrbarkeit der Rk. beruht. — In vollem Gegensatz hierzu geht die Rk. mit Phenylsenföf leicht vonstatten. Das Gemisch erwärmt sich und wird fest. Der *Dimethoxydiphenylthioharnstoff*, $C_{16}H_{18}O_4N_2S$, krystallisiert farblos aus A.; F. 150°; zll. in Aceton und Chlf.; zwl. in A., Bzl., Eg.; swl. in Ä., Lg. — Eine Umsetzung desamins mit Benzaldehyd war auf keine Weise herbeizuföhren. — Ohne Schwierigkeiten dagegen verläuft die Alkylierung der Aminogruppe mit Jodalkyl. Das entstehende *Dimethoxydiäthylanilin* ist ein fast farbloses Öl vom K_{p15} , 130°. ($C_{12}H_{16}O_2 \cdot N \cdot HCl$) $_2PtCl_4$, gelbe Krystalle aus HCl-haltigem W. — Erhitzt man die mit $NaNO_2$ versetzte saure Lsg. der Base, so erhält man ein *Dinitroderivat des Dimethoxymonöäthylanilins*, $C_{10}H_{13}O_6N_3$, Krystalle aus A.; F. 108°.

Beim Arbeiten unter den üblichen Bedingungen gelingt die Diazotierung des Aminoresorcin-dimethyläthers nur unvollständig. Vollkommene Diazotierung erzielt man durch Erwärmen des Aminoöthers in verd. HCl mit $NaNO_2$ auf 60–70°. Die mit NaOH fast neutralisierte Lsg. kann man auf dem Wasserbade eindampfen, ohne daß das Diazoniumsalz zerstört wird. Verss., das Diazoniumchlorid im festen Zustand zu gewinnen, scheiterten an dessen großer Wasserlöslichkeit. — Aus Aminoäther in A. + H_2SO_4 und Amylnitrit entsteht das *Diazoniumsulfat*, $(OH_3O)_2C_6H_3 \cdot N_2 \cdot SO_4H$, gelbe Krystalle aus sd. A. Der Körper ist sehr beständig; er ist unempfindlich gegen Schlag und Stoß, verbrennt auf Pt-Blech ohne Explosion, läßt sich aus sd. Benzoylchlorid umkrystallisieren, die Lsgg. in W., bezw. konz. HCl werden beim Kochen nicht verändert; desgleichen kann man die Lsg. in H_2SO_4 bis 300° erhitzen, ohne daß Zers. eintritt. Die alkal. Lsgg. dagegen verharzen. — *Dimethoxyazo- β -naphthol*, $C_{18}H_{16}O_3N_2 = (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6(OH)$, tiefrote, grünlänzende, flache Nadelchen vom F. 120–121°, entsteht sehr leicht. — Beim Kochen mit rauchender HNO_3 liefert das Diazoniumsulfat ein Nitroderivat (V.), dessen Isolierung indessen nicht gelang. Durch Kupplung mit β -Naphthol erhält man aus demselben *Mononitrodimethoxyazo- β -naphthol*, $C_{18}H_{15}O_3N_3$, rote Nadelchen aus A.; F. 162–163°. — *Diazoperbromid*, $C_8H_9O_2N_2Br_3$, aus Diazoniumsulfat durch Einw. von KBr und Bromwasser; gelbe Nadelchen aus Br-haltigem A.; F. ca. 120° unter Zers. Verliert das Br beim Kochen mit W.; geht auf dem Wasserbade in einen roten Körper mit schwachem Kupplungsvermögen über. — Läßt man zu einer Lsg. von $CuSO_4$ und KCN in W. bei 80–90° Diazoniumsulfat in verd. H_2SO_4 fließen, so ergibt sich eine *Verb.* $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot N_2 \cdot CN(CuCN)_2$ (?). Das Salz löst sich beim Kochen mit HCl, und die Fl. kuppelt mit β -Naphthol; Erhitzen mit Alkali liefert Resorcin-dimethyläther. — Verss., das Diazoniumsulfat mit $SnCl_4$ zum Hydrazin zu reduzieren, waren erfolglos. — *Jodresorcin-dimethyläther*, $C_8H_9O_2J$, durch Kochen von Diazoniumsalzlg. mit KJ; weiße Nadelchen aus A.; F. 103°; zll. in k. A., sonst sll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3999–4015. 26/10. [1/10.]) Jost.

S. Gabriel, *Über ω -Bromacetophenon-o-carbonsäure*. Die Säure $Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 72; C. 1907. I. 553) ist wegen ihres leicht beweglichen Halogenatoms, ihrer Keton- und Säurenatur, sowie der o-Stellung der Seitenketten zu Synthesen mancherlei Art brauchbar. — Ihren *Methylester* stellt man am besten wie folgt dar: *Acetophenon-o-carbonsäure* wird in Eg. mit Brom bis zur Entfärbung erwärmt, dann der Eg. im Vakuum bei 50° verdampft und der hinterbleibende Sirup mit $CH_3 \cdot OH + HCl$ verestert. Das mit W. und $NaHCO_3$ gewaschene Öl verwandelt sich bei starkem Kühlen seiner alkoh. Lsg. in eine bei 61–62° schm. Krystallmasse, die unzers. destillierbar ist. Versuche, das

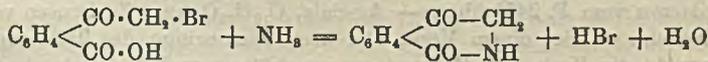
Halogen gegen Hydroxyl ohne gleichzeitige Verseifung auszutauschen, schlugen fehl; beim Eintröpfeln von *n.* NaOH in die methylalkoh. Lsg. entstand eine schmutzig violette, später orangerote Färbung, und die Lsg. schied langsam *Oxymethylenphthalid* (I.) ab. — Alkoh. NH₃ führt den *ω*-Bromacetophenon-*o*-carbonsäureester in eine Verb. C₉H₇O₂N über; quadratische Blättchen aus A.; F. 176—178° unter B. eines gelben Schaumes; unl. in NH₃, l. in h., fixem Ätzalkali. Für diese Verb. kommen die Formeln II. u. III., sowie die tautomere Nebenform IV. der letzteren



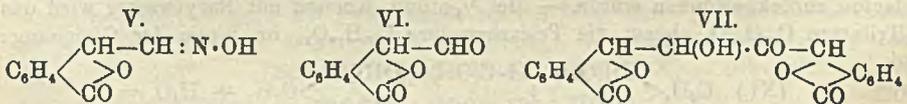
in Betracht, von denen II. jedoch auszuschließen sein dürfte, denn das „*ω*-Aminomethylenphthalid“ wird von NH₃·OH in das Oxim V. verwandelt. Nadeln aus A.; F. 154—155°. — Suspensiert man die Verb. III. (bezw. IV.) in wenig W. und fügt dann rauchende HCl von 0° hinzu, so tritt vorübergehend Lösung ein, bald aber scheiden sich Nadelbüschel eines Chlorhydrats aus, das beim Waschen u. Trocknen allen HCl verliert und eine mit dem Ausgangsmaterial *isomere Verb.* C₉H₇O₂N hinterläßt. Oblonge Täfelchen oder schifförmige Krystalle aus viel A., die gegen 200° sintern u. bei etwa 207° sich zu einem rotgelben Schaum zers. — Das Filtrat von dem Chlorhydrat enthält Oxymethylenphthalid und Salmiak.

Bei 3-stünd. Schütteln mit wss. NH₃ liefert der *ω*-Bromacetophenon-*o*-carbonsäureester eine gelbe Lsg., die, im Vakuum bei 50° eingedampft, einen krystalldurchsetzten gelben Sirup hinterläßt; aus diesem kann man mittels HBr *ω*-Aminacetophenon-*o*-carbonsäureamid in Form seines Bromhydrats, C₉H₁₀O₂N₂·HBr, isolieren; quadratische, resp. oblonge Tafeln, die sich gegen 130° rosa, dann dunkler färben und gegen 260° schmutzigbraun geworden sind, ohne zu schm.; all. in W. — Das Amid selbst scheidet sich aus viel Aceton in glitzernden, wetzsteinartigen Krystallen ab, die oberhalb 100° sintern und sich dunkel färben, aber erst bei 144 bis 145° zu einer gelbroten Fl. schm.; all. in W. — Pikrat. Flache Nadeln; färbt sich bei 175° dunkel und geht bei 214—215° in einen blutroten Schaum über. — In der Mutterlauge vom Amidbromhydrat findet man nach dem Entfernen von Salmiak und anderen Verunreinigungen mittels 50%ig. Essigsäure eine *Verbindung* (C₉H₇ON)_x, die aus sd. Anilin in orangeroten, flachen Nadelbüscheln krytallisiert, sich von ca. 350° ab unter partieller Sublimation in roten Nadeln, immer dunkler rot färbt, gegen 390° sintert und gegen 415° unter Zers. schm.; auf dem Uhrglas erhitzt, sublimiert die swl. Verb., ohne zu schm., in orangeroten, flachen Nadeln.

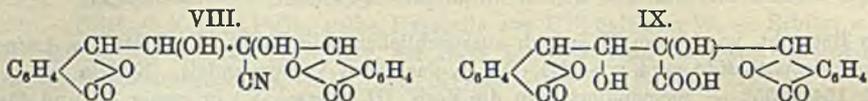
Nimmt man die *ω*-Bromacetophenon-*o*-carbonsäure in $\frac{3}{4}$ -n. NH₃ auf, fügt HBr bis zur Trübung hinzu und dampft das Filtrat im Vakuum ein, so erhält man, neben NH₄Br, die oben beschriebene Verb. C₉H₇O₂N vom F. 207°, die mit dem 4-Oxyisocarbostyryl, das nach dem Schema:



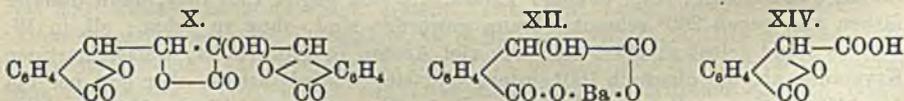
entstehen könnte, nicht identisch ist. — Unter der Einw. von Cyankalium geht die *ω*-Bromacetophenon-*o*-carbonsäure in ein *Cyanid* C₁₂H₁₃O₂N über, das in NH₃ unl. ist; wahrscheinlich entsteht hierbei zunächst *Formylphthalid* (VI.), welches dann die Benzoin-Kondensation zur Verb. VII. erleidet, aus der schließlich durch



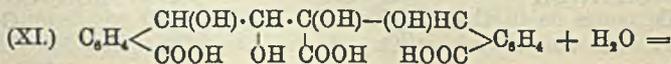
Aufnahme von HCN das Cyanid VIII. hervorgeht. — Bei $\frac{1}{2}$ -stünd. Einw. von *n.* NaOH verwandelte sich dieses Oxynitril unter Abspaltung von HCN in eine zähe M., aus der nur *Oxymethylenphthalid* isoliert werden konnte. — Durch Erhitzen mit 50%ig. Essigsäure, sowie beim Lösen in k., rauchender HCl geht das Cyanid in ein *Lacton* $C_{19}H_{12}O_7$ über; schief abgeschnittene, gipsähnliche Prismen, resp. 6-seitige Tafelchen; F. 245° unter Aufschäumen; die Lsgg. in fixen Ätzalkalien reduzieren FEHLINGSche Fl. beim Erwärmen; die in hohem Vakuum unzers. destillierbare Substanz wird weder von h. HNO_3 , noch von Chlor in Eg. angegriffen. Wahrscheinlich handelt es sich um das *Trilacton* X., dessen B. auf eine intermediäre Verseifung des Cyanids zur Säure IX. zurückzuführen wäre. — Bei der

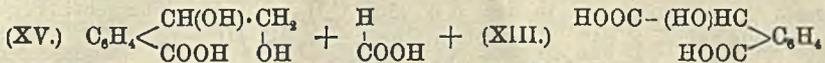


Einw. von KOH liefert das Trilacton zwei verschiedene *Lactonsäuren* $C_{19}H_{14}O_8$; die in Form ihres wl. NH_4 -Salzes isolierte α -Säure fällt in gipsähnlichen Prismen aus; F. 199—200° unter Schäumen, nach Sintern bei ca. 190°; unl. in sd. W. — ($C_{19}H_{14}O_8$)- NH_4 . Wl. Nadeln; F. 188° unter Zers. — Das Ba-Salz (schief abgeschnittene Prismen) ist noch schwerer l. — Sd. Eg. entzieht der α -Lactonsäure 1 Mol. H_2O u. wandelt sie in ein *Isolacton* $C_{19}H_{12}O_7$ um; würfelförmige Krystalle, die bei ca. 170° sintern, aber erst bei 190—194° unter Aufperlen schm. — Die Entstehung dieses Lactons und nicht des bei 245° schm. Isomeren zeigt, daß bei der Anlagerung von W. an das Trilacton einer der beiden äußeren Ringe aufsprengt worden ist.



Aus der Mutterlauge von der α -Lactonsäure läßt sich eine isomere, als β -Lactonsäure $C_{19}H_{14}O_8$ bezeichnete Substanz isolieren, die in h. W. und A. ll. ist, kein schwer l. NH_4 -Salz bildet und aus W. in flachen, schief abgeschnittenen Nadeln krystallisiert. Diese schäumen bei 180° auf und gehen in eine gelbliche, trübe M. über, die erst bei etwa 190° klar wird. Durch h. Eg. wird diese Lactonsäure in das bei 245° schm. Trilacton zurückverwandelt, so daß bei ihrer Entstehung eine Aufsprengung des mittleren der 3 Lactonringe anzunehmen ist. — Durch k. Barytwasser wird das Trilacton in ein Gemisch der α -Lactonsäure und eines weiteren Isomeren, der γ -Lactonsäure $C_{19}H_{14}O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$ verwandelt; salpeterähnliche Nadeln, deren F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 188—195° (unter Aufschäumen) gefunden wird; geht beim Kochen mit Eg. ebenso wie die β -Säure in das Trilacton vom F. 245° über. — Ag-Salz, $C_{19}H_{13}O_8Ag$. Zu Drusen vereinigte, oblonge Nadeln. — Bei einem Vers., alle drei Lactonringe des Trilactons aufzuspalten, wurde die Verb. mit Barytwasser geschüttelt und das sich abscheidende pulverige Ba-Salz sofort abfiltriert; es löste sich in viel W. mit alkal. Rk. und hatte die der erwarteten *Tricarbonsäure* XI. entsprechende Zus. $C_{19}H_{13}O_{10}Ba_3$. Bei der Zerlegung dieses Salzes mit SS. trat jedoch sogleich Schließung zweier Lactonringe ein, und es resultierte die β -Lactonsäure, aus der dann mittels Eg. das Trilacton zurückgewonnen wurde. — Bei $\frac{1}{4}$ -stünd. Kochen mit Barytwasser wird das Trilacton $C_{19}H_{12}O_7$, bzw. die Tricarbonsäure $C_{19}H_{13}O_{10}$ im Sinne der Gleichung:





zers.; es fällt ein körniges Ba-Salz der Formel XII. aus, das der *o*-Carboxymandel-säure (XIII.) zugehört. Im Filtrat findet man die *Phthalidcarbonsäure* (XIV.), die auch aus dem Ba-Salz XII. beim Zerlegen mit SS. infolge Abspaltung eines Mol. H₂O erhalten wird; ferner läßt sich aus dem Filtrat Ameisensäure durch Dest. im Vakuum übertreiben, während ein Harz hinterbleibt, in welchem wohl die Umwandlungsprodd. der Verb. XV. anzunehmen sind. — Erhitzt man das Trilacton C₁₉H₁₂O₇ mit 2 Tln. PCl₅ auf 160°, so spaltet es seinerseits 1 Mol. H₂O ab und ergibt eine bezüglich der Konstitution noch nicht aufgeklärte Verb. C₁₉H₁₀O₆; quadratische oder oblonge Plättchen aus viel Eg., die bei ca. 240° sintern und bei 261–263° schmelzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4227–39. 28/10. [7/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

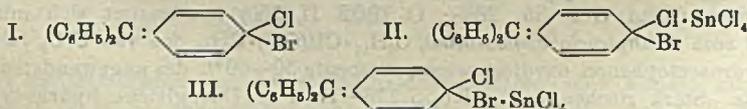
Carl Hell und Oscar Schaal, *Über Hexahydroacetophenon, Dodekahydrobenzophenon, Dodekahydrodiphenyl und einige andere hydrierte Benzolderivate.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Publikation von J. v. BRAUN (S. 1619) veranlaßt Vff. zur Mitteilung, daß sie schon vor einiger Zeit größere Mengen Hexahydroacetophenon dargestellt haben, und beabsichtigen, diese und analoge Verbb. in terpenartige Stoffe umzuwandeln. — Die direkte Reduktion des *Acetophenons* mit Na + Amylalkohol ergibt nur hochsd., schmierige Prodd.; ebenfalls negativ verliefen Verss., das *Hexahydroacetophenon*, C₆H₁₁·CO·CH₃, aus Cyclohexan, Acetylchlorid und AlCl₃ oder Cyclohexylmagnesiumjodid und Acetonitril zu synthetisieren; auch die Umsetzung von *Cyclohexyljodid* mit K-Cyanid lieferte im wesentlichen nur Cyclohexen. Am besten geht man vom *Cyclohexanol*, C₆H₁₁·OH, aus, das man mittels PJ₅ in Cyclohexyljodid überführt; die Mg-Verb. des letzteren (vgl. ZELINSKY, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2688; C. 1902. II. 590) kondensiert sich mit *Acetaldehyd* zum *Methylcyclohexylcarbinol*, C₆H₁₁·CH(OH)·CH₃, das von CrO₃ in Eg. zu Hexahydroacetophenon oxydiert wird. Ausbeute 50–60% des angewendeten Cyclohexanols. Stark riechende Fl.; Kp₇₆₀. 176–178°. — Das gleiche hydrierte Keton entsteht auch bei der Dest. von Ba-Hexahydrobenzoat mit Ba-Acetat; im Gegensatz zur Angabe J. v. BRAUNS verbindet es sich mit Bisulfit. — Nebenprodd. der letzterwähnten Rk. sind Aceton und *Dodekahydrobenzophenon*, (C₆H₁₁)₂CO; Öl, Kp₁₄. 158–161° (vgl. SABATIER, MAILHE, C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 298; C. 1905. II. 752). — Die *Hexahydrobenzoesäure* bildet sich aus Cyclohexylmagnesiumjodid und CO₂ in guter Ausbeute, dagegen verläuft die Dest. ihres Ba-Salzes wenig glatt. — *Cyclohexylchlorid* und *-bromid* erhält man aus Cyclohexanol u. PCl₅, bezw. PBr₅ nur zu etwa 50% der Theorie, *Cyclohexyljodid* jedoch beim Erwärmen des hydrierten Phenols mit einem kleinen Überschuß von PJ₅ in fast quantitativer Menge. — Bei der Umsetzung der Cyclohexylhalogenide mit Mg treten, neben der erwarteten Mg-Verb., 50–60% *Cyclohexen*, C₆H₁₀, auf; beim Jodid ist ein weiteres Nebenprod. das *Dodekahydrodiphenyl*, C₆H₁₁·C₆H₁₁. Angenehm riechende Fl.; F. 4°; Kp. 234°; liefert mit Brom im Sonnenlicht zwei verschiedene Substitutionsprodd.

Die folgenden Carbinole wurden aus dem *Hexahydrobenzoesäureäthylester* und CH₃·MgJ, bezw. C₂H₅·MgBr und C₆H₅·MgBr dargestellt. Das von SABATIER und MAILHE (C. r. d. l'Acad. 139. 343; C. 1904. II. 704) schon aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und Aceton gewonnene *Dimethylcyclohexylcarbinol*, (CH₃)₂C(OH)·C₆H₁₁, riecht terpenartig; Kp₁₄. 85–86°; spaltet bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck W. ab unter B. eines *KW-stoffs* C₆H₁₀: C(CH₃)₂ oder C₆H₁₁·C(CH₃):CH₂, vom Kp₇₄₀. 152–153°. — *Diäthylcyclohexylcarbinol*, C₁₁H₂₂O; Kp₁₄. 104–106°. — *Diphenylcyclohexylcarbinol*, C₁₉H₂₂O. Öl, das bei der Dest. im Vakuum (Kp₁₄. 210–220°)

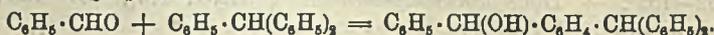
langsam W. abspaltet und in den *KW.-stoff* $C_6H_{10} : C(C_6H_5)_2$ übergeht: Prismen aus Methylalkohol; F. 84° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4162—66. 28/10. [Oktober.] Stuttgart. Lab. f. Allgem. Chem. Techn. Hochsch.) STELZNER.

E. Rimini u. F. Olivari, *Das Fenchon in der Ebullioskopie*. (Gaz. chim. ital. 37. II. 227—33. — C. 1907. II. 241.) ROTH-Cöthen.

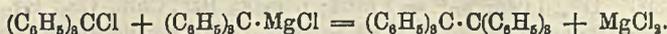
A. E. Tschitschibabin, *Zur Frage nach der Strukturformel des Triphenylmethyls*. Veranlaßt durch A. v. BAEYERS Veröffentlichung (S. 813) teilt Vf. diese Verss. mit. Obige Frage ist eng verknüpft mit der Erforschung der Struktur dieses Radikals in seinen Haloidverb. Da für ungefärbte Verb. aromatische, für gefärbte chinoider Formeln angenommen werden, so hat Vf. die *Triphenylchlormethanhaloidderivate* bezüglich ihrer chinoiden Struktur geprüft. Die p-Derivate fordern, bei chinoider Formulierung, daß die beiden Haloidatome völlig analoge Stellungen einnehmen (vgl. Formel I.). Verss. von GOMBERG über die Ersetzung der Haloidatome durch den Sulfatrest führten zu Beobachtungen, die mit chinoiden Formeln kaum vereinbar sind; das Cl wurde meist völlig ausgetauscht, während das Br nur langsam reagierte. — In analoger Weise, wie BAEYER die Eisenchloridverb. untersuchte, hat Vf. Verss. über die Zers. mit W. an den stark gefärbten *Doppelverb. des Mono-p-brom- und Tri-p-bromtriphenylchlormethans mit Zinnchlorid* angestellt. In allen Fällen setzte sich das Cl völlig, das Br nur spurenweise um. Da für diese Doppelverb. die in Formel II. und III. ausgedrückte Isomerie möglich ist, so wurden weitere Verss. mit den Haloidverb. selbst ausgeführt. Falls die beiden Haloidatome sich wirklich in analoger Stellung befinden, müssen bei der rückwärtigen Isomerisation der Substanz zur aromatischen Form nicht nur die Cl-, sondern auch die Br-Atome zum Methankohlenstoffatom wandern, was zur B. zweier Isomere, $(C_6H_4Br)_2CCl \cdot C_6H_4Br$ und $(C_6H_4Br)_2CBr \cdot C_6H_4Cl$, führen würde.



Gefärbte Lsgg. der genannten Substanzen in fl. SO_2 wurden 20—40 Stdn. lang auf 50° erwärmt. Beim Abdampfen des SO_2 krystallisierte unveränderte Substanz aus. Verwendet man nicht völlig trockenes SO_2 , so tritt spurenweise Zers. ein; doch auch diese Proben geben, wenn man sie in Bzl. löst und diese Lsg. durch Schütteln mit verd. Alkali zers., alkal. Lsgg., welche nur Cl enthalten. Selbst Lsgg. in Toluol- SO_2 , welche zwei Monate im Rohr bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurden, enthielten, in der beschriebenen Weise untersucht, kein bewegliches Br. — Diese Ergebnisse sprechen gegen die chinoider Struktur der Haloidderivate des Triphenylchlormethans in ihren gefärbten Lsgg. Möglich wäre die chinoider Form nur noch unter der Voraussetzung, daß die an demselben C-Atom sitzenden beiden Haloidatome nicht gleichbedeutend sind, daß etwa eines derselben in der gefärbten Verb. schon ionisiert ist. Dies würde dann zu der sehr unwahrscheinlichen Existenz von Ionisationsisomeren führen, analog den Kobaltiak- u. anderen Metallammoniakverb. — Für die Annahme von zwei Triphenylmethylmagnesiumchloriden (SCHMIDLIN) dürften kaum genügend Gründe vorhanden sein. — Die einzige Tatsache, welche auf das α -Isomere hinweist, die B. des p-Benzoyltriphenylmethans bei der Einw. von Benzaldehyd auf die Mg-Verb., läßt sich auch durch eine Kondensationsrk. zwischen Benzaldehyd u. z. B. dem Triphenylmethan bei Ggw. von $MgCl_2$ erklären:



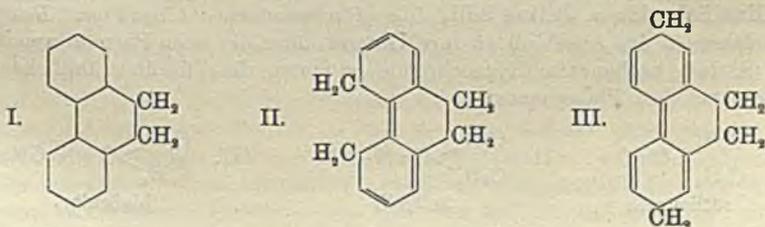
Eine Nachprüfung der Verss. von SCHMIDLIN bestätigte diese Auffassung. Bei der Kondensation von Triphenylmethylmagnesiumchlorid mit Benzoylchlorid und Benzoessäureester konnte kein Unterschied zwischen α - und β -Verb. nachgewiesen werden. — Auch zeigte sich, daß das in äth. Lsg. erhaltene (α)-Triphenylmethylmagnesiumchlorid mit CO_2 *Triphenylessigsäure* liefert. — Das p-Benzoyltriphenylmethan verdankt sehr wahrscheinlich dem bei der Rk. sich bildenden Triphenylmethyl seine Entstehung. — Nimmt man für die einzige, unzweifelhaft existierende (β)-Verb. aromatische Struktur an, so sollte die Einw. von Triphenylchlormethan auf die Mg-Verb. zur B. des Hexaphenyläthans führen:



Mit der chinoiden Struktur der Triphenylmethylhaloidverbb., für die keinerlei Tatsachen mehr sprechen, ist auch die des Triphenylmethyls fraglich geworden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3965—70. 26/10. [1/10.] Petrowskoje-Rasumowskoje Landw. Inst.) JOST.

Julius Schmidt und Robert Mezger, *Über Hydrophenanthrene. (Studien in der Phenanthrenreihe. XXI. Mitteilung.)* (Vgl. S. 244.) Es wurde das *Phenanthren* unter den verschiedensten Bedingungen mit Na und Amylalkohol, mit HJ und P, sowie nach dem Verf. von SABATIER und SENDERENS *hydriert*. (Vgl. dazu die Tabellen im Original.) Erhalten wurden die verschiedenen Hydrierungsstufen von Di- bis einschließlich Dodekahydrophenanthren. Von denselben sind bisher nur das α -Tetrahydrophenanthren (BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 3076) und das Octohydrophenanthrenchinon (GRAEBE, LIEBIGS Ann. 167. 153) flüchtig erwähnt. — Das von LIEBERMANN u. SPIEGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 779) beschriebene *Perhydrophenanthren* konnte bei einer Wiederholung der Verss. der genannten Autoren nicht erhalten werden; an seiner Stelle entstand Dekahydrophenanthren.

Bei der Reduktion von 20 g Phenanthren in 150 ccm sd. Amylalkohol mittels 8 g Na wird neben α -Tetrahydrophenanthren das *9,10-Dihydrophenanthren* (I) erhalten, das zweckmäßig aus Phenanthren im H-Strome in Ggw. von Ni bei 200° gewonnen wird; Blättchen aus A., F. 94—95°; Kp_{735} . 312—314°. Es unterscheidet sich von dem Phenanthren durch sein Pikrat und durch seine Nitrierfähigkeit mittels konz. HNO_3 . *Pikrat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Ziegelrote Nadeln, F. 135—137°. — Da die Dihydroverb. kein Brom addiert, so ist die Anlagerung der beiden H-Atome des Phenanthrens in den Stellungen 9 und 10 erfolgt. — Trägt man in die sd. amyalkoh. Lsg. von 20 g Phenanthren 16 g Na ein, so erhält man das α -*Tetrahydrophenanthren*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$; Blättchen, F. —4 bis —5°; Kp_{737} . 307° (korr.); l. in Chlf., CS_2 , Bzl., Lg., Ä., Eg.; l. in ca. 10 Tln. A. und ca. 15 Tln. Methylalkohol; D_4^{20} . 1,080; $n_D^{20} = 1,5320$. Der KW-stoff wird von k. konz. H_2SO_4 oder konz. HNO_3 nicht verändert. Beim Erwärmen mit konz. HNO_3 tritt Nitrierung ein; durch wss. Chromsäurelsg., sowie $\text{CrO}_3 + \text{Eg.}$ erfolgt Oxydation. — *Pikrat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$.



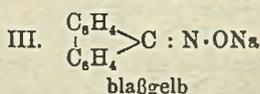
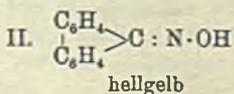
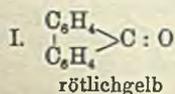
Orangerote Nadeln, F. 105—106°. — Bei 7-stdg. Erhitzen von 6 g Phenanthren mit 7 g rauchender HJ (D. 1,96) und 3 g P im Rohr auf 150° wird das β -Tetrahydro-

phenanthren, $C_{14}H_{10}$, erhalten; gelbliches Öl, beständiger gegen Luft und Licht als die α -Verb., F. -3 bis -4° ; $K_{P_{737}}$ 302–303°; D^{20}_4 1,085; $n_D^{20} = 1,582$. Der KW-stoff liefert kein Pikrat, löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe, die allmählich in Weinrot und dann in Blauschwarz übergeht, wird von w. konz. HNO_3 nitriert und gibt mit CrO_3 + Eg. ein öliges Prod. — Die wahrscheinliche Konstitution der beiden KW-stoffe wird durch die Formelbilder II. und III. wiedergegeben.

Bei Darst. des *Hexahydrophenanthrens*, $C_{14}H_{16}$, verfährt man wie bei der β -Tetrahydroverb., erhitzt das Reaktionsgemisch aber auf 190° . Öl. F. -7 bis -8° ; $K_{P_{737}}$ 289–290°; D^{20}_4 1,045; $n_D^{20} = 1,5704$; l. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2 , Eg., Lg., l. in ca. 15 T. Methylalkohol u. ca. 10 T. A.; l. in konz. H_2SO_4 mit braunschwarzer Farbe; wird durch w. HNO_3 nitriert. — Zur Darst. des *Octohydrophenanthrens*, $C_{14}H_{18}$, erhitzt man das Phenanthren mit HJ u. P in den bei der β -Tetrahydroverb. angegebenen Mengenverhältnissen in der Weise, daß die Temperatur zunächst innerhalb 3 Stunden auf 200° steigt u. dann während 7 Stunden hierauf gehalten wird. F. -11 bis -12° ; $K_{P_{737}}$ 282; D^{20}_4 1,012; $n_D^{20} = 1,5599$; Löslichkeit wie vorher; l. in konz. H_2SO_4 mit weinroter Farbe, die in Braunschwarz übergeht; wird durch CrO_3 + Eg. oxydiert und durch w. konz. HNO_3 nitriert. — Das *Dekahydrophenanthren*, $C_{14}H_{20}$, wird erhalten, wenn man 6 g Phenanthren, 7 g HJ (D. 1,96) und 3 g Phosphor in einem mit CO_2 gefüllten Rohr zunächst innerhalb 3 Stunden bis auf 265° erwärmt und dann 7 Stunden auf dieser Temperatur hält; F. -18 bis -20° ; $K_{P_{737}}$ 274–275°; D^{20}_4 0,993; $n_D^{20} = 1,5335$; sonstiges Verhalten wie vorher. — Das *Dodekahydrophenanthren*, $C_{14}H_{22}$, wird dargestellt, indem ein aus 3 g Phenanthren, 14 g HJ und 6 g roten P bestehendes Gemisch in einem mit CO_2 gefüllten Rohr innerhalb 4 Stunden allmählich auf 265° angewärmt und dann weitere 7 Std. auf dieser Temperatur gehalten wird; $K_{P_{737}}$ 268–269°, D^{20}_4 0,964; $n_D^{20} = 1,5119$; l. in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe, die beim Erwärmen in Weinrot u. dann in Schwarzbraun übergeht; sonstiges Verhalten wie vorher. — Höher hydrierte Prodd. als $C_{14}H_{22}$ lassen sich aus Phenanthren mittels HJ und P durch Abänderung der Mengenverhältnisse u. Steigerung der Temperatur nicht erhalten. Unter derartigen Versuchsbedingungen erhält man neben beträchtlichen Mengen Harz nur geringe Mengen von Gemischen, die vorwiegend aus der Hexahydro- und Octohydroverb. bestehen. Die Dodekaverb. scheint oberhalb 265° Wasserstoff abzuspalten u. tiefgehende Zers. zu erleiden. — Zur Wiederholung des LIEBERMANN-SPIEGELschen Vers. wurden 2 g Phenanthren, 12 g HJ (D. 1,7) und 2,5 g roter P in einem mit CO_2 gefüllten Rohr zunächst 6 Stunden auf 200° und dann weitere 6 Stunden auf 250° erhitzt (s. o.) — Der Versuch, nach dem Verf. von SABATIER u. SENDERENS durch Erhöhung der Reaktionstemperatur zu den höheren Hydrierungsstufen des Phenanthrens zu gelangen, war erfolglos. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4240–57. 26/10. [9/10.]. Stuttg. Lab. für reine und pharm. Ch. der Techn. Hochschule.)

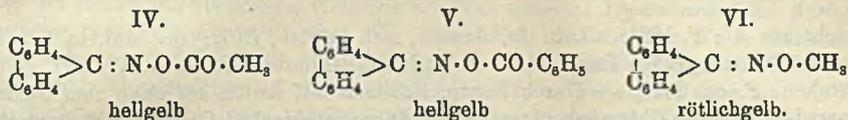
SCHMIDT.

Julius Schmidt u. Julius Söll, *Über Fluorennoximabkömmlinge. Beitrag II zur Farbtheorie*. Im Anschluß an ihre Unterss. über die beim Phenanthrenchinondioxim (S. 244) beobachtete Hypsochromie berichten die Vff. über ähnliche Beobachtungen bei dem Fluorennoxim:



Wie beim Phenanthrenchinondioxim zeigt sich auch hier, daß der Ersatz des CO-Sauerstoffs durch die Oximinogruppe mit einer Aufhellung der Farbe verknüpft

ist. Weniger deutlich ist der Einfluß, den der Ersatz von H der NOH-Gruppe durch Na, Alkyl oder Acyl hervorruft. — Zur *Darst. des Fluorenonoxims (Diphenylketonoxims)* (II.) nach dem von den Vf. empfohlenen Verf. erwärmt man Fluorenon und Hydroxylaminchlorhydrat mit A. in Ggw. von Ba_2CO_3 auf dem Wasserbade. — Der aus Fluorenonoximnatrium und Dimethylsulfat in Ggw. von NaOH erhaltene *Methylester* (VI.) krystallisiert aus A. in rötlichgelben Nadeln vom F. 145—146°, ll. außer in Lg. — Der aus Fluorenonoximnatrium, Benzoylchlorid und



NaOH gewonnene *Benzoylester* (V.) scheidet sich aus A. in hellgelben, bei 179° schm. Nadeln aus; ll. in Bzl., Ä., Chlf., wl. in A. — *Acetylverb.* (IV.). Hellgelbe Nadeln aus A., F. 79°, ll. in A., sl. in Bzl. und Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4257—60. 26/10. [9/10.] Stuttgart. Lab. für reine und pharmaz. Chemie der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

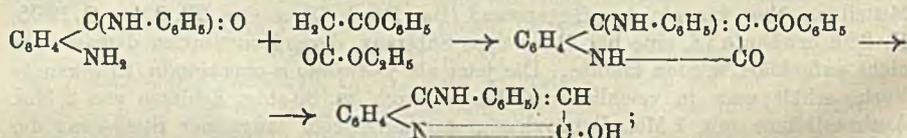
St. v. Niementowski, *Über die Einwirkung des Benzoylessigesters auf Anthranilsäure. (IV. Mitteilung über Synthesen der Chinolinderivate.)* In seiner letzten Mitteilung über den gleichen Gegenstand (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2044; C. 1905. II. 260) erwähnte Vf. eine bei 318° schm. Substanz, deren Konstitution damals noch nicht aufgeklärt werden konnte. Die jetzt als *γ-Anilino-α-oxychinolin* (I.) erkannte Verb. erhält man in reichlicherer Menge durch ca. 80-stdg. Erhitzen von 2 Mol. Anthranilsäure mit 1 Mol. Benzoylessigester unter sehr langsamer Steigerung der Temperatur von 135 auf 170°, wobei CO_2 u. Alkoholdämpfe entweichen; das Prod. wird mit h. 12% ig. NaOH extrahiert und das ungel. Gebliebene mit sd. Methylalkohol behandelt, der den schon früher beschriebenen *γ-Oxy-α-phenylchinolin-β-carbonsäure-ester* aufnimmt, das *γ-Anilino-carbostyryl* aber zurückläßt. Letzteres krystallisiert aus Aceton in mkr., 6-seitigen Täfelchen von mattweißer Farbe, während es sich aus Methylalkohol oder Eg. mit 1 Mol. Krystalllösungsmittel abscheidet; auch die aus Acetanhydrid anschießenden Krystalle enthalten manchmal 1 Mol. Essigsäure. Die aus Holzgeist erhaltenen Krystalle sind durchsichtig, irisieren bläulich u. vertragen intensive Belichtung nicht. Die Essigsäure enthaltenden derben Krystalle verwittern rasch an der Luft. In A. ist die bei 318° schm. Verb. swl., etwas leichter l. in Holzgeist, Aceton, zll. in Eg., Acetanhydrid und Anilin, fast unl. in W., Bzl.; unl. in Alkalien, l. in konz. SS. unter Salzbildung (Chlorhydrat, $C_{18}H_{19}ON_2 \cdot HCl$. Nadeln; F. 160—165° unter Aufschäumen). — Sd. Acetanhydrid greift das *γ-Anilino-carbostyryl* nicht an; schm. Ätzalkalien zers. es unter Entw. von Anilindämpfen; 5-stdg. Erhitzen mit HCl im Rohr auf 180—200° bewirkt Spaltung in Anilin und *γ-Oxycarbostyryl* (*α,γ-Dioxychinolin*, II.). — Da über den F. dieses Chinolinderivates, das Vf. in swl. Nadeln vom F. 355° erhielt, noch keine genauen Angaben vorlagen, wurde es nach H. ERDMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3570; C. 1900. I. 302) durch Einw. von Na auf Anthranilsäuremethylester in Essigester synthetisiert; das aus der Lsg. des Na-Salzes durch Essigsäure gefällte Krystallmehl schm. bei 340 bis 344°, verwandelte sich aber bei längerem Kochen mit Nitrobenzol oder Anilin in derbere Krystalle vom F. 355°. — Der Nachweis, daß der Anilinrest der Verb. I. tatsächlich in *γ*-Stellung haftet, wurde durch Reduktion zu bei 198° schm. *γ-Anilino-chinolin* erbracht. — Diese *Reduktion* gelang nur einigermaßen glatt bei der *Zinkstaubdest. in evakuierten Röhren* — ein Verf., das auch in anderen Fällen sich nützlich erweisen dürfte. — Die für das Anilino-carbostyryl angenommene Formel wurde schließlich noch durch Umwandlung in das von EPHRAIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges.

26. 2229) aus α, γ -Dichlorchinolin u. Anilin dargestellte α, γ -Dianilinochinolin als zutreffend erwiesen; hierbei führte Vf. die Verb. durch Erwärmen mit PCl_5 auf 100 bis 120° zunächst in γ -Anilino- α -chlorchinolin (III.) über; konzentrisch gruppierte



Nadeln aus A.; F. 156° ; sll. in A., Aceton, swl. in Bzl., CCl_4 ; fast unl. in W.; in h. verd. SS. mit gelber Farbe unter Salzbildung (Chlorhydrat: in k. W. swl. gelbe Blättchen; F. ca. 247°). — Durch 3-stdg. Erhitzen mit Anilin bis nahe zum Sieden verwandelt sich die Chlorverb. dann in α, γ -Dianilinochinolin, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3$; rhombische Kryställchen aus A.; F. 145° ; sll. in A., Aceton, verd. Essigsäure, swl. in Bzl., CCl_4 . Auch das Chlorhydrat ist swl.; selbst aus stark verd. alkoh. Lsgg. der Base wird es durch HCl in rhombischen Blättchen gefällt.

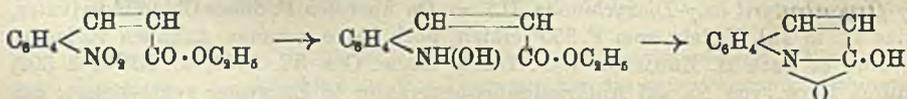
Die B. des γ -Anilino- α -oxychinolins aus Anthranilsäure u. Benzoylessigester vollzieht sich wahrscheinlich in der Weise, daß 1 Mol. der Aminosäure in Anilin und CO_2 zerfällt und das Anilin dann das zweite Mol. Anthranilsäure in das Anilid verwandelt; dieses liefert hierauf mit Benzoylessigester das γ -Anilino- β -benzoyl- α -oxychinolin, welches später den Benzoylrest wieder abspaltet:



oder der Benzoylessigester zerfällt zunächst unter B. von Essigester, der dann direkt sich mit Anthranilsäureanilid zum γ -Anilino-carbostyryl kondensiert:



Daß aus Anthranilsäure u. Essigester primär α, γ -Dioxychinolin entsteht, welches sich dann mit Anilin umsetzt, ist wenig wahrscheinlich, da es nicht gelang, letztere Rk. für sich zu realisieren, obwohl sich kleine Mengen Dioxychinolin in dem ursprünglichen Prod. vorfinden. — Die von FRIEDLÄNDER u. OSTERMAIER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 1916. 15. 332) bei der Reduktion des *o*-Nitrozimtsäureäthylesters mit alkoh. Schwefelammonium neben Carbostyryl beobachtete Verb. $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$, die sie als „Oxycarbostyryl“ bezeichneten, dürfte, da auch bei der Reduktion *o*-nitrierter Acylamine Hydroxylaminderivate auftreten, eine Oxanhydroverb., u. zwar das Anhydro- N, α, α -trioxychinolin, sein, das nach folgendem Schema entsteht:



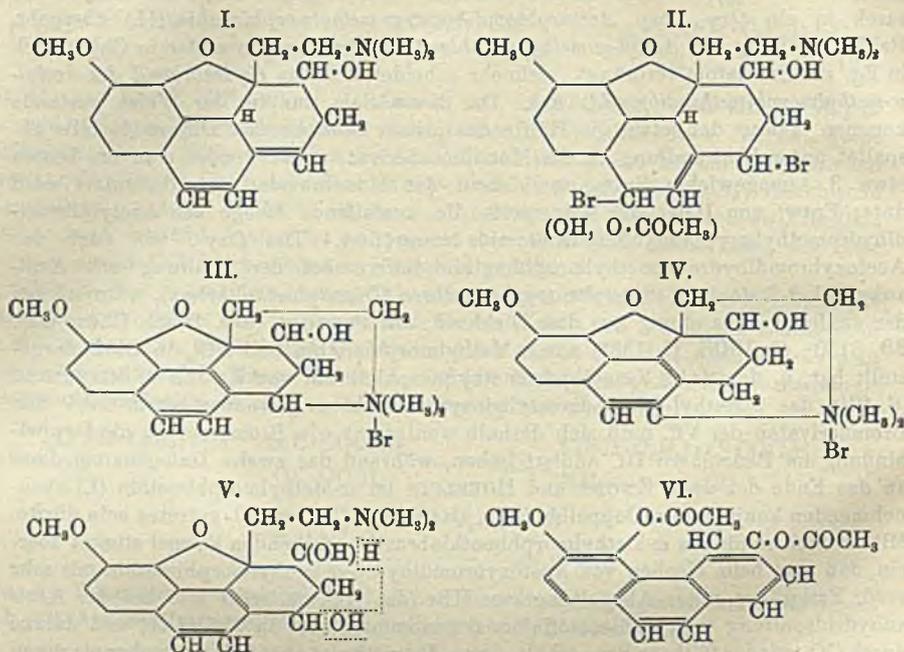
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4285—94. 28/10. [9/10.] Lwów. Techn. Hochsch. Lab. f. allgem. Chem.) STELZNER.

E. Vongerichten und O. Densdorff, *Über die Einwirkung von Halogen auf Morphinderivate*. Wie Vf. (S. 544) nachgewiesen haben, verhalten sich die Körper der Morphingruppe mit völlig gesättigten Brückenkohlenstoffatomen bei der Bromierung ganz abweichend von Verb. wie α - und β -Methylmorphimethin oder Dihydromethylmorphimethin, bei welchen die Brückenkohlenstoffatome un-

gesättigt sind: Im ersten Fall entstehen im Kern I des Phenanthrens substituierte Derivate, im letzten dagegen im wesentlichen Additionsprodukte. Bromiert man das α -Methylmorphimethin (I.) in Chlf. oder Eg., so bildet sich zunächst ebenfalls ein Dibromid (II.), das aber durch Austausch von 1 Br gegen OH, bezw. $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}$ -rasch in ein Oxy-, resp. Acetoxybromdihydro- α -methylmorphimethin (II.) übergeht. Bei Verwendung von Acetyl- α -methylmorphimethin wird dagegen weder in Chlf., noch in Eg. ein Bromatom verdrängt, vielmehr scheidet sich das Hydrobromid des Acetyl- α -methylmorphimethindibromids aus. Da dieses Salz nur in der Weise zustande kommen kann, daß etwa die Hälfte des primär entstehenden Dibromids HBr abspaltet unter Umwandlung in ein Monobromderivat, so verwendet man am besten etwa 3 Atomgewichte Brom, weil dann das Monobromderivat substituiert wird unter Entw. von HBr, der seinerseits die ausfallende Menge des Acetyldibromdihydromethylmorphimethinhydrobromids vergrößert. Das Oxy-, wie auch das Acetoxybromdihydro- α -methylmorphimethin liefern bei der Spaltung mit Acetanhydrid 3-Methyl-4,6-diacetyltrioxyphenanthren (Diacetylmethylthebaol), während bei der analogen Behandlung aus dem Dichlorid, das PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3130; C. 1906. II. 1333) aus α -Methylmorphimethin und PCl_5 in Chlf. dargestellt hat, u. dem 9(10)-Ketodihydromethylmorphimethin von KNORR u. SCHNEIDER (S. 919) das 3-Methyl-4,9(10)-diacetyltrioxyphenanthren gewonnen wird. Bei den Bromderivaten der Vff. muß sich deshalb wenigstens ein Bromatom an die Doppelbindung im Benzolkern III. addiert haben, während das zweite Halogenatom dann an das Ende der nach KNORR und HOERLEIN im α -Methylmorphimethin (I.) anzunehmenden konjugierten Doppelbindung, also an das C-Atom 10, getreten sein dürfte. Mit der sich so für das α -Methylmorphimethinbromid ergebenden Formel stimmt überein, daß man beim Kochen von Acetoxybromdihydro- α -methylmorphimethin mit sehr verd. Essigsäure unter Abspaltung von HBr (das H-Atom wird wie bei der Acetanhydridspaltung vom Kohlenstoffatom 6 genommen) eine in NaOH ll., und daraus durch CO_2 wieder fällbare Base erhält, deren Jodmethylat ebenfalls noch phenolartigen Charakter zeigt. — Beim Erwärmen von Acetoxybromdihydro- α -methylmorphimethin mit Essigsäure gewinnt man ein Ammoniumbromid, das unter B. eines neuen Ringes entstehen dürfte, wobei das Brom an den Stickstoff wandert, und unter Abspaltung der früher addierten Essigsäure und Acetylierung des Hydroxyls in Stellung 6 ein Acetylnorparathebaolbrommethylat entsteht, dem unter Zugrundelegung der neuen Morphinformel KNORRS (S. 920) Formel III. zukommen muß. Wäre nämlich die Ringeschließung durch Anlagerung des N-Atoms an die Brücke zustande gekommen, und hätte sich das Brom ausschließlich an die beiden C-Atome der Brücke angelagert, so müßte das Ammoniumbromid Formel IV. haben u. bei der Spaltung mit Acetanhydrid das 3-Methyl-4,9(10)-diacetyltrioxyphenanthren von KNORR u. PSCHORR liefern, während aus ihm in Wirklichkeit — wohl unter B. des Zwischenprod. V. — das Diacetylmethylthebaol (VI.) entsteht. — Bei Ggw. von Na-Acetat tritt an Stelle des Norparathebaolbrommethylats das wl. Salz einer tertiären Base auf von der Zus. eines Acetoxyacetylmethylmorphimethins. — Beim Behandeln des Acetyldibromdihydro- α -methylmorphimethins mit Acetanhydrid bildet sich keine quartäre Ammoniumbase, sondern das gut kristallisierte Hydrobromid einer tertiären Base, die ein Acetylbrommethylmorphimethin zu sein scheint und nicht identisch ist mit der beim Kochen von Acetyldibromdihydro- α -methylmorphimethinhydrobromid mit W. erhältlichen, ebenfalls tertiären Base. — Ersetzt man die α -Verb. durch das Acetyl- β -methylmorphimethin, so ergibt die Bromierung in Eg. kein wl. Dibromidsalz.

Acetyldibromdihydro- α -methylmorphimethinhydrobromid, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{NBr}_2$, HBr, aus Acetyl- α -methylmorphimethan u. Brom in Eg. oder Chlf. Kristalle; F. gegen 202° unter Zers.; swl. in k. W.; unl. in Chlf., Ä. — Die durch Soda freigemachte Base isomerisiert sich beim Aufkochen mit W. bis zur Lsg. zum Bromhydrat des Acetyl-

brom- α -methylmorphimethins; aus diesem scheidet Soda die freie Base als körnige M. ab. Die Verseifung mit methylalkoh. Na-Methylatlg. führte zum *Brom- α -methylmorphimethin*, dessen *Jodmethylat*, $C_{21}H_{23}O_3NBr$, CH_3J , gut krystallisierte und auch direkt aus dem öligen *Jodmethylat des Acetylderivats* durch Kochen mit verd. NaOH



gewonnen werden konnte. — Die Spaltung des Acetyldibromdihydro- α -methylmorphimethinhydrobromids mit Acetanhydrid ergab ein bromfreies, gegen Alkalicarbonat empfindliches Phenanthrenderivat, das sich in geringer Menge aus Methylalkohol in Blättchen von unscharfem F. (Sintern bei 132° , völliges Schmelzen erst bei 155°) ausschied. Ein Spaltungsvers. mit der umgelagerten Base, dem Acetylbrom- α -methylmorphimethin, gab ebenfalls nur wenig krystallisiertes Prod., neben einem bromfreien, in verd. H_2SO_4 unl. Öl. — *Acetylbromiso- α -methylmorphimethinhydrobromid*, $C_{21}H_{24}O_4NBr$, HBr , entstand bei 10 Min. langem Kochen von Acetyldibromdihydro- α -methylmorphimethinbromhydrat mit der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid zu etwa 40% des Ausgangsmaterials. Nadelchen aus W.; zers. bei 235° . — Das mit KJ hieraus gewonnene *Jodhydrat* (Nadeln) zers. bei 222° . — Die freie, in Ä. ll. Base färbt sich mit konz. H_2SO_4 rotbraun. — Zur Darst. des *Acetylnorparatheainbrommethylats*, $C_{21}H_{24}O_4NBr$, erhitzt man Acetoxybromdihydro- α -methylmorphimethin mit Acetanhydrid mindestens 24 Stdn. im Wasserbade; konzentrisch gruppierte Nadeln aus wenig W., die sich innerhalb 24 Stdn. in kompakte Prismen umlagern; F. $231-233^\circ$; in konz. H_2SO_4 farblos l.; verd. Alkali fällt die wss. Lsg. nicht, konz. scheidet die unveränderte Verb. aus, die hierdurch als quartäres Salz charakterisiert ist. — Mit KJ entsteht das wl., ebenfalls gut krystallisierende *Acetylnorparatheainjodmethylat* vom F. 236° . — Mit Ag_2O liefern diese Salze die halogenfreie, stark alkalisch reagierende *Ammoniumbase*, die sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa innerhalb 21 Stdn., bei kurzem Kochen sofort in ein neutrales *Acetat* umlagert, wobei die Acetoxygruppe in Stellung 6 verseift wird; KJ scheidet dann das wl. *Norparatheainjodmethylat*, $C_{19}H_{23}O_3NJ$, vom F. 220° ab.

— Mit Ag_2O gibt dies eine dauernd alkalische Fl., die beim Einengen eine amorphe, an der Luft sich bräunende *Methinbase* liefert; in Ä. wl., in Chlf. zl. Flocken; das *Jodmethylat* schm. niedrig und ist ebenfalls amorph. — Die gleiche unbeständige *Methinbase* resultierte beim Kochen von *Acetylparathebainbrommethylat* mit ca. 30%ig. NaOH . — Die *Acetanhydridspaltung* des *Acetylnorparathebainbrommethylats* führte zum *3-Methyl-4,6-diacetyltrioxyphenanthren* vom F. 163° ; das *Pikrat* des entsprechenden *Trimethoxyphenanthrens* schm. bei 108° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4146—54. 26/10. [1/10.] Jena. Techn.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Lorenz Ach u. H. Steinbock, *Über ein Zwischenprodukt bei der Apomorphinbildung*. Dies chematisch nur in der Abspaltung eines Mol. W. bestehende *Umwandlung des Morphins in Apomorphin* ist nicht nur von einer starken Änderung im physiologischen, sondern auch im chemischen Verhalten des Mutteralkaloids begleitet, so daß man von der durch PSCHORR (S. 155), sowie KNORR und HOERLEIN (S. 1630) im wesentlichen aufgeklärten Konstitution des Apomorphins nur mit geringer Sicherheit rückwärts auf den chemischen Bau des Morphins schließen kann; vielleicht wirft jedoch die von KNOBB in Angriff genommene genauere Unters. des hier beschriebenen Zwischenprod. noch einiges Licht auf den Mechanismus der hierbei in Betracht kommenden Vorgänge. — Das erwähnte Zwischenprod. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NCl}$, das wegen seiner Isomerie mit dem Chloromorphid von SCHRYVER u. LEES (Journ. Chem. Soc. London 77. 1029; C. 1900. II. 635) den Namen *β -Chloromorphid* erhalten hat, entsteht bei gemäßigter Einw. von HCl auf Morphin, u. zwar in einer Menge von 182 g, wenn man 300 g des Alkaloids 13 Stdn. im geschlossenen Gefäß mit rauchender HCl auf 65° erwärmt. Zu Drusen vereinigte Prismen aus viel Ä.; F. 188° ; ll. in A., frisch gefällt auch in Ä.; die Salze sind ebenfalls ll., nur das Nitrat (Prismen aus 15 Tln. A.) ist charakteristisch. — Bei mehrstdg. Kochen mit W. verwandelt sich das *β -Chloromorphid* in das Chlorhydrat einer halogenfreien Base; bei energischer Einw. von HCl (oberhalb 100°) geht es in Apomorphin über; aus dem (α -)Chloromorphid von SCHRYVER u. LEES bildet es sich bei 6-stdg. Erhitzen mit 5 Tln. rauch. HCl auf 80° ; von der genannten Verb. unterscheidet sich das *β -Isomere* durch seine Fähigkeit zur Umwandlung in eine krystallisierte *Sulfosäure* $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NClS}$ beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 . Prismen mit 1 Mol. H_2O aus 150 Tln. sd. W.; swl. in organischen Solvenzien, ll. in Alkalien u. aus diesen Lsgg. durch SS. (auch Essigsäure) wieder fällbar; die wss. Lsg. reagiert neutral; bei mehrstdg. Erhitzen mit W. auf 140° entsteht ein gut krystallisiertes, chlorfreier Sulfokörper; durch Kochen mit Acetanhydrid erhält man Nadeln eines Acetylprod. — *Jodmethylat des β -Chloromorphids*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{NClJ}$, durch 1-stdg. Kochen mit A. + CH_3J dargestellt; derbe Krystalle aus wenig W.; schm. gegen 210° unter Zers.; swl. in Essigester, Aceton, leichter in Methyl- u. Äthylalkohol. — *Acetyl- β -chloromorphid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NCl}$, durch 2-stdg. Kochen von 1 Tl. Base mit 5 Tln. Acetanhydrid erhalten; Nadelchen aus A.; F. 163° ; äth. HCl fällt aus der alkoh. Lsg. das Chlorhydrat in Prismen, die in W. sl. sind; durch vorsichtiges Verseifen mit alkoh. NaOH oder verd. H_2SO_4 läßt sich aus der Acetylverb. das *β -Chloromorphid* zurückgewinnen. — Das *Jodmethylat des Acetylprod.* schm. gegen 177° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4231—85. 28/10. [11/10.] Mannheim-Waldhof.) STELZNER.

Otto Diels u. Erich Sasse, *Zur Kenntnis der Oxidiazine (II.)*. Nach DIELS u. VAN DER LEEDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3357; C. 1905. II. 1600) kondensieren sich Isonitrosoketone mit Aldoximen zu Oxidiazinen. Das bisher benutzte Diacetylmonoxim ersetzen die Vff. durch das Isonitrosoaceton, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{NOH}$, u. das Isonitrosoacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{NOH}$, die sich glatt mit syn-Benzaldoximchlorhydrat kombinieren ließen. — Sowohl Isonitrosoaceton wie Isonitrosoacetophenon

wl., ein in Ä. wl. u. ein in A. sowie in Ä. l. Phosphatid zu isolieren. Die äther- und alkohollösliche Substanz (nicht ganz rein) verhält sich im allgemeinen wie „Lecithin“; ist von orangeroter Farbe, behält auch nach völligem Trocknen ein feuchtes Aussehen. Die alkoh. Lsg. reagiert deutlich sauer u. gibt mit alkoh. Bleiacetat einen Nd. Zus. (im Mittel) C 64,63%, H 10,96%, N 2,08%, P 3,97%. Jodz. zahl 48,7. P : N = 1 : 1,16. Ggw. von Cl und Ca konnte festgestellt werden. — Alkoholwl. Substanz; lockeres, leicht pulverisierbares, hygroskopisches Pulver von hellgelber Farbe; wl. in A., ll. in Ä. — Zers. unter Gasentw. bei 140–150°, bei 100–110° Auftreten von vereinzelt Tröpfchen. Zus. (im Mittel) C 65,66%, H 11,54%, N 1,37%, P 3,96%, Cl 0,31%, Ca 1,03%. Jodz. zahl 70,4. P : N = 1 : 0,77. Ein Präparat in derselben Weise wie das beschriebene gewonnen, hatte eine ähnliche Zus. wie das Kephalin (C 59,68%, H 9,74%, N 1,57%, P 3,64%). — Ätherwl. Substanz. Ausbeute aus 100 Eiern etwa $\frac{3}{4}$ g. Weiße, pulverisierbare, wenig hygroskopische Masse, wl. in Ä., l. in h. W. u. scheidet sich beim Erkalten in Nadeln aus, ll. in Chlf. Die alkoh. Lsg. reagiert neutral, wird durch Cadmiumchlorid und durch Bleiacetat gefällt. Schm. bei 169–170° zu einem braunroten Öl. Bei der Säurespaltung liefert es kein reduzierendes Kohlenhydrat. Zus. (im Mittel) C 68,13%, H 12,14%, N 2,77%, P 3,22%. Jodz. zahl 34,3. P : N = 1 : 1,9, Chlor und (in Spuren) Ca qualitativ festgestellt. Es liegt hier also ein Diaminomonophosphatid vor. Über die mühselige Trennung der einzelnen Substanzen cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 370–85. 15/10. [24/8.] Berlin. Chem. Abt. des Physiolog. Inst.)

RONA.

Physiologische Chemie.

J. Urban, *Topographie des Zuckers und Nichtzuckers in der Zuckerrübenwurzel.*

Vf. zerlegte Rüben durch horizontale, sowie durch kegelförmige, dem Umfang parallele Schnitte in je 3 Teile. Es zeigte sich eine Ungleichheit der Zus. der verschiedenen Teile hinsichtlich des Zuckergehaltes und der wechselnden Menge der Rohasche, auch zeigte die Zus. der reinen Asche große Verschiedenheit. Beim Zerschneiden der Rübe in horizontale Schnitte steigt die Menge der organischen und anorganischen Nichtzucker von der Spitze der Wurzel zum Kopfe, aber nicht bei allen Bestandteilen in dem gleichen Grade, geringe Abweichungen bilden Betain und K_2O , wovon am wenigsten im mittleren Teile gefunden wurde, sowie P_2O_5 , deren Menge in allen Teilen fast gleich war. Die Wurzelspitzen enthielten in der reinen Asche am meisten K_2O und P_2O_5 , in der Richtung nach dem Kopfe nimmt die Menge dieser Substanzen ab, während Na_2O , CaO und Cl sich umgekehrt verhalten. Der Zusammenhang zwischen der Menge des ANDRÉLKSCHEN schädlichen N und dem Quotienten des gewonnenen Dicksaftes erscheint auch hier bei dem an schädlichem N sehr armen mittleren Teile der Rüben erwiesen, denn nach dreifacher Saturation wurde ein Dicksaft vom Quotienten 96,32% erzielt. Die konzentrische Unters. der Rübe ergab, daß der meiste Zucker und am wenigsten Nichtzucker auf den mittleren Teil entfällt, weniger zuckerhaltig ist der innere Teil, am wenigsten die der Rinde benachbarte Schicht. Betain ist am wenigsten in der Mitte, Na_2O am wenigsten in den äußeren Schichten vorhanden. K_2O und CaO , auch P_2O_5 sind in der Reinasche der äußeren Schichten am meisten vertreten, Na_2O und Cl am wenigsten. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 17–34. Oktober.)

BRAHM.

Ernst Edw. Sundwik, *Über das Wachs der Hummeln.* 2. Mitteilung. *Psyllaalkohol, ein Bestandteil des Hummelwachses.* Aus einem Riesennest von *Bombus terrestris* gewonnene Wachsmasse wurde in Chlf. gel., der Chloroformrückstand mit

starker alkoh. KOH auf dem Wasserbade längere Zeit behandelt, mit viel W. ausgefällt, die Fällung mit W. gewaschen, getrocknet, mit Bzl. extrahiert, aus Aceton wiederholt umkrystallisiert. Der Alkohol bildet dann eine lockere, weiße, seiden-glänzende Krystallmasse (feine Schuppen), F. 69—69,5°, Zus. $C_{88}H_{88}O$. Mol.-Gew. (nach BECKMANN) 476, 480, 455 (statt 480). In der Kälte wl., bezw. unl. in allen Lösungsmitteln, am leichtestens l. in Bzl., Chlf.; all. in h. Aceton, im k. w. — Beim vorsichtigen Erhitzen fast unzers. flüchtig. Ist hygroskopisch, beim ganz leisen Reiben stark elektrisch. Löslichkeit in Aceton bei niedriger Winterkälte 0,24% (für Psyllaalkohol 0,20%). Durch diese Angaben ist es bewiesen, daß *Psyllaalkohol* einen Teil des Hummelwachses ausmacht. — Das in feinen, biegsamen Nadeln krystallisierende *Acetat*, $C_{88}H_{87} \cdot O \cdot C_2H_5O$, ist sehr voluminös. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 365—69. 15/10. [23/8.] Helsingfors. Physiol.-chem. Inst.) RONA.

Amé Pictet u. G. Court, *Über einige neue Pflanzenalkaloide*. Um die früher von PICTET aufgestellte Hypothese, nach der die Alkaloidbildung in den Pflanzen auf sekundärer Umwandlung primärer, relativ einfach konstituierter, basischer Zerfallsprodd. beruht, zu stützen, haben Vff. versucht, die vorübergehende Existenz dieser Zerfallsprodd., sozusagen der *Protoalkaloide*, in den Pflanzen zu konstatieren u. vor ihrer Komplikation zu isolieren. So haben sie Tabak etc. auf ihren Gehalt an leicht flüchtigen, einfach konstituierten, organischen Basen untersucht. Bei den bisher nur in kleinem Maßstabe ausgeführten Verss. haben Vff. aus allen untersuchten Pflanzen zum Teil genau charakterisierte, derartige Basen isoliert. — Aus den getrockneten und zerkleinerten Pflanzenteilen wurden die flüchtigen Basen mit k. Na_2CO_3 -Lsg. in Freiheit gesetzt, mit H_2O -Dampf abgeblasen, die alkal., neben NH_3 organische Basen enthaltenden Destillate mit HCl neutralisiert, eingedampft, u. im Rückstand die organischen Chlorhydrate vom NH_4Cl mit absol. A. getrennt. — Nur bei den Tabaksalkaloiden wurde, anstatt von den Blättern, von den Tabaks-laugen ausgegangen, durch Dest. mit NaOH aus diesen die Alkaloide abgeschieden und aus dem Rohnicotin die flüchtigen Anteile durch Fraktionierung getrennt.

I. *Alkaloide des Tabaks*. Aus 1230 g Rohnicotin wurde durch fraktionierte Dest. eine zwischen 80 und 120° übergehende Fl. erhalten, und von dieser die in einer Ausbeute von ca. 2 g erhaltene Fraktion von 80—90° untersucht. Die Analyse deutete auf ein Gemisch der Basen C_8H_9N + C_8H_7N , die mittels der Goldsalze getrennt wurden. Diese konnten mit dem früher von LADENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2215) und von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3234) beschriebenen Chloraurat des Pyrrolidins u. dem früher von CIAMICIAN u. PICCININI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1790; C. 97. II. 478) erhaltenen Chloraurat des N-Methylpyrrolins identifiziert werden. Außerdem wurden aus den Goldsalzen noch andere Salze dargestellt, die ebenfalls mit den früher dargestellten identisch waren. Von dem *N-Methylpyrrolin*, C_8H_9N , wurde außer den schon früher (CIAMICIAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1790; und CIAMICIAN und MAGNAGHI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 725) bekannten Gold- u. Platinsalzen das *N-Methylpyrrolin-pikrolonat*, aus W. gelbe Prismen, F. unter Zersetzung 222°, aus der Tabaksbase dargestellt und mit dem aus N-Methylpyrrolin direkt dargestellten Prod. identifiziert. — Es sind also in den untersuchten Tabaks-laugen neben Nicotin und anderen, von PICTET u. ROTSCHY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 697; C. 1901. I. 951 u. 1170) isolierten, weniger flüchtigen Alkaloiden ca. 0,3% der Gesamtmenge der Alkaloide bei 80—120° sd. Basen, und unter ihnen *Pyrrolidin* u. *N-Methylpyrrolin* enthalten, die zugleich den ammoniakalischen, widerlichen Geruch des Rohnicotins bedingen. — Um die Präexistenz dieser Basen im Tabak zu beweisen, wurde in einem Vers. festgestellt, daß sie nicht durch Zers. des Nicotins unter dem Einfluß des Alkalis während der Extraktionsoperation gebildet werden.

II. *Alkaloid des Pfeffers*. Wie JOHNSTONE (Chem. News 58. 233), konnten auch Verfasser neben dem Piperin in kleiner Menge, ca. 0,01% (aus 3 kg Pfeffer 0,3 g Chlorhydrat) eine flüchtige Base aus dem Pfeffer isolieren, die aber nicht mit Piperidin identisch ist, wie JOHNSTONE annahm. Das Chlorhydrat ist hygroskopisch, aus absol. A. durch Zusatz von Ä. weiße Nadeln, seine wss. Lsg. färbt sich beim Eindampfen rot, mit NaOH penetranter, scharfer, von dem des Piperidins verschiedener Geruch. Mit Zn-Staub erhitzt, entwickelt das trockene Salz dampfförmige Prodd., die eine rote, intensive Fichtenspanrk. geben. — Chloraurat, aus lauwarmer, sehr verd. HCl Blättchen oder abgeplattete, hochgelbe Nadeln, in W. zll., F. 182° (Piperidinchloraurat F. 204—206°). — Pikrolonat, hellgelbe Krystalle, aus h. W. umkrystallisiert, F. 217°. *Piperidinpikrolonat* dagegen Nadeln, Zersetzungspunkt bei 248°. — Chlorplatinat, kleine, durchsichtige, orangefarbene Prismen, F. 203°; es zers. sich etwas höher unter Entw. von Dämpfen, die den Fichtenspan rot färben; es ist nicht identisch mit dem des Piperidins. — Nach einer unvollständigen Analyse erscheint die Formel C_6H_9N die wahrscheinlichste; danach wäre die Base ein Methylpyrrolin, vielleicht eins der noch unbekanntes *C-Methylpyrrolin*. — Die Präexistenz dieser Base in den Pfefferkörnern wurde dadurch bewiesen, daß bei einem besonderen Vers. Piperin beim längeren Kochen mit Na_2CO_3 kein flüchtiges, basisches Zersetzungsprod. lieferte.

III. *Alkaloide der Mohrrübenblätter*. 43 kg Blätter lieferten in äußerst geringer Menge zwei Basen von verschiedener Flüchtigkeit. Leichtflüchtige Base: Mit Ätherdämpfen flüchtig; Chlorhydrat all. in W. und A., die wss. Lsg. wird beim Eindampfen hellrot, auf Zusatz von Alkali Geruch nach Piperidin. Chloraurat, $C_6H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, hellgelbe Nadeln, F. 203° unter Zers. und Entw. von Dämpfen, die den Fichtenspan rot färben. Chlorplatinat, kleine, gelbe, durchsichtige Prismen, F. 193° unter Zers. — Beide Salze stimmen mit den entsprechenden des aus dem Tabak gewonnenen Pyrrolidins überein; infolgedessen halten Vff. die leichtflüchtige Base für *Pyrrolidin*. — Die schwerflüchtige Base geht bei 240—250° über; farblose, ölige Fl., nicotinähnlicher Geruch, in W., A. und Ä. ll., gegen Lackmus stark alkal. Vff. nennen dies Alkaloid *Daucin*, $C_{11}H_{18}N_2$, in äth. Lsg. $[\alpha]_D = +7,74^\circ$, in HCl gel. ebenfalls rechtsdrehend; auf dem Wasserbade eingengt, bräunt sich die Lsg., ohne die für Pyrrolderivate charakteristische Rotfärbung anzunehmen; zur Trockne verdampft, bleiben lange Nadeln des Chlorhydrats zurück, die, mit Zn-Staub erhitzt, keine Fichtenspanrk. geben. Die wss. Lsg. des Chlorhydrats wird von Pikrolonsäure u. von phosphormolybdänsäurem Ammonium hellgelb, durch KJ-Lsg. braun gefällt, mit Au-, Pt- und Hg-Chlorid, Pikrinsäure, Kaliumbichromat, Ferricyankalium u. Ammoniumoxalat keine Ndd. Mit Natriumnitrit fällt ein gelber Körper, l. in Ä. u. HCl; er gibt nicht die LIEBERMANNsche Rk. — *Daucin* unterscheidet sich von dem ihm sonst ähnlichen Nicotin durch die verschiedenen Löslichkeiten seiner Salze und dadurch, daß es scheinbar keinen Pyrrolkern enthält.

IV. *Alkaloid der Mohrrübensamen*. Es wurde eine kleine Menge eines organischen Chlorhydrats erhalten, das krystallinisch, weniger hygroskopisch als die vorhergehenden war und beim Erhitzen mit Zn-Staub scharfe Pyrrolrk. gab. — Chloraurat, F. 172—175° unter Zers. — Das Alkaloid der Samen ist also mit keinem der beiden aus den Blättern identisch.

V. *Alkaloid der Petersilie*. Aus 3 kg Petersilienblättern wurde sehr wenig undeutlich krystallisierendes, bräunlich gefärbtes Chlorhydrat gewonnen u. mit Sublimatlsg. die Verunreinigungen niedergeschlagen; beim Eindampfen der vom $HgCl_2$ befreiten Lsg. bleibt ein farbloser, hygroskopischer Rückstand zurück, der beim Erhitzen mit Zn-Staub Pyrrolrk. gibt; mit Alkali zersetzt, Geruch nach Aminen der



Fettreihe; die wss. Lsg. wird von Au- u. Pt-Chlorid nicht gefällt. Mit Pikrolonsäure gelbe, mkr. Nadeln, F. 210°.

VI. *Alkaloid der Cocablätter*. Aus 1500 g wurden einige cg Chlorhydrat erhalten, das, mit HgCl_2 gereinigt, folgende Rkk. gab: Intensive Rotfärbung des Fichtenspanns beim Erhitzen mit Zn-Staub; scharfer, pyrrolinartiger Geruch beim Versetzen mit Alkali; gelbe, flockige Fällung mit Pikrolonsäure; keine mit Pt- und Au-Chlorid und Pikrinsäure. Es ist also nicht mit dem von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 679) in Cocaarten entdeckten Hygrin, das ein unl. Pikrat gibt, identisch.

In einer Zusammenfassung am Schluß ihrer Ausführungen weisen Vf. besonders auf die Anwesenheit des Pyrrolkerns in sämtlichen von ihnen isolierten Basen hin und sprechen die Vermutung aus, daß die B. der Pyrrolbasen in den Pflanzen auf Kosten der vegetabilischen Eiweißstoffe erfolge, nicht durch den Zerfall des Chlorophylls, in dem der Pyrrolkern wahrscheinlich fester gebunden ist. Diese Basen fassen sie als die Protoalkaloide auf, deren Umformungen durch Methylierung, Kondensation etc. die B. komplizierterer Alkaloide (Nicotin, Piperin, Cocain, Daucin) zur Folge haben. — Die B. dieser Basen könnte vielleicht auf einem allgemeinen biochemischen Prozeß beruhen und in allen Pflanzen vor sich gehen. Wenn aber die meisten Pflanzen bisher als zur Produktion von Alkaloiden unfähig betrachtet worden sind, so verfügen diese vielleicht über Mittel, die N-haltigen Überbleibsel des Eiweißzerfalles rasch zu zerstören, während die alkaloidführenden Pflanzen diese dadurch unschädlich machen, daß sie dieselben in weniger giftige oder diffusionsfähige Verb. überführen und in bestimmten Zellen aufspeichern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3771—83. 28/9. [14/8.] Genf. Univ.-Lab.; Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1001—16.)

BUSCH.

J. Tribot, *Über die Rolle von Kohlenstoff, Wasser und Asche in bezug auf die Entwicklungszeit bei den Pflanzen*. Die gleiche Unters., die Vf. früher an Gerste angestellt hat, wiederholt er am Hafer. Als „Entwicklungsgröße“ wird nach

SOLVAY $\frac{E_F}{E_C}$ definiert, wobei E_F die fixierte, E_C die aufgenommene Energie bezeichnet. E_F wird durch die Verbrennungswärme gemessen. E_C , das sich aus der strahlenden u. calorischen Energie zusammensetzt, soll noch genau bestimmt werden. Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Das Totalgewicht der Pflanze hat am 74. Tage ein Maximum. 2. Das Gewichtmaximum fällt mit dem Maximum des Wuchses zusammen, das identisch mit dem der Gerste gefunden wurde. 3. Wie bei der Gerste zeigt sich vom 40. Tage an eine langsame Wasserabnahme und beträchtliche Schwankungen des anorganischen Gehaltes. 4. Die Verbrennungswärme, bezogen auf 1 g trockenen Pflanzenstengel nimmt langsam ab, d. h. das Verhältnis von C zur Asche nimmt mit dem Wachstum ab, während E_F , ausgedrückt durch das Produkt aus der Verbrennungswärme und dem Gewicht des trockenen Stengels ein Maximum besitzt, das mit dem des Gewichts und des Wuchses zusammenfällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 636—38. [14/10*.]

LÖB.

T. Kikkōji, *Über die Nucleinsäure aus der menschlichen Placenta*. (Vgl. S. 713.) In der menschlichen Placenta findet sich eine *Nucleinsäure*, die in den Eigenschaften und der Zus. große Ähnlichkeit mit der Thymusnucleinsäure aufweist. Die nach der NEUMANNschen Methode dargestellte Nucleinsäure bildet eine weiße, amorphe Masse, unl. in W., l. in Natriumacetat enthaltendem W. — Fällt in saurer Lsg. Albumosen, der Nd. ist in verd. HCl fast unl. Ist rechtsdrehend; ihre Alkalisalze bilden beim Erkalten der wss. Lsg. eine gelatinierende Masse. Zusammensetzung $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{N}_{11}\text{P}_4\text{O}_{16}$. Bei der Spaltung von 50 g nucleinsaurem Natrium mit

verd. H_2SO_4 konnte aus der Phosphorwolframsäurefällung isoliert werden: Guanin (0,6912 g), Adenin (1,137 g), Xanthin (0,2605 g), Hypoxanthin (0,5011 g), Cytosin (1,3266 g), aus dem Filtrat Thymin (1,835 g); ferner entstehen Huminsubstanzen u. Lävulinsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 411—14. 15/10. [11/9.] Kyots. Mediz.-chem. Inst. der Univ.)

RONA.

A. Benedicenti, *Über ein grünes, vom Indol sich ableitendes Harnpigment. I. Mitteilung.* Vf. prüfte das Indolin, das *n*-Methylindolin und das (α, β, β)-Trimethylindolin auf ihr pharmakologisches Verhalten und konnte zunächst feststellen (vergl. CUVITTITA, Giorn. R. Accad. di medicina di Torino 13), daß die Toxizität dieser drei Körper nur gering ist; immerhin scheint das Indolin selbst einen größeren Giftigkeitsgrad zu besitzen, als seine methylierten Derivate. Nach Einfuhr von Indolin per os oder subcutan bei Hunden oder Kaninchen konnte man im Harn große Mengen von Indigo nachweisen; bei Einfuhr von Trimethyl-, bezw. *n*-Methylindol hingegen wird der Harn nach Zusatz des gleichen Volumens rauchender HCl rasch rosafarben, dann rot. — In Chlf., Ä., Essigäther, PAe., Bzl. ist die Farbe unl., ll. in Amylalkohol. Das Absorptionsspektrum der amyalkoh. Lsg. besitzt einen Streifen im Rot. — Nach Verabreichung von *n*-Methylindolin wird das rote Pigment allmählich grün. Auch *n*-Methylindol liefert bei Hunden u. Kaninchen nach der Injektion das grüne Pigment, und dieses kann durch Amylalkohol, wie, wenn auch nicht so vollständig, durch Chlf., Ä., PAe., Bzl., Toluol aufgenommen werden; letztere Lösungsmittel werden jedoch bald völlig entfärbt, während die grüne, amyalkoh. Lsg. beständig ist. — Das isolierte, amorphe, grüne Pulver ist in Alkalien wl. mit gelblicher Farbe, in konz. H_2SO_4 löst es sich mit dunkelbrauner Farbe auf; beim Verdünnen der Lsg. mit W. kehrt die grüne Farbe wieder. Zusatz einiger Tropfen verd. NaOH entfärbt die grüne, alkoh. Lsg., nach Neutralisation mit HCl kehrt die Farbe zurück. Die alkoh. Lsg. besitzt ein Absorptionsband mit unscharfen Rändern zwischen den Linien C und D. Nach Behandlung mit Traubenzucker oder Pottasche wird die alkoh. Lsg. farblos, um wieder die ursprüngliche, grüne Farbe anzunehmen, sobald man sie in gelüftetes W. eingießt. Das ähnliche Verhalten des Indols und des *n*-Methylindols, dessen Einfuhr in größeren Mengen ebenfalls zu einer Art Indigurie Veranlassung gibt, spricht dafür, daß das grüne Pigment ein *n*-Methylindigotin, $C_8H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ N \cdot CH_3 \end{array} \right\rangle C = C \left\langle \begin{array}{c} CO \\ N \cdot CH_3 \end{array} \right\rangle C_6H_4$, ist. — Diesen Körper stellte Vf. nach der Vorschrift von SILBERSTEIN für Äthylindigotin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2661) dar und konnte vollkommen übereinstimmende Eigenschaften mit dem grünen Harnpigment nachweisen. — Berücksichtigung der gewonnenen Befunde läßt den Schluß zu, daß aus allen C-alkylierten Derivaten des Indols ein roter Farbstoff darstellbar ist; das Indigotin dagegen oder demselben analoge Körper können nur aus solchen Indolabkömmlingen gewonnen werden, in welchen die H-Atome der beiden Methin-gruppen unsubstituiert bleiben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 181—91. 15/10. [22/7.] Messina. Inst. f. exp. Pharmakol. der Univ.)

RONA.

Luigi Preti, *Über die spontane Ausscheidung einer Caseinverbindung aus Milch.* Vf. suchte zu entscheiden, ob der Nd., der sich bei langer, steriler Aufbewahrung (mittels Chlf.-Zusatz) der Milch ausscheidet, aus Casein oder Paracasein besteht. Vorverss. haben zunächst ergeben, daß das Paracasein sich vom Casein unterscheidet: 1. durch seinen größeren Gehalt an Ca und P (Ca im Labcasein im Mittel 2,16%, beim Säurecasein 0,613%, P im Mittel 1,315%), 2. durch geringere Löslichkeit in einer Suspension von $CaCO_3$ im W., 3. durch die Fällbarkeit der

Lsg. in Kalkwasser durch Phosphorsäure (wenigstens insoweit es sich um nicht weiter gereinigtes Labcasein handelt), 4. durch den größeren N-Gehalt u. geringeren Ca-Gehalt des Milchserums. — Es konnte festgestellt werden, daß der Nd. ein Gemisch von Calciumphosphat und Calciumcaseinat ist; über die Natur des Caseins — ob Säure- oder Labcasein — ließ sich jedoch nichts aussagen, so daß es unentschieden bleibt, ob es sich bei der allmählichen Ausscheidung des Nds. um ein rein physikalisches Phänomen oder um Fermentwrkg. handelt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 419—26. 15/10. [11/9.] Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. der Univ.)

RONA.

M. Arinkin, *Über den Einfluß einiger anorganischer und organischer Säuren auf die Autolyse der Leber.* Organische und anorganische SS. steigern besonders im ersten Stadium die Autolyse der Leber; diese Wrkg. ist von der Konzentration der SS. abhängig, und ist bei den verschiedenen SS. ungleich. Für jede S. ist jedoch ein bestimmtes Optimum ihrer Wrkg. vorhanden; Zusatz von SS. über das Optimum hinaus vermindert, im Vergleich zum Optimum, die Autolyse. Die *Spaltung des Eiweißmoleküls* bei Säurewirkung auf die Autolyse der Leber vollzieht sich so, daß die N-Menge der Monoaminosäuren, Albumosen, der Peptone, Diaminosäuren + NH_3 bei der Optimumwirkung der SS. im Vergleich zur Norm gewöhnlich verwahrt ist. Eine Ausnahme bilden für den N der Diaminosäuren Peptone + NH_3 , die Phosphorsäure und Bernsteinsäure, bei welcher dieser vermindert ist. Der N-Gehalt der Purinbasen bei der Optimumwirkung der SS. ist umgekehrt im Vergleich zur Norm vermindert. Bei Konzentrationsherabsetzung der SS. vollzieht sich die Spaltung des Eiweißmoleküls nicht so intensiv u. beginnt allmählich sich der Norm zu nähern. Die SS., für sich allein ohne Ferment wirkend, verändern die Verseifung des N nicht, nur in einigen Fällen wurde eine geringe Steigerung des Albumose-N beobachtet. Aus der Verschiedenartigkeit der Wrkg. der SS. auf das Eiweiß und auf die Nucleinsäure folgt, daß die *Nucleose* ein von der Protease verschiedenes Ferment ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 192—214. 15/10. [7/8.] Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.)

RONA.

Emil Abderhalden u. Alfred Gigon, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis des Verlaufes der fermentativen Polypeptidspaltung.* Im weiteren Verfolg früherer Unterss. (E. ABDERHALDEN u. A. H. KOELKER, Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 294; C. 1907. I. 1548; E. ABDERHALDEN u. C. MICHAELIS, S. 714) wurden die Verss. nach zwei Richtungen fortgesetzt: es wurde der zeitliche Fermentabbau bei gleichbleibender Fermentmenge und wechselnder Konzentration des Dipeptids untersucht, ferner eingehend der Einfluß der sich bildenden Spaltprodd. und von Aminosäuren überhaupt auf den Verlauf der Fermenthydrolyse von optisch-aktiven Polypeptiden. Ganz eindeutig konnte das wichtige Resultat gefunden werden, daß die in der Natur vorkommenden optisch-aktiven *Aminosäuren* (geprüft wurden, d-Alanin, l-Valin, l-Leucin, l-Serin, l-Phenylalanin, d-Glutaminsäure, d-Tryptophan, l-Diaminotrioxydodecansäure, ferner Isoleucin und H- α -Aminobuttersäure) den Verlauf des fermentativen Abbaues des angewandten *Glycyl-l-tyrosins* durch Hefepreßsaft in ganz ausgesprochener Weise hemmten, während die Antipoden der in der Natur vorkommenden Aminosäuren entweder gar keinen Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Fermenthydrolyse zeigten oder einen viel geringeren als die entsprechenden in den Proteinen enthaltenen optisch-aktiven Aminosäuren. Die Racemkörper der Aminosäuren hemmten im allgemeinen weniger stark als die in der Natur vorkommende Komponente allein, jedoch weit mehr als die andere Hälfte des Racemkörpers für sich. Interessanterweise beeinflußt Glykokoll (optisch-inaktiv) den zeitlichen Ablauf der Hydrolyse nicht oder nur in geringem Maße. Alle diese Tatsachen sprechen dafür, daß das *hydrolysierende Ferment* in direkte Beziehungen zu

den entsprechenden *Eiweißabbauprod.* tritt. Das Ferment geht offenbar nicht nur mit dem zu spaltenden Dipeptid, sondern auch mit den sich bildenden oder künstlich zugesetzten Spaltprod. eine Bindung ein, wobei die Konfiguration derselben ohne Zweifel eine große Rolle spielt. Die beobachtete Hemmung der in den Proteinen enthaltenen Aminosäuren ist so ausgeprägt, daß man aus der gefundenen Verzögerung der Fermentspaltung auf die optische Reinheit der Präparate schließen kann. — Für eine Bindung des Fermentes auch mit den Spaltprod. spricht auch der Verlauf der Hydrolyse von Glycyl-l-tyrosin durch Hefepreßsaft. Die hemmende Wrkg. der sich bildenden Abbauprod. auf den zeitlichen Ablauf der Hydrolyse war auch hier zu konstatieren, und zwar erfolgte der Abbau oft in Schuben: bald steht er ganz still, dann geht er oft nach Stunden plötzlich weiter. Es spricht vieles dafür, daß das abgespaltene l-Tyrosin übersättigte Lsgg. bildet, und erst, wenn es ausfällt, ist genügendes Ferment zur Weiterführung der Hydrolyse vorhanden. — Die Verss. geben auch eine Erklärung dafür, warum der Eiweißabbau in vitro, wo die Resorption der Abbauprod. wegfällt, so viel langsamer verläuft als im Magendarmkanal. Unzweifelhaft besteht zwischen der *Verdauung* in vitro und im Magendarmkanal in quantitativer Hinsicht ein ganz gewaltiger Unterschied. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 251—79. 15/10. [11/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

Emil Abderhalden und H. Deetjen, *Weitere Studien über den Abbau einiger Polypeptide durch die roten Blutkörperchen und die Blutplättchen des Pferdeblutes.* Bei der von den Vff. gefundenen Tatsache, daß vom Plasma möglichst befreiter Blutkörperchenbrei Polypeptide spaltet (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 334; C. 1907. I. 1552), war es noch nicht entschieden, ob das wirksame Ferment den roten Blutkörperchen zukommt oder aber den wenigen dem Blutkörperchenbrei noch anhaftenden Blutkörperchen und Blutplättchen. Um diese Frage zu entscheiden, stellten Vff. einesteils von weißen Blutkörperchen und Blutplättchen freie rote Blutkörperchen, anderenteils von roten u. weißen Blutkörperchen freie Blutplättchen dar (Methode cf. Original) und konnten zunächst feststellen, daß die roten Blutkörperchen als solche Polypeptide, vor allem Glycyl-l-tyrosin spalten. Plasma und Serum begünstigen die Wrkg. des Ferments, das, wie es scheint, recht empfindlich ist. Von großem Interesse ist es weiterhin, daß den Blutplättchen ebenfalls proteolytische Fermente zukommen, und zwar spalten sie *Glycyl-l-tyrosin* außerordentlich rasch und in sehr großem Umfange. So greifen kleine Mengen davon das Dipeptid viel intensiver und rascher an als viel größere Mengen von roten Blutkörperchen. Durch 0,9%ige NaCl-Lsg. wird das Ferment geschädigt; es ist auch in Abwesenheit von Kalk wirksam. Plasma, auch erhitztes, scheint den Fermentprozeß zu begünstigen. Der Nachweis, daß bestimmte *Zellen peptolytische Fermente enthalten*, ist durch diese Verss. zum ersten Male geführt. — Absolut reine weiße Blutkörperchen konnten Vff. bis jetzt nicht gewinnen. Verss. mit Lymphe und mit Eiter führten noch zu keinem eindeutigen Resultat. — Auch die roten Blutkörperchen von Hund, Kaninchen, Hammel spalten Glycyl-l-tyrosin energisch. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 280—93. 15/10. [11/8.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

RONA.

Emil Abderhalden und Berthold Oppler, *Über das Verhalten einiger Polypeptide gegen Blutplasma und -serum vom Pferde.* Parallel mit den Verss. über die Wrkg. des vom Plasma möglichst befreiten Blutkörperchenbreies auf Polypeptide (s. vorstehendes Ref.) prüften Vff. Plasma, resp. Serum auf ihr Verhalten gegen folgende Polypeptide: Glycylglycin, Glycyl-l-tyrosin, Glycyl-d,l-alanin, d,l-Alanylglycin, Glycyl-d,l-leucin, Diglycylglycin, d,l-Alanylglycylglycin, d,l-Leucylglycylglycin und Triglycylglycin. Hervorzuheben ist, daß *Glycyl-l-tyrosin* vom Plasma, resp. Serum, entgegen dem Verhalten der roten Blutkörperchen und Blutplättchen,

entweder gar nicht oder nur in ganz geringer Menge (in diesem Falle wohl infolge des nicht zu vermeidenden Zerfalls der roten Blutkörperchen u. der Blutplättchen) gespalten wird. Die anderen Dipeptide, mit Ausnahme des d,l-Alanyl-glycins, das sowohl vom Plasma als vom Serum deutlich gespalten wird, verhalten sich wie das Glycyl-l-tyrosin. Eine deutliche, ausgesprochene Hydrolyse war bei der Anwendung von Tri- und Tetrapeptiden nachweisbar: Diglycylglycin, d,l-Alanyl-glycylglycin, Triglycylglycin werden sehr erheblich gespalten. Möglicherweise sind im Plasma, resp. Serum Fermente enthalten, die (wie beim Pankrassaft) nur Polypeptide von bestimmter Struktur angreifen.

Beim *Glycyl-l-tyrosin* ist es Vff. gelungen, das bis jetzt nur im amorphen Zustande bekannte Dipeptid (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2486; C. 1904. II. 424) im kristallisierten Zustande zu erhalten. Das in gewohnter Weise dargestellte Chloracetyl-l-tyrosin wird mit der ca. fünffachen Menge wss. NH_3 4 Tage bei 37° stehen gelassen, die Lsg. unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand in W. gel. und nach Übersättigung mit Baryt wieder zur Trockne verdampft. Nach Entfernung des überschüssigen Baryts mit H_2SO_4 , des Chlors mit Silbersulfat, der H_2SO_4 und des gel. Ag mit Baryt, bezw. HCl wurde die Lsg., zuletzt unter Zusatz von A. unter vermindertem Druck, zur Trockne verdampft. Der Sirup wird in wenig W. gel.; bald tritt Krystallbildung ein. Das aus W. unter Zusatz von A. umkristallisiert gewonnene Glycyl-l-tyrosin war nicht einheitlich: es konnten zwei Körper, die sich durch ihren Krystallwassergehalt unterschieden, isoliert werden. Die eine Form, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$, erhält man beim Lösen des Glycyl-l-tyrosins in sehr wenig W. u. Zufügen von so viel sd. A., bis in der Hitze eine schwarze Trübung bestehen bleibt. — Lanzettförmige, meist zu Gruppen vereinigte Krystalle; u. Mk. flache Blättchen. F. gegen 185° (korr.) unter Aufschäumen; der Schaum erstarrt und zers. sich gegen 295° (korr.). Beim Trocknen im Vakuum verliert es W. Das getrocknete Prod. schm. zwischen 176 und 179° (korr.) unter Aufschäumen. — Eine zweite Form, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, erhält man beim Verdunsten einer verd. wss. Lsg. von Glycyltyrosin oder aus der h. gesättigten wss. Lsg. Derbe, pyramidenförmige Krystalle oder (im 2. Falle) lange Nadeln. Sintert bei 127°, schäumt gegen 129° (korr.), der Schaum wird fest u. zers. sich gegen 295° (korr.). Beim Trocknen bei 105° im Vakuumtrockenapparat verliert es annähernd 2 Mol. W. — Das getrocknete Präparat schäumt gegen 178°, zers. gegen 180°. Aus h. W. durch Abkühlen gewonnenes Prod. zeigt $[\alpha]_D^{20} = +46,5^\circ, +45,8^\circ, +46,9^\circ$. — Das kristallisierte Glycyl-l-tyrosin ist im Gegensatz zum amorphen in W. wl. (in ca. 25 Tln. W.); aus gesättigter Lsg. läßt es sich mit gesättigter Ammoniumsulfatlsg. aussalzen. Sonst sind die Eigenschaften wie beim amorphen; ist durch proteolytische Fermente leicht spaltbar.

Die Entfernung des gebildeten Chlorammoniums ist nicht unbedingt erforderlich; es genügt, möglichst alles freie NH_3 zu entfernen, die wss. Lsg. bis zur beginnenden Trübung mit A. zu versetzen. Ausbeute 75–80% des angewendeten Chloracetyl-l-tyrosins. Statt Silbersulfat ist zur Entfernung des Cl mit Vorteil Silberacetat zu benutzen. Das gel. Ag wird mit Ammoniumchlorid gefällt, das in A. ll. Ammoniumacetat bleibt bei der Fällung mit A. in Lsg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 294–307. 15/10. [11/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

Emil Abderhalden u. Peter Rona, *Das Verhalten von Blutserum und Harn gegen Glycyl-l-tyrosin unter verschiedenen Bedingungen*. Die Unterss. von E. ABDERHALDEN und B. OPPLER haben gezeigt (vergl. vorsteh. Ref.), daß dem Pferdeserum zugesetztes Glycyl-l-tyrosin nicht oder nur in Spuren angegriffen wird. — Vff. untersuchten das Serum des Menschen unter normalen und pathologischen Bedingungen auf das Verhalten gegenüber Glycyl-l-tyrosin. Die am Pferdeblut

gewonnenen Resultate konnten zunächst durchaus bestätigt werden: das Serum zeigte keine, resp. nur sehr geringe Spaltung von Glycyl-l-tyrosin; waren rote Blutkörperchen in gel. Zustände vorhanden, dann ließ sich stets eine intensive Spaltung nachweisen. Die bei verschiedenen Krankheiten angestellten Unterss. führten vorläufig noch zu keinem sicheren Ergebnis. — Beim Harn konnte auch keine spaltende Wrkg. auf Glycyl-l-tyrosin beobachtet werden. Es zeigte sich jedoch, daß kurze Zeit nach der Einführung von Pankreatin per os der Harn Glycyl-l-tyrosin spaltet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 308—14. 15/10. [11/8.] Berlin. Chem. Inst. der Univ. und biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) ROMA.

Emil Abderhalden u. Carl Voegtlin, *Studien über den Abbau des Caseins durch Pankreassaft*. In einer früheren Unters. zeigten E. ABDERHALDEN und B. REINBOLD (Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 284; **46**. 159; C. **1905**. I. 1663; II. 1456), daß bei der Verdauung von Edestin mit aktiviertem Pankreassaft die einzelnen Bausteine verschieden rasch abgespalten werden: Tyrosin, Tryptophan sehr rasch, Glutaminsäure langsam. — Wie Vff. nun zeigen, liegen die Verhältnisse bei der Verdauung von *Casein* mit aktiviertem Pankreassaft (vom Hunde) ebenso; Tyrosin wird rasch und vollständig abgeschieden, die Glutaminsäure ganz allmählich. Ein Unterschied bestand insofern, als beim Casein nach 8—10 Tagen ca. 80%, beim Edestin nach 8 Tagen erst 31%, nach 16 Tagen 60% der gesamten Glutaminsäure frei geworden waren. — In den ersten Tagen der Verdauung steigen die Glutaminsäurewerte rasch, vom 8. bis 10. Tage an nur allmählich, wohl infolge Hemmung der Fermentwrkg. durch die gebildeten Spaltungsprodd. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 315—19. 15/10. [11/8.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) ROMA.

Emil Abderhalden und O. Prym, *Studien über Leberautolyse*. Vff. untersuchten, ob bei der Autolyse ein ähnlicher allmählicher *Abbau des Eiweißes* wie bei der Verdauung mit Pankreassaft (vgl. vorsteh. Ref.) nachzuweisen ist, und ob überhaupt die Aufspaltung der Proteine dabei eine quantitative ist. Zu diesem Zwecke verglichen sie mit der Estermethode die bei der Autolyse von Pferdeleber entstehenden Mengen an Monoaminosäuren nach verschieden langer Dauer der Autolyse miteinander, und ferner mit den aus derselben Leber durch Hydrolyse mit starker HCl abscheidbaren Mengen an Monoaminosäuren. — Vergleicht man den Gang der Autolyse bei den einzelnen Verss., so ergibt sich, daß der Abbau ein ganz allmählicher ist. Es ist beachtenswert, daß die Biuretreakt. auffallend früh sich nicht mehr nachweisen ließ, obwohl noch die Hauptmasse der Spaltprodd. unzweifelhaft aus komplizierten Prodd. besteht. Selbst nach 50 Tagen der Autolyse ist ein nicht unbeträchtlicher Teil der Abbauprodd. in komplizierten Bindungen vorhanden. Ein direkter Vergleich der bei der Autolyse gefundenen Werte mit den bei der Säurehydrolyse isolierten ist aus verschiedenen Gründen nicht statthaft (vgl. Original). Die Unterss. werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 320—25. 15/10. [11/8.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) ROMA.

Emil Abderhalden O. Prym und E. S. London, *Über die Resorptionsverhältnisse von in den Magendarmkanal eingeführten Monoaminosäuren*. In früheren Unterss. (vergl. Ztschr. physiol. Ch. **48**. 549; **51**. 384; **53**. 148; C. **1906**. II. 1277; **1907**. II. 1541) an Magen- und Darmfistelhunden ist nachgewiesen worden, daß im Magen selbst ein Abbau der Proteine zu den Aminosäuren nicht stattfindet. Um festzustellen, ob nicht der Nachweis der eventuell im Magen gebildeten Aminosäuren durch ihre rasche Resorption daselbst vereitelt wird, führten Vff. mehreren Fistelhunden einige Monoaminosäuren, u. zwar Glykokoll, d-Alanin und d-l-Leucin ein, fingen in bestimmten Zeiten aus verschiedenen Fisteln des Magendarmtraktes

den Chymus auf und bestimmten die noch vorhandenen Mengen der zugeführten Aminosäuren. Die Unters. zeigt, daß im Magen auch noch nach längerer Zeit per os zugeführte Aminosäuren nachzuweisen sind. Diese verlassen den Magen zum weit-aus größten Teil — vielleicht vollständig durch den Pylorus. — Im Duodenum setzt bereits eine bedeutende Resorption ein. In die tieferen Darmabschnitte scheinen die verabreichten Aminosäuren gar nicht mehr gelangt zu sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 326—33. 15/10. [11/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ. u. St. Petersburg. Path. Lab. d. K. Inst. f. exper. Medizin.)

RONA.

Emil Abderhalden, E. S. London und Carl Voegtlin, *Abbau des Diglycylglycins und der Biuretbase im Magendarmkanal des Hundes*. Vff. suchten unter natürlichen Verhältnissen festzustellen, wie die Spaltung von solchen Polypeptiden in den einzelnen Darmabschnitten verläuft, die von reinem, aus einer Pankreasfistel gewonnenem Pankreassaft nicht oder nur sehr langsam hydrolysiert werden, um so einen Einblick in die Bedeutung und den Umfang der Erepsinverdauung in den einzelnen Darmabschnitten zu gewinnen. In dieser Richtung wurde zunächst Triglycin und die Biuretbase (Triglycylglycinester) an Fistelhunden mit Fleisch verabreicht u. der Chymus wurde an verschiedenen Fisteln des Magendarmkanals aufgefangen. Aus den Unters. geht hervor, daß aller Wahrscheinlichkeit nach Diglycylglycin und Triglycylglycinäthylester im Magen nicht oder nur in geringem Umfange angegriffen werden u. lange Zeit nachweisbar sind, während im Darm der Abbau rasch einsetzt u. mit ihm offenbar auch die Resorption. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 334—39. 15/10. [11/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ. St. Petersburg. Path. Lab. des Kais. Inst. f. exper. Med.)

RONA.

E. S. London und W. W. Polowzowa, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper*. 12. Mitteilung. *Zur Frage über den Einfluß der Nahrungsmenge auf die Magenverdauung*. Aus den mitgeteilten Verss. lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Mit der Vergrößerung der Eiweißnahrungsmenge vermehren sich progressiv die im Magen in dem gegebenen Moment verweilenden N-Quantitäten sowohl in ihren absoluten Werten wie auch in % des eingeführten N. — Die aus dem Magen entweichenden absoluten N-Mengen wachsen im gegebenen Fall bis zu einem Maximum an (bei 600 g), verbleiben auf dieser Höhe bei 800 g und 1000 g und vermindern sich wieder mit der weiteren Vermehrung der Nahrungsquantität; die %-Zahlen zeigen dagegen stetige Verminderung. — Maximale Nahrungsmengen verlangsamen sowohl die motorische, wie auch die Verdauungstätigkeit des Magens. — Es läßt sich auch in vivo am Magenfistelhund nachweisen, daß bei nicht zu geringer Speiseaufnahme der Verdauungsprozeß an der Peripherie des Mageninhaltes stattfindet, wo derselbe in Berührung mit der Magenschleimhaut kommt, während die zentralen Teile desselben längere Zeit jeder Verdauung, sogar Erwärmung, entgehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 240—45. 15/10. [10/8.]

RONA.

M. H. Nemser, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Organismus*. 14. Mitteilung. *Über das Verhalten des Äthylalkohols im Verdauungstraktus*. Die an verschiedenen Fistelhunden angestellten Verss. führten zu folgendem Resultat. Die Resorption des eingeführten A. verbreitet sich, wenn auch nicht gleichmäßig, sehr schnell über den ganzen Magendarmkanal. Im Hunde werden bei Einführung von gewöhnlichem Weingeist nur minimale Mengen A. resorbiert. Die Resorption im Magen beträgt im Mittel 20,8%, obgleich die Hauptmasse des A. im Magen nicht lange verweilt. Auf das Duodenum entfällt 8,7%, auf das Jejunum 52,7%, auf das Ileum 17,8% des resorbierten A. — Wird in einem bestimmten Abschnitt des Verdauungstraktus die doppelte Quantität A. eingeführt, so gelangt auch eine

doppelt so große Quantität zur Resorption. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 356—64. 15/10. [20/8.] St. Petersburg. Patholog. Lab. des K. Inst. für exper. Medizin und Peter-Paul-Spital.)
RONA.

E. S. London und W. W. Polowzowa, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper*. 15. Mitteilung. *Zur Frage über das Verhalten des Fleisches im Magen*. Die Verss. führen zu dem Ergebnis, daß unter normalen Verhältnissen auch Fleisch, ebenso wie Eiereiweiß (E. S. LONDON und A. TH. SULIMA, Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 209; C. 1905. II. 1639) u. Brot (E. S. LONDON u. W. W. POLOWZOWA, Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 328; C. 1907. I. 127) den Hundemagen verläßt, ohne irgend eine bemerkbare Resorption von Stickstoffsubstanz zu erleiden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 403—10. 15/10. [8/9.] St. Petersburg. Pathol. Lab. d. K. Inst. f. exper. Mediz.)
RONA.

S. Levites, *Über die Verdauung der Fette im tierischen Organismus*. 2. Teil. Frühere Verss. des Vfs. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 273; C. 1906. II. 1855) führten zu dem Schluß, daß das Neutralfett nur in Form der freigewordenen Fettsäuren oder in Gestalt ihrer l. Salze resorbiert werden kann. Um zu entscheiden, ob alles Fett in ersterer Form oder als Seifen resorbiert wird, hat Vf. die Verdauung der wichtigeren Fettsäuren — Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure — im Vergleich zu ihren Natronsalzen und gelegentlich auch die des Glycerins untersucht. Die an einem Jejunioileumfistelhund (mit einer Fistel 1 m weit vom Cöcum) angestellten Verss. zeigten, daß von der Ölsäure viermal (83,15%) mehr resorbiert war als von der Stearinsäure (19,15%); die Palmitinsäure nahm eine Mittelstellung ein (63,0%). Von den entsprechenden Natronsalzen war stets mehr resorbiert: vom stearinsäuren Na 53,47%, vom palmitinsäuren Na 67,28%, vom ölsäuren Na 90,60%. — Bei einem Ileocöcalfistelhund (Fistel 1—1,5 cm vor dem Cöcum) waren resorbiert im Mittel von der Stearinsäure 35,06%, von der Palmitinsäure 78,3%, von der Ölsäure 98,2%. — Die Resorption der entsprechenden Natronsalze verläuft parallel. Vom ölsäuren Na war schon alles resorbiert, vom palmitinsäuren Na 89,66%, vom stearinsäuren Na 86,65%. — Bezüglich des Glycerins muß man nach den Verss. annehmen, daß alles Glycerin schon vor dem Ileum resorbiert war. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 349—55. 15/10. [19/8.] St. Petersburg. Pathol. Lab. am Kais. Inst. für exper. Medizin.)
RONA.

Emil Abderhalden u. Martin Kempe, *Vergleichende Untersuchung über den Gehalt von befruchteten Hühnereiern in verschiedenen Entwicklungsperioden an Tyrosin, Glykokoll und an Glutaminsäure*. Um die Frage zu prüfen, ob eine Neubildung von Aminosäuren, bezw. eine Umwandlung der einen Aminosäure in eine andere im Organismus stattfindet, untersuchten Vf. befruchtete Hühnereier vor ihrer Bebrütung auf ihren Gesamtgehalt an Tyrosin, Glykokoll und an Glutaminsäure; dann bestimmten sie dieselben Aminosäuren am 10. Tage der Bebrütung und endlich am Tage des Ausschlüpfens der Hühnchen. Erhalten wurden (auf 100 g Eiweiß berechnet) bei den befruchteten, unbebrüteten Eiern: 1,82 g Tyrosin, 12,8 g Glutaminsäure und 1,2 g Glykokoll; am 10. Tage der Bebrütung 2,11 g Tyrosin, 13,5 g Glutaminsäure und 1,15 g Glykokoll; am Tage des Ausschlüpfens 2,25 g Tyrosin, 12,52 g Glutaminsäure u. 1,35 g Glykokoll. Man kann demnach für die Glutaminsäure u. das Glykokoll Änderungen in den Mengen während der Entw. des Hühnerembryos nicht erkennen; aus dem etwas höheren Tyrosingehalt beim ausgebrüteten Hühnchen sind vorläufig keine sicheren Schlüsse zu ziehen. Es scheint, als ob bei der Entw. eine Neubildung, bezw. eine Umwandlung von Aminosäuren nicht statt-

findet. Die Unterss. in dieser Richtung werden fortgesetzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 398—402. 15/10. [26/8.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) ROMA.

T. Kikkōji, *Über die Bildung von Rechtsmilchsäure bei der Autolyse der tierischen Organe*. 2. Mitteilung (vgl. MOCHIZUKI u. ARIMA, Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 108; C. 1906. II. 1443). Die Verss. zeigen, daß bei der Autolyse der Rindermilch eine reichliche Produktion der Milchsäure, und zwar Rechtsmilchsäure, aus unbekanntem Quellen stattfindet, und daß die entstandene Milchsäure durch länger-dauernde Digestion mehr oder weniger zerstört wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 415—18. 15/10. [11/9.] Kyoto. Med.-chem. Inst. d. Univ.) ROMA.

G. Fromholdt, *Über das Verhalten des Urobilins im Kaninchenorganismus*. Nach den Unterss. des Vfs. erwies sich der Harn sowohl als der Faeces von Kaninchen stets urobilinfrei. Auch bei Darreichung von Urobilin per os konnte Urobilin bei Kaninchen nicht nachgewiesen werden, wohl aber nach subkutaner Einführung u. ein noch größerer Teil wird ausgeschieden, wenn es in die Ohrvene eingespritzt wird. Während, wie es Vf. bestätigen konnte, bei der Sterilisation von urobilinhaltigem Harn das Urobilin verschwindet (E. SALKOWSKI, VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 109. 358), änderten reine Legg. von Urobilin ihre Beschaffenheit nach 2-stdg. Erhitzen im strömenden Dampf nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 340—48. 15/10. [13/8.] Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.) ROMA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. G. A. Ten Siethoff, *Forderungen, denen die Milch genügen muß, die zur Kindernahrung bestimmt ist*. Aus praktischen Gründen kommt nur Kuhmilch für die Bereitung von Kindernahrung in Betracht. Die Forderungen, die man dann an diese stellen muß, können in bezug auf Reinheit u. Bakteriengehalt nicht streng genug sein. Die Kühe und das Personal müssen vollkommen gesund sein. Milch von Kühen, die eine dünne Entleerung haben, darf nicht gebraucht werden. Die gereinigten Kühe werden in dem vom Stalle völlig getrennten, mit Formalin desinfizierten Melkraume gemolken. Der Melker hat seine gereinigten Hände u. Arme mit Formalinlg. zu desinfizieren und mit Borwasser nachzuwaschen. Die Milch wird in geschlossenen, mit Wattefilter versehenen und vorher sterilisierten Eimern aufgefangen und in den Kühlkeller gesetzt ($\pm 2^{\circ}$).

Das Surrogat für die Muttermilch muß folgenden Anforderungen genügen: 1. Es muß die verschiedenen Nährstoffe in demselben Verhältnis wie Muttermilch enthalten; 2. die Eigenschaften dieser Bestandteile müssen dieselben sein wie die von Frauenmilch; 3. es darf keine Bestandteile enthalten, die in guter Frauenmilch nicht vorhanden sind. Um das feinflockige Gerinnen des Caseins durch den Magensaft zu erreichen, muß man den Albumingehalt und die Zus. der Salze der Kindernahrung der Frauenmilch anpassen. Die Umsetzung des Milcheiweißes in Peptone ist unzweckmäßig. Der Fettgehalt muß mit dem der Frauenmilch übereinstimmen. Die Ernährung mit roher Milch, die soviel als möglich mit der Muttermilch in Übereinstimmung zu bringen ist, ist die am meisten gewünschte, will man dieselbe länger aufbewahren, so pasteurisiert man sie bei 60° . Doch ist dies nur zulässig bei aseptisch gemolkener, nicht verunreinigter, aus einem Modellstall stammender Milch. Sterilisierte Milch ist nur als zeitliche Nahrung geeignet. (Milch-Ztg. 36. 496—97. 19/10. Scheveningen. Bericht vor. d. 3. Allg. Milchwirtschaftskongr.)

HEIDUSCHKA.

P. Weijer, *Über Milch von Kühen mit Maul- und Klauenseuche*. In Zeiten

von Maul- und Klauenseuche muß ein gegen sonst erhöhter Fettgehalt und erhöhte Katalase der Milch den Verdacht erwecken, daß unter den Kühen, welche die Milch geliefert haben, die Krankheit ausgebrochen ist. Vf. belegt diese Anschauung durch eine ganze Anzahl von Versuchsergebnissen. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 1261—64. 19/10. [25/9.] Gonda.)

LEIMBACH.

Heinrich Fincke, *Über den Samen von Parkia africana R. Br. und den daraus hergestellten Daua-Daua-Käse*. Die aus Togo stammenden Samen, die geröstet als „Sudankaffee“ bekannt sind, enthielten etwa 16% Fett und 29% Rohprotein, die Samenkerne entsprechend etwa 22% und 42%. Die Unters. des Fettes ergab folgende Konstanten: Refraktometerzahl bei 40° 58,8, Säuregrad 2,5, VZ. 184,5, Jodzähl nach WIJS 91,6, REICHERDT-MEISSLSche Zahl 0,6, HEHNERsche Zahl 95,5. Es ist ein schwach trocknendes Fett von weicher Konsistenz. Der sehr haltbare Käse, der aus den gekochten Samenkerneln durch Würzen, Einstampfen u. Trocknen der geformten M. an der Sonne bereitet wird, enthielt 17,45% W., u., auf Trocken-substanz bezogen, etwa 43% Fett u. 42% Rohprotein. Die Konstanten des Fettes waren: Refraktometerzahl bei 40° 56,5, Säuregrad 31,7, VZ. 187,2, Jodzähl 88,9, REICHERT-MEISSLSche Zahl 33, HEHNERsche Zahl 93,5. Die wesentliche Erhöhung des Fettgehaltes dürfte auf den Zerfall der Proteinstoffe, sowie der N-freien Extraktstoffe und endlich auf das wiederholte Kochen der Samenkerne bei der Käseherst., wobei alle l. N-Verbb. in Lsg. gehen, zurückzuführen sein. Auffällig ist ferner die starke Zers. der Proteinstoffe; während die Samenkerne bei 7,07% (in der wasserfreien Substanz) Gesamt-N 6,28% Reinprotein-N und nur 1,04% l. N enthielten, betrug beim Käse der Reinprotein-N nur 2,93% und der l. N dagegen 5,49%, bei 7,13% Gesamt-N. Diese l. N-Verbb. des Käses müssen den unl. N-Verbb. der Samenkerne entstammen, da deren l. N-Verbb. durch das Kochen bei der Käseherst. entfernt wurden. Auf die Ergebnisse der Unters. der Samen u. Mk. sei verwiesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel 14. 511—20. 15/10. Münster i. W.)

RÜHLE.

Agrikulturchemie.

A. Devarda, *Die Demonstrationsdüngungsversuche des Jahres 1906 in der Provinz Görz-Gradisca*. Im Jahre 1906 wurden durch Vf. bei 204 Versuchsanstellern Wiesendüngungsverss. ausgeführt, zum Teil im Alpen-, Voralpengebiet und in der Ebene. Auch auf Kleeschläge erstreckten sich die Verss. Gedüngt wurde mit 40%ig. Kaliumsalz u. 14%ig. Superphosphat. Leider litten die Verss. stark unter der Trockenheit, doch ließ sich überall eine Steigerung der Erträge feststellen. Die Ausnutzung der zugeführten Nährstoffe war sehr verschieden. Die Phosphorsäureaufnahme betrug im Alpen-, Voralpen- und Hügellgebiete bei der Gesamternte 14,1% und stieg in der Ebene auf 26,5%. Die Kaliausnutzung betrug im Gebirge zwischen 51,2 und 59,9%, in der Ebene dagegen 92,4%. Bei Kleekulturen betrug die P₂O₅-Aufnahme 30,2—35,2%, die K₂O-Aufnahme über 80,6%. Die Verss. beweisen deutlich die Rentabilität der Kunstdünger bei Futterbau. Ausführliche Tabellen sind der Arbeit beigegeben. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 10. 725—49. Oktober. Görz. K. K. Landw. Vers.-Stat.)

BRAHM.

K. Andriik, J. Urban und V. Staněk, *Nährstoffverbrauch der Samenrüben, Mutterrüben und Stecklinge. III. Bericht*. Im Anschluß an frühere Unterss. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 31. 339; C. 1907. I. 1451) berichten Vf. genauer über diese Verss. und über Verss. mit Mutterrüben geringerer Qualität. In ausführlichen Tabellen finden sich die Zus. der Wurzeln, Blätter und Knäuel, Stengel und Samen,

in verschiedenen Zeitintervallen bestimmt, ebenso die Zus. der Reinasche dieser Pflanzenteile. Man ersieht daraus, daß das Wurzelgewicht allmählich steigt, während das Gewicht der Trockensubstanz und der Saccharose sinkt. Die Menge der reduzierenden Substanzen ist wenig geändert. Die Menge der Pentosane war die gleiche, die Eiweißstoffe nahmen anfangs ab, stiegen dann auf 0,5—0,61%, ohne die ursprüngliche Höhe von 0,73% wieder zu erreichen. Von den Bestandteilen der Reinasche variierten insbesondere die Alkalien. So stieg die Kalimenge von 0,189% auf 0,436%, Na von 0,046% auf 0,440% des Wurzelgewichtes im frischen Zustand. Sehr auffallend verhielt sich der Cl-Gehalt. Die ursprüngliche Menge 0,005% stieg sofort auf 0,04%, dann auf 0,105%; am Ende der Vegetation betrug der Cl-Gehalt 0,091%. Im Blattwerk und den Knäueln nahm die Trockensubstanz zu, ferner die Pentosane und Eiweißstoffe. Auch bei der Reinasche zeigt sich bei diesen Pflanzenteilen eine Steigerung. Im Verlaufe des Wachstums der Samenrübe können ziemlich beträchtliche Veränderungen in der Entw. der einzelnen Organe beobachtet werden, die enge mit dem Nährstoffverbrauch zu Vegetationszwecken zusammenhängen. In einer ausführlichen Tabelle finden sich die Veränderungen niedergelegt, indem die absoluten Mengen für eine Rübenpflanze in Betracht gezogen sind. Bei dem Vers. mit Samenrüben geringer Qualität ergab sich, daß die Abnahme des Zuckers, Kalis, der Phosphorsäure und des N in der ersten Vegetationsperiode eine Folge des Nährstoffverbrauches für die B. der oberirdischen Organe ist, soweit die dem Boden entnommenen nicht hinreichen. Ausführliche Tabellen und graphische Darstellungen erläutern die Veränderungen in der Trockensubstanz- und Nährstoffmenge. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 1—17. Oktober. Prag. Vers.-Stat. für Zuckerindustrie.)

BRAHM.

K. Andrlík, J. Urban u. V. Staněk, *Versuche mit verschiedenen Rübensamen-sorten unter besonderer Berücksichtigung der erzielten Fechsung und des Nährstoffverbrauches.* Vff. stellten eingehende Verss. an, um die Frage aufzuklären, ob die *Beschaffenheit des Samens die Qualität der erzielten Rübe stark beeinflusste.* Die Verss. wurden mit 17 Samensorten gemacht, gedüngt wurde mit Superphosphat und Chilesalpeter. Blattwerk und Wurzeln wurden getrennt analysiert. Die Resultate finden sich in sehr ausgedehnten Tabellen niedergelegt, aus denen hervorgeht, daß verschiedene Rübensamen sich nicht für jeden Boden eignen, und daß bei deren Verwendung bedeutende Unterschiede in der Fechsung von Wurzel und Blattwerk als auch in der Qualität der Rübe zutage treten. Die Zus. der Wurzel kann bei Anwendung einer bestimmten Samensorte in einem gegebenen Boden, auch wenn dieser mit Nährstoffen hinlänglich versorgt und die Witterung eine günstige ist, Rüben liefern, die zur Verarbeitung auf Zucker weniger geeignet sind. Wenn sich eine Rübensamensorte irgendwo, bei sonst günstigen Nährstoff- und Witterungsverhältnissen nicht bewährt, kann doch nicht behauptet werden, daß sie überhaupt schlecht ist, sondern, daß sie sich bloß nicht für den betreffenden Boden eignet. Die Höhe der Fechsung hängt nicht nur von der Beschaffenheit des Rübensamens, von der Menge der Nährstoffe u. der Witterung, sondern auch von der Beschaffenheit des Bodens ab. Vff. halten solche vergleichende Verss. für technische Zwecke unter Anwendung verschiedener Samensorten für einen wichtigen Anhaltspunkt bei der Wahl von Samen u. raten zu deren Ausführung seitens der Zuckerindustriellen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 24—31. Oktober.)

BRAHM.

Analytische Chemie.

Mansier, *Über Festhalten von chemischen Substanzen durch Filtrierpapier*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen LABATS, welcher (Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux) die früher (Journ. Pharm. et Chim. [6] 16. 60 und 116; C. 1902. II. 768 und 769) von ihm mitgeteilten Verss. nachgeprüft und erhebliche Abweichungen gefunden hatte; die letzteren führt er auf das nicht immer gleiche Material, Filtrierpapier usw., zurück. Zu den Verss. müssen sehr verd. Lsgg. und erhebliche Mengen Filtrierpapier angewendet werden. Läßt man derartige Sublimatlg. in „Chardinpapier“ aufsteigen u. schneidet nach einiger Zeit den unteren in die Fl. tauchenden Teil ab, so findet man nach dem Trocknen in den obersten noch feucht gewesenen Teilen kein Sublimat. Umgekehrt nimmt eine größere Menge Filtrierpapier aus verd. Sublimatlgg. alles Sublimat auf. Ebenso verhält sich Morphinchlorhydrat. Die Art der Aufnahme ist eine physikalische, ähnlich wie bei Farbstoffen. Auch die Größe der Poren u. die Feinheit der Papiermasse übt einen wesentlichen Einfluß aus. Mit Hilfe dieser Methoden lassen sich äußerst kleine Mengen *Alkaloide* usw. nachweisen, und Vf. hofft, dies später noch ausführlicher beschreiben zu können. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 397—400. Gannat.)

DITTRICH.

Albert Garcia, *Studien über einige neue Ureometer*. Die von POZZI-ESCOT (S. 632) angegebene Abänderung seines Ureometers hält Vf. nicht für glücklich u. weist auf die Vorzüge hin, welche das seinige bietet. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 390—93. Lima.)

DITTRICH.

N. Schoorl, *Beiträge zu der mikrochemischen Analyse*. In Fortsetzung seiner früheren Arbeit (S. 1267) behandelt Vf. für die Gruppe der *basischen Sulfide* (Hg, Pb, Bi, Cu, Cd) die Einzelrkk., die Vorprüfung eines Gemenges und die allgemein anwendbaren Trennungsmethoden auf mikrochemischem Wege, und teilt mit, wie man auch Spuren von Pb, Bi, Cu und Cd ermittelt. Außerdem gibt er an, wie man die in HNO_3 unl. Anteile der basischen Sulfide zu behandeln hat. (Chemisch Weekblad 4. 683—706. 19/10. [Juli—Sept.] Amsterdam. Chem. Lab. der Univ.)

LEIMBACH.

Antoine de Saporta, *Einfache und schnelle Bestimmung des Kupfers mittels eines gasanalytischen Verfahrens*. 2 g reines, krystallisiertes Kupfersulfat entwickeln mit Natronlauge u. Hydrazinsulfat 44,8 ccm Stickstoff (bei Normalbedingungen gemessen). Der Vf. beschreibt die Analyse unter Verwendung eines Calcimeters nach TRUBERT u. nach BERNARD. Man eicht mit reinem Kupfervitriol oder metallischem Kupfer. Um die Umrechnungen zu erleichtern, gibt der Vf. eine einfache Rechenmaschine an. Bezüglich aller Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 338—42. 20/10.) W. A. ROTH-Greifswald.

Gino Gallo, *Volumetrische Bestimmung des Titans*. (Gaz. chim. ital. 37. II. 233—40. — C. 1907. I. 1600.)

ROTH-Cöthen.

P. Leidler, *Eine neue quantitative Goldbestimmung mittels Zuckers oder Traubenzuckers*. Vf. versetzte 5 ccm einer Goldchloridlsg. (AuCl_3 1:100) mit 10 ccm einer Zuckerlsg. (1:1) u. 10 ccm W. u. erhitze auf dem Wasserbade. Nach ca. 10 Min. schied sich metallisches Gold ab. Nach einiger Zeit wurden nochmals 20 ccm W. zugefügt u. 20 Min. erwärmt unter häufigem Umschwenken zur Förderung des Zusammenballens. Die Fällung (mit h. W., dann mit A. und Ä. gewaschen und bei

140° getrocknet) war quantitativ bei AuCl_3 , Goldchlorwasserstoffsäure, $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dagegen nicht bei Natriumgoldchlorid, $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Traubenzucker läßt sich ebenfalls verwenden, dagegen nicht Milchsucker (das Gold geht durch das Filter). — Silbersalze gaben nach diesen Verf. kolloidale Lsgg. Bei Platinlsgg. trat keine Reduktion ein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 103. Okt.)
GROSCHUFF.

A. Kiesel, *Versuche mit dem Staněkschen Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Cholins*. Nach den Unterss. des Vf. gibt die Methode von STANĚK (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 83; C. 1906. II. 631) auf reines Cholin angewendet, recht gute Resultate. Bei Verss. mit verschiedenen anderen Basen zeigte es sich, daß einige dieser Basen (wie Phenyläthylamin, Lupanin, Muscarin, verschiedene Alkaloide, Stachydrin, Trimethylamin, die in der Histidinfraktion dem Histidin beigemengten Körper, sich gegenüber dem Reagens dem Cholinchlorid ähnlich verhalten, was eine neue Trennung bei ihrer gleichzeitigen Ggw. in den Extrakten erforderlich macht. Infolgedessen verliert das Verf. von STANĚK bei Anwendung auf Pflanzenextrakte bedeutend an Wert. Diese Methode kann dem früheren Verf. der kombinierten Fällung mit Phosphorwolframsäure und Quecksilberchlorid nach E. SCHULZE vielleicht nur dann gleichgestellt werden, wenn man sie mit der Fällung mit Quecksilberchlorid kombiniert, wobei sie jedoch an Einfachheit verliert. Außerdem ist das Zerlegen des Perjodidniederschlags durch Kupfer und Kupferchlorid umständlich u. zeitraubend, auch ist das Extraktionsverf. des pflanzlichen Materials mit 95% A. unsicher. (Näheres cf. Original.) — Was die vom Vf. mit Samen u. Keimpflanzen ausgeführten Verss. betrifft, so kann man aus dem Vergleich der aus den Samen und Keimpflanzen erhaltenen, auf gleiche Anzahl Objekte berechneten Cholinmengen auf einen Zuwachs des Cholins, also auf einen Lecithinzerfall, während der Keimungsperiode schließen. Ein gleicher Zuwachs, resp. Zerfall, erwies sich auch bei dem Autodigestionsvers. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 215—39. 15/10. [9/8.] Zürich. Agr.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) RONA.

A. Kickton und B. Murdfield, *Über den praktischen Wert der Glykogenbestimmung zum Nachweis von Pferdefleisch*. Zur Best. des Glykogens diente das von POLENSKE (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 24. 576; C. 1906. II. 1360. Vgl. auch Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 355) abgeänderte MAYRHOFERSche Verf. Es wurde zunächst der Glykogengehalt in frischem Pferde- und Rindfleisch bestimmt, ein Teil des Fleisches hiernach mit 10% NaCl eingesalzen u. bei 10—12° in einem Steintopf aufbewahrt, und der andere Teil freihängend in einem luftigen Raum der Winterkälte ausgesetzt. Sowohl im gesalzenen wie im ungesalzenen Fleische wurde weiterhin von Zeit zu Zeit der Glykogengehalt bestimmt. Für die verschiedenen Versuchsreihen diente Fleisch von verschiedenen Körperteilen, dagegen für die einzelne Versuchsreihe Fleisch von demselben Körperteile desselben Schlachttieres. Auch in pferdefleischhaltigen und -freien Würsten, sowie in gebratenem Pferdefleisch wurde der Glykogengehalt festgestellt, im letzteren Falle gleichzeitig mit der Bestimmung desselben im gleichen Stücke rohen u. ungesalzenen Fleisches. Die Verss. bezweckten eine Nachprüfung der sich vielfach widersprechenden Angaben über den Gehalt gesalzenen Pferdefleisches und sonstiger Pferdefleischdauerwaren an Glykogen und sollten Aufschluß darüber geben, ob und wie weit ein Rückgang des Glykogengehaltes im Pferdefleisch beim Braten, sowie beim Aufbewahren im gesalzenen u. ungesalzenen Zustande stattfindet, u. ob ein etwaiges Unterschieben von Pferdefleisch an Stelle von Rindfleisch durch die Best. des Glykogengehaltes des fraglichen Fleisches nachzuweisen ist.

Was den Gehalt an Glykogen in frischem Fleische angeht, so fanden Vf. für Pferdefleisch 1,69% (gebraten 1,40%), 3,28% u. 5,35% (gebraten 5,46% und

nach 6tägigem Aufbewahren des gebratenen Fleisches bei 14—15°: 4,51%, ferner für Rindfleisch 0,81% u. 0,37%. In Würsten wurden gefunden 0,35, 0,55 u. 0,34% (pferdefleischhaltig), sowie 0,28 u. 0,19% (pferdefleischfrei.) Die % beziehen sich auf fett- und NaCl-freie Trockensubstanz, die in jedem Falle nach der Vorschrift unter D Anlage d, erster Abschnitt Ic. der Ausführungsbest. vom 30/5. 1902 zum Fleischbeschaugesetz vom 3/6. 1900 ermittelt wurde. Die Verss. ergaben weiter, daß sowohl in ungesalzenem, wie auch in gesalzenem Rindfleische auch nach längerer Aufbewahrung noch deutliche, wenn auch gegenüber Pferdefleisch bedeutend geringere Mengen Glykogen vorhanden sind, und daß der Rückgang des ursprünglichen Gehaltes daran schneller als beim Pferdefleisch zu erfolgen scheint. Ein geringer Gehalt an Glykogen in gelagertem Fleische läßt daher nicht auf das Vorliegen von Pferdefleisch schließen. Der Glykogengehalt frischen ungesalzeneu Pferdefleisches ist während der üblichen Aufbewahrungszeit einem wesentlichen Rückgange nicht unterworfen, dasselbe gilt auch für noch nicht lange in gesalzenem Zustande aufbewahrtes Pferdefleisch. In diesen Fällen ist demnach aus der Höhe des Glykogengehaltes wohl ein Schluß auf das Vorliegen von Pferdefleisch gestattet. In gesalzenem, mehrere Wochen altem Pferdefleische hat dagegen eine so bedeutende Abnahme des Glykogengehaltes stattgefunden, daß hier der chemische Nachweis durch Best. des Glykogens versagt, und die Entscheidung, ob Pferdefleisch vorliegt oder nicht, durch ein biologisches Verf. herbeizuführen ist. Die Verss. an Würsten, auch in altgelagerten, zeigen, daß ein geringer Glykogengehalt nicht das Vorhandensein von Pferdefleisch erweist; dagegen dürfte bei aus frischem Fleische hergestelltem Braten, selbst nach längerem Aufbewahren desselben, die Glykogenbest. entscheidend sein. Hinsichtlich der bereits oben angezogenen älteren Angaben über den Glykogengehalt in Fleisch und seine Beständigkeit beim Lagern vergl. NIEBEL (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene 1. 185 u. 210. [1891]), TROTTER, BUJARD (in OSTERTAG, Handbuch der Fleischschau 1902. 235), LEBBIN (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene 11. 182), sowie HEFELMANN u. MAUZ (Ztschr. f. öffentl. Ch. 12. 61; C. 1906. I. 1292) und MARTIN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11. 249; C. 1906. I. 1291).

Bei der Nachprüfung des Verf. zur *Trennung von Glykogen und Stärke* nach BAUR u. POLENSKE (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 24. 576; C. 1906. II. 1360. Vgl. auch Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 355) haben die Vff. erheblich größere Mengen von Stärke als von Glykogen genommen, um die Verhältnisse den bei Unters. stärkehaltiger Würste obwaltenden anzupassen. Die erhaltenen Ergebnisse sind annähernd genau; doch bemerken Vff., daß bei einem Stärkegehalte von mehreren Prozenten der zu untersuchenden Fleischwaren wegen des schlechten Filtrierens konz. Stärkelsgg. nur geringe Mengen Fleisch zur Verwendung kommen dürfen, und daß sich somit, zumal bei glykogenärmerem Fleische, etwaige Fehler bei der Best. bei der Berechnung des Glykogens sehr bemerkbar machen müssen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 501—11. 15/10. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

P. N. Van Eck, *Die Reaktion von Sesamöl mit Furol*. Außer Furol gibt auch Heliotropin und Vanillin die bekannte Rotfärbung mit Sesamöl. Aber nicht nur Sesamöl, sondern auch Kaffeebohnenöl reagiert mit Furol, doch nur undeutlich mit Heliotropin u. Vanillin in der angegebenen Weise, und wenn auch schwächer, außerdem noch das Öl von Anona squamosa, das Samenöl von Thea assamica, Helianthus annuus und einige andere. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 1282—85. 26/10. [Okt.] Utrecht.) LEIMBACH.

A. Heiduschka u. G. Quincke, *Quantitative Bestimmung der hauptsächlichsten*

im Wein vorkommenden Säuren neben Alkohol und Glycerin. Vf. haben folgende Stoffe: Äthylalkohol, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure, die sich mit Glycerin zusammen in wss. Lsg. befanden, auf nachstehende Weise quantitativ bestimmt: 50 ccm der Fl. werden mit Barytwasser neutralisiert u. auf 15 ccm eingedampft, die Lsg. muß dabei neutral bleiben, sodann so viel A. zugesetzt, daß ein 80%ig. (Vol.) A. entsteht. Der entstandene Nd. wird abfiltriert u. mit 80%ig. A. ausgewaschen, das Filtrat (enthält die l. Ba-Salze der Essigsäure und Milchsäure und das Glycerin) durch Eindampfen vom A. befreit und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Ein aliquoter Teil hiervon wird der Vakuumdest. unterworfen, um das Glycerin nach dem PARTHEILSchen Verf. (SCHMIDT, Pharm. Chem. II. 1901. 232) zu trennen. Vom Destillat wie von der Ausgangsflüssigkeit wird nun der Oxydationswert mittels $K_2Cr_2O_7$ auf folgende Weise ermittelt: 5 ccm werden mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $K_2Cr_2O_7$ und 50 ccm H_2SO_4 (20%) 1 Stde. in einer Bierflasche im Wasserbade erhitzt u. nach dem Abkühlen der Überschuß von $K_2Cr_2O_7$ mit $\frac{1}{10}$ -n. $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert, $K_2Cr_2O_7$ muß im Überschuß angewendet werden. Aus der Differenz der Oxydationswerte der Ausgangsflüssigkeit und des Destillates, auf die gleiche Menge der Ausgangsflüssigkeit bezogen, resultiert der Oxydationswert, der zur Berechnung der Milchsäure dient.

Der Nd. (die in 80%ig. A. unl. Ba-Salze der Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure) wird mit dem Filter mit 20 ccm angesäuertem (H_2SO_4) W. verrieben, mit A. auf 100 ccm verd., davon 80 ccm abfiltriert, mit 0,5 ccm einer 20%ig. Kaliumacetat-lsg., 15 g KCl und 2 ccm Eg. versetzt und nach 12-stdg. Stehen der Weinstein abfiltriert u. titriert. Zu dem auf dem Wasserbade eingedampften Filtrate fügt man 50 ccm verd. H_2SO_4 u. titriert h. mit $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$. Die Äpfelsäure wird dabei zu CO_2 oxydiert. Die nach der Oxydation bleibende Fl. wird mit Quarzsand eingedampft u. der Rückstand in einem SOXHLETSchen App. mit Ä. ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Ä. läßt sich aus der Gewichtszunahme des Kolbens die Bernsteinsäure berechnen.

Den A. bestimmt man wie gewöhnlich, jedoch mit folgenden Abänderungen: 1. wird die Fl. vor der Dest. neutralisiert, 2. wird der A. im Destillat, wie es vorher bei der Milchsäure angegeben ist, oxydimetrisch bestimmt. Der Essigsäuregehalt wird wie bisher durch Titration des Destillates ermittelt. (Arch. der Pharm. 245. 458—61. 17/10. [31/8.] München. Lab. f. angew. Ch. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

H. Cormimbœuf, *Über die Bestimmung des Tannins durch Jod*. Bei Nachprüfung der von JEAN (Ann. Chim. analyt. appl. 5. 134; C. 1900. I. 1107) zur Best. des Tannins angegebenen Methode, welche sich auf die Jodabsorption des Tannins gründet, sowie der von BOUDET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 760; C. 1906. II. 1291) vorgeschlagenen Änderungen fand Vf., daß die Aufnahmefähigkeit des Tannins für Jod mit der Einwirkungsdauer beträchtlich, aber nicht immer gleichmäßig steigt, und daß es wahrscheinlich ist, daß die verschiedenen Tanninsorten sich Jod gegenüber nicht gleich verhalten. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 395—97.) DITTRICH.

Albert Reichard, *Über Malzgerbstoff und dessen Nachweis* (vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen 27. 229; C. 1904. I. 1449). Zum Nachweis vom Gerbstoff des Malzes eignet sich die SEYDASche Rk. (Chem.-Ztg. 22. 1085; C. 99. I. 381) in folgender Ausführungsform: Zu $\frac{2}{3}$ mit Würze oder Bier gefüllte Reagensgläser werden mit einigen Tropfen einer 0,15%ig. Goldchloridchlornatriumlsg. in der Weise versetzt, daß oben eine 3—4 mm breite Mischzone entsteht, welche noch mit einer schmalen Schicht des reinen Reagens überschichtet wird. Bei Ggw. von Gerbstoff entsteht bald eine Trübung, in welcher später ein rotvioletter Ring auftritt. Die bis zum

Erscheinen des Rings verstrichene Zeit dient als Maßstab für die vorhandene Gerbstoffmenge. Durch Sonnenlicht und Wärme wird die Rk. beschleunigt. Mit zunehmender Farbe des Malzes wächst die Reduktionsfähigkeit der Würze gegenüber AuCl_3 . — Malzgerbstoff wird beim Kochen der Würze schwerer niedergeschlagen als Hopfengerbstoff. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 509—13. 12/10. 521—23. 25/10. München. Betriebslab. d. Spatenbrauerei.) MEISENHEIMER.

Henri Rousset, *Genauigkeitsgrenzen bei der Bestimmung der die Fruchtbarkeit bedingenden Elemente*. Vf. bespricht eingehend die bei der Best. des Handelswertes von N , P_2O_5 u. K_2O vorkommenden Schwankungen, die durch Probenahme, Wägung, Fehler bei der Best. unterlaufen können. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 309—12. Oktober. Aisne. Landw. Vers.-Stat.) BRAHM.

R. H. Clayton, *Die Bestimmung des Teernebels im Gas und seine Abscheidung*. Bei der Best. des Teeres im Gas sind folgende Bedingungen einzuhalten: 1. das Proberohr mit dem Teerfilter muß im Innern des Gasrohres liegen; 2. die Probe muß aus dem Teile des Rohrquerschnittes entnommen werden, in dem mittlere Gasgeschwindigkeit herrscht, also in einem Abstände von der Rohrwand, der etwa $\frac{1}{8}$ des Querschnittes entspricht; 3. die Einlaßöffnung des Filterrohres muß gegen den Gasstrom gerichtet sein, und 4. die Geschwindigkeit, mit der das Gas in diese eintritt, muß das $1\frac{1}{2}$ -2-fache der Geschwindigkeit im Gasrohre betragen. Zur Ausführung des Verf. wird in die Gasleitung ein 1"-Gasrohr mit $1\frac{1}{8}$ "-Anschluß eingeschraubt und in letzterem mittels eines Gummistopfens das Glasfilterrohr von $\frac{3}{4}$ " äußerem Durchmesser befestigt u. so weit eingeschoben, daß seine 6 mm weite Einlaßöffnung $\frac{2}{3}$ des Rohrquerschnittes von der Rohrwand entfernt und gegen den Gasstrom gerichtet ist. Nur wenn das Gas aufsteigt oder so viel Teer enthält, daß Abtropfen zu befürchten ist, kann von der Vorschrift in betreff der Richtung abgewichen werden. Das Teerfilter wird hergestellt, indem das Glasfilterrohr auf eine Länge von 300 mm sehr lose mit Watte gefüllt wird, die vorher mit CS_2 extrahiert worden ist. Durch das Filter läßt man 570—850 l Gas streichen und extrahiert dann die Watte im SOXHLETschen App. mit CS_2 . Der nach dem Abdestillieren des CS_2 verbleibende Rückstand wird auf 100° erhitzt und gewogen. Der hiernach bestimmte Teergehalt am Ausgange eines KIRKHAMschen Waschers betrug in g für 1 cbm: 0,547—0,558—0,452—0,477. Vf. bespricht weiterhin noch Verss. über die Wirksamkeit verschiedener Teerscheider. (Journ. of Gaslighting Nr. 2299. 660—65; Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 969—71. 19/10.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Walter Ritter v. Molo, *Neue elektrische Öfen im Hüttenwesen*. Folgende neuere Konstruktionen werden mit Rücksicht auf ihre Anwendbarkeit in Hüttenwerken beschrieben: elektrischer Strahlungs-ofen der „Société Anonyme de Métallurgie Electro-Thermique“ in Paris; Lichtbogenofen „System BIRKELAND“; elektrischer Induktionsofen für Stahlerzeugung „System GIN“; elektrischer Induktionsofen der „Société des Procédés Gin pour la Métallurgie Electrique“ in Paris. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 55. 515—18. 19/10.) GROSCHUFF.

Franzis J. G. Beltzer, *Studie über die Herstellung einer Seife mittels Natrium-superoxyd und deren Gebrauch als Bleichmittel*. Nach einer kurzen Übersicht der in der Textilindustrie benutzten Reinigungs- und Bleichmittel, geht Vf. auf die Superoxyde der Metalle, besonders des Na über, schildert deren Wirkungsweise u.

Eigenschaften und beschreibt die Fabrikation einer Natriumsuperoxydseife. Diese ist auf die Eigenschaft des Superoxyds begründet, daß eine trockene Mischung mit Anhydriden haltbar ist. Vf. beschreibt die Gewinnung der Seife aus saurem Ricinusöl, Kolophonium, Soda und Natriumsilicat. Das stark sodahaltige Seifenpulver wird dann völlig getrocknet, gemahlen und mit trockener Na_2CO_3 u. Na_2O , in einer Mischtrommel gut durchgemischt und mittels einer hydraulischen Presse in Stücke gepreßt. Vf. gibt dann noch eine Kalkulation und Anwendungsformen für alle Textilfasern pflanzlichen und tierischen Ursprunges. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 312—24. Oktober.) BRAHM.

P. Rohland, *Die Wirkungen der Hydroxyllionen bei der Seifenfabrikation*. Während verd. Seifenlsgg. elektrolytisch und hydrolytisch gespalten sind, befinden sich die konz. Lsgg. in kolloidalem Zustand. Bei letzteren tritt durch OH' Koagulation ein, wodurch die Seife zäh und dick wird. CO_2 scheint hemmend auf die Koagulation zu wirken, weshalb bei der „Kautizitätsreduktion“ kohlenensaures Salz zugesetzt wird (s. nachfolgendes Ref.). (Chem.-Ind. 30. 559—61. 15/10. Stuttgart.) LÖB.

Ernst Fischer, *Die Ursachen der verschieden intensiven Salzwirkungen bei der Seifenfabrikation*. (Siehe vorst. Ref.) Im Anschluß an die Darlegungen ROHLANDS stellt Vf. auf Grund seiner Erfahrungen einige Überlegungen und Berechnungen an, die die Auffassung der Seifenlsg. als einer kolloidalen Lsg. weiter stützen. Vf. gibt einer mechanischen Theorie, nach der die Anzahl der Ionenstöße für die koagulierende Wrkg. maßgebend ist, vor der elektrischen Theorie von BILLITZER, der sich ROHLAND angeschlossen hat, den Vorzug. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen geben ein Maß ihrer Beweglichkeit auch im stromlosen Zustand. (Chem.-Ind. 30. 561—63. 15/10. Wien.) LÖB.

A. Granger, *Die Photographie in Farben*. Bericht über die Verff. der Société A. LUMIÈRE et ses fils (Autochromplatten) und der Société JOUGLA (Omnicolorplatten). (Moniteur scient. [4] 21. II. 664—72. Okt.) BLOCH.

Francis J. G. Beltzer, *Kunstseideindustrie*. Bericht über den gegenwärtigen Stand. (Moniteur scient. [4] 21. II. 596—607. Sept.) BLOCH.

Patente.

Kl. 40 a. Nr. 188021 vom 11/4. 1906. [11/9. 1907].

Robertson & Bense, Hamburg, *Verfahren zur Gewinnung von Zinn aus Eisenzinnlegierungen (Härtlingen)*. Das Verf. ist im wesentlichen durch die Wiedergewinnung der zum Auflösen der bei der Gewinnung u. Reinigung des Zinns sich ergebenden, im wesentlichen aus Zinn-Eisen-Legierung bestehenden Härtlingen oder Dörnern benutzten Salzsäure gekennzeichnet. Zu dem Ende wird die Legierung durch Behandeln mit Salzsäure, Chlor oder Chloriden (Eisenchlorid) in Lsg. gebracht, aus der Chlorzinn u. Eisenchlorür enthaltenden Lsg. das Zinn durch Eisenchlorür nicht zersetzende Mittel (Elektrolyse, l. Schwefelmetalle, Wasserzusatz) ausgeschieden u. das zur Trockne gebrachte Eisenchlorür durch Erhitzen zers., so daß die hierbei freiwerdende Salzsäure oder Chlor u. Eisenchlorid wieder zur Lsg. von Eisen-Zinn-Legierung benutzt werden können.

Kl. 40 a. Nr. 188793 vom 29/3. 1905. [17/9. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität des franz. Pat. vom 4/5. 1904 gewährt worden.)

Denis Lance, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Kupfer, Zink, Cadmium, Silber, Nickel, Kobalt, Wolfram aus ihren kohlen-sauren oder oxydischen Erzen in Form von Hydroxyden*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die in Ammoniak- oder Aminlsgg. gel. Schwermetalloxyde, bezw. Carbonate beim Erhitzen dieser Lsgg. jedes bei bestimmter Temperatur, bei welcher offenbar eine Zers. der in Lsg. vorhandenen beständigen Verbb. der Metallhydroxyde, bzw. Carbonate mit Ammoniak odnr Amin stattfindet, ausfällt; diese Zers. wird durch Anwendung des Vakuums erleichtert. Die Reihenfolge des Ausfällens ist die folgende: 1. Zink, 2. Cadmium, 3. Kobalt, 4. Nickel, 5. Kupfer, 6. Silber. Danach besteht das Verf. darin, daß das zerkleinerte kohlen-saure oder oxydische Erz mit wss. Lsgg. von Aminen od gemischten Lsgg. von Aminen und Ammoniak (welche noch besser wirken), behandelt wird und die erhaltenen Laugen stufenweise auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt werden, um die darin enthaltenen Metalle nacheinander als Hydroxyde auszufällen.

Kl. 40 a. Nr. 189404 vom 22/4. 1906. [10/10. 1907].

Eugen Assar Grönwall, Ludvika, Schweden, *Verfahren und Vorrichtung zum Erhitzen, Schmelzen oder Reduzieren von Erzen u. dgl. Stoffen*. Man hat bereits die aus Schmelz- oder Erhitzungsöfen, z. B. Hochöfen entweichenden kohlen-säurereichen Abgase dadurch wieder für denselben Prozeß nutzbar gemacht, daß man sie wieder erhitzte, zwecks Reduktion der Kohlen-säure zu Kohlenoxyd über oder durch eine Kohlen-schicht leitete und dann die so erhaltenen kohlenoxyd-reichen Gase (oder nur einen Teil davon) zu Zwecken des Schmelzens, Erhitzens, Reduzierens etc. wieder in denselben Ofen (Hochofen) zurückleitete, wo dann das Kohlenoxyd, sei es durch die in den Ofen eingeführte Verbrennungsluft, sei es durch ihre reduzierende Einw. auf die zu behandelnden Sauerstoffverbb. (Erze) wieder zu Kohlen-säure verbrannt oder oxydiert wird, welche dann wieder in der angegebenen Weise erhitzt und reduziert wird etc. Die Erfindung besteht nun darin, daß die Erhitzung der kohlen-säurereichen Gase mittels *elektrischer Heizkörper* bewirkt wird. Als solche werden in bekannter Weise hergestellte rohrförmige Körper aus feuer-fester M. benutzt, welche mit Elektrizität schlecht leitenden, schwer schmelzbaren Stoffen, z. B. gepulverter Kohle, Schmiergel oder Carborundum gefüllt sind, durch welche Stoffe zwecks Erhitzung der Heizkörper elektrischer Strom geleitet wird. An diesen röhrenförmigen Erhitzungskörpern werden die zu erhitzenden Gase möglichst nahe vorbeigeführt.

Kl. 40 b. Nr. 186316 vom 16/9. 1906. [3/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 176279 vom 6/5. 1905; vgl. C. 1907. I. 315.)

Fritz Dannert, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Metallegierungen*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin verbessert, daß man das Gemisch aus Oxyden der einzuführenden Metalle und Glaspulver ohne vorherige Frittung unmittelbar und nach und nach in den Grundmetallfluß einsetzt. Auch kann das Verf. derart ausgeführt werden, daß man den Grundmetallfluß zuerst allein mit der entsprechenden Glas- oder Quarzmenge versieht u. dann die genügend gepulverten Metalloxyde bei entsprechender Flußtemperatur einsetzt. So kann man z. B. aus *chilenischen Kupfer*, welches etwa 60% Cu u. 40% Quarz enthält, unmittelbar eine *Kupferbleilegierung* durch Nachsetzen von Blei in das geschmolzene Kupfer erzeugen.

Kl. 40 b. Nr. 187416 vom 7/11. 1905. [22/7. 1907].

Richard Beauchamp Wheatley, Barnsbury, England, *Verfahren zur Herstellung einer homogenen Legierung von Wolfram mit Kupfer-Zink-Zinn unter Zusatz des Wolframs in Form von Phosphor-Wolfram*. Eine Wolfram-Kupfer-Zink-Zinn-Legierung von außerordentlicher Gleichförmigkeit und Geschmeidigkeit wird nun erhalten, wenn zur Förderung der Legierungsfähigkeit des Wolframs, welches in Form von *Wolframphosphiden* beigegeben wird, *Arsen* als Desoxydationsmittel hinzugefügt wird.

Kl. 40 b. Nr. 188068 vom 23/11. 1904. [23/9. 1907].

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

Albert Jacobsen, Hamburg, *Verfahren zur Veredelung von Kupferzinklegierungen*. Durch Ersatz eines Teiles des *Kupfers* in der *Kupferisenickelaluminiumlegierung* durch das billigere *Ferromangan (Eisenmangan)* mit einem Mangangehalt von 80% wird nun die Härte dieser Legierung wesentlich gesteigert. Das erhaltene Prod. hat eine goldgelbe Farbe und ist sehr gut bearbeitungsfähig.

Kl. 40 b. Nr. 190234 vom 28/11. 1905. [8/10. 1907].

Franz Josef Schumacher, Stuttgart, *Metallegierung zum Ausgießen von mit Säuren in Berührung kommenden Hohlgegenständen*. Die neue Legierung besteht aus 49½% Nickel, 49½% Aluminium u. 1% Phosphor und soll sicherere Gewähr der Widerstandsfähigkeit, z. B. als *Auskleidung von Säureleitungsabsperrschiebern*, als die bisherigen Ausgußmassen (Blei) bieten.

Kl. 40 c. Nr. 188199 vom 15/2. 1906. [23/9. 1907].

Louis Maurice Lafontaine, Paris, *Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen, insbesondere zur Aufbereitung der Kupferabfälle zu reinem Kupfer*. Um bei der elektrolytischen Gewinnung von Metallen, insbesondere von *Kupfer* aus ihren Erzen, bezw. aus den Kupferabfällen die schädliche B. von *Eisenvitriol* zu verhindern und das Eisen als unl. Eisenoxydschlamm abzuscheiden, wird der mit Schwefelsäure gemischten elektrolytischen Fl. (schwefelsaures Kupferoxyd) *Bariumsuperoxyd* zugesetzt, wodurch gleichzeitig die schädliche *Wasserstoffpolarisation an der Kathode* verhütet wird. Außerdem kann noch ein kohlenstoffhaltiges Mittel, z. B. *Kienruß* (½% des Gewichtes des W.), dem Elektrolyten zugesetzt werden.

Kl. 40 c. Nr. 189313 vom 20/7. 1905. [28/9. 1907].

K. Kaiser, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Eisen und Zink aus zinkhaltigen Eisenerzen und ebensolchen Hüttenerzeugnissen, z. B. Kiesabbränden, durch Behandlung im elektrischen Ofen*. Durch Erhitzen der genannten Erze, bezw. Hüttenerzeugnisse wie *Kiesabbrand im elektrischen Ofen* und Behandlung der geschmolzenen Erze etc. in diesem mit *reduzierenden Gasen* gelingt es, eine vollständige *Trennung des Zinks vom Eisen*, wofür ersteres aus dem elektrischen Ofen abdestilliert, herbeizuführen und ein sehr *zinkfreies Eisen* zu erhalten.

Kl. 40 c. Nr. 189643 vom 10/12. 1905. [30/9. 1907].

Lucien Jumau, Paris, *Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus seinen Erzen*. Zur Gewinnung des *Kupfers aus seinen Erzen* wird das zu Kupferoxyd geröstete Erz mittels einer ammonikalischen Lsg. von Ammoniumsulfat oder -sulfid ausgelaugt, die erhaltene Lsg. mit schwefliger S. behandelt und der dabei fallendz Nd. von *Kupferoxydulsulfid* oder *Kupferoxyduloxysulfid*, $3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 3\text{SO}_2 = \text{SO}_3\text{Cu}, \text{SO}_2\text{Cu}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, mittels einer

ammoniakalischen Lsg. von Ammoniumsulfat oder -sulfid wieder aufgelöst und der Elektrolyse unterworfen. Dabei kann aus der durch Auslaugen der oxydierten Erze erhaltenen ammoniakalischen Lsg. zunächst das freie Ammoniak durch Verdampfung ausgetrieben werden, worauf der hierbei entstehende Nd. von Kupferoxyd oder basischen Kupfersalzen in der vorstehenden Weise weiter behandelt wird.

Kl. 40 c. Nr. 189974 vom 24/3. 1906. [17/10. 1907].

Lucien Jumau, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von reinem Kupfer aus Kupferlösungen*. Das neue Verf. ist ein kombiniertes chemisches u. elektrolytisches Verf. und besteht darin, daß aus der Kupferlösung zuerst mit schwefliger S. oder einem Sulfid ein Nd. von *Kupferoxydsulfid* oder *Kupferoxyduloxysulfid* oder *Kupferammoniumsulfid*, bzw. eines Gemisches dieser Salze hergestellt wird, alsdann dieser Sulfidniederschlag für sich durch eine geeignete S., z. B. Schwefelsäure, in *Kupferoxydsalz* und *metallisches Kupfer* zersetzt und letzteres nach seiner Absonderung durch Gießen oder Pressen zu *Anoden* geformt wird, die der elektrolytischen Raffination unterworfen werden. Das Verf. kann jedoch auch in der Weise ausgeführt werden, daß das *Kupferoxydulsulfid* unmittelbar mit Kupfer zu Anoden gepreßt oder auf einen leitenden Träger aufgebracht wird, der aus dem gefällten Kupfer gebildet sein kann.

Kl. 40 c. Nr. 189875 vom 4/4. 1906. [17/10. 1907].

Adolphe Jean Marie Thierot, Bourges und Louis Auguste Mage dit Nougner, Verdun, Frankreich, *Verfahren zur Regenerierung des Elektrolyten bei der elektrolytischen Gewinnung von Kupfer aus alten Bronzen*. Bei der elektrolytischen Kupfergewinnung aus alten Bronzen, z. B. von alten Geschützrohren, Schiffsbeschlägen, Lagerschalen, Drehspänen, Werkstattstaub und Gießereiabfällen verändert sich der Elektrolyt dauernd infolge des Gehaltes der Bronzen (Kupfer und Zinn) an Blei, Zink, Eisen, Nickel, Aluminium, Arsen, Wismut, Antimon und sogar Gold und Silber. Während der Elektrolyse gehen nun die SO_4 -Ionen zur Anode und bilden dort teilweise mit dem Kupfer wiederum Kupfersulfat, während ein anderer Teil mit den übrigen Metallen, mit Ausnahme der Edelmetalle, die entsprechenden Sulfate bildet. Die beständigen Sulfate (Zink-, Eisen-, Nickel-, Aluminium-, Blei- und dergl. -Sulfate) ersetzen in dem Maße, wie sie sich bilden, das Kupfersulfat des Elektrolyten, Mol. nach Molekül, so daß derselbe an Kupfersulfat verarmt; Zinn, Antimon, Wismut bilden unbeständige Sulfate, welche in Berührung mit dem Elektrolyten sehr schnell hydrolysiert werden und einerseits freie Schwefelsäure, andererseits sehr basische unl. Sulfate und Hydroxyde der betr. Metalle ergeben, die sich mit dem Bleisulfat am Boden des Bottichs abscheiden. Es ist daher erforderlich, sowohl den Schwefelsäuregehalt wie den Kupfergehalt des Elektrolyten andauernd konstant zu erhalten, und zwar durch Ergänzung der durch B. beständiger Sulfate verbrauchten Schwefelsäure und Zusatz von soviel Kupferoxyd, als dieser Säuremenge und der durch Hydrolyse der unbeständigen Sulfate gebildeten Schwefelsäure entspricht.

Kl. 40 c. Nr. 189876 vom 25/9. 1906. [17/10. 1907].

E. Harbeck, Partille, Schweden, *Verfahren, versilberte, vernickelte oder vergoldete Waren durch Behandlung als Anoden im elektrolytischen Bade zu entsilbern, entnickeln oder entgolden*. Um die genannten Edel- und Halbmetallüberzüge anodisch abzulösen, wird nun eine Schwefelsäure von einer D. von über 1,53 (50° B \acute{e}) gegebenenfalls unter Zusatz von Salzsäure oder eines Chlorids (bei Entgoldung) angewendet, wobei sich das abgelöste Edel- oder Halbmetall auf als Kathoden dienenden Eisen-, Kupferblechen und dergl. pulverartig abscheidet, ohne

daß die Unterlagen der Metallüberzüge, selbst wenn sie aus Eisen, Blei, Zinn, Kupfer oder deren Legierungen wie Messing, Neusilber, Bronze, Britannin etc. bestehen, angegriffen würden.

Kl. 42a. Nr. 190827 vom 3/7. 1906. [30/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 174753 vom 2/9. 1903; vgl. C. 1906. II. 1026)

Hugo Junkers, Aachen, *Vorrichtung zur Heizwertbestimmung ständig strömender Wärmegase unter Anwendung eines ständig strömenden Kühlmittels*. Diese Vorrichtung nach Pat. 174753 ist in erster Linie gekennzeichnet durch die Verwendung eines umlaufenden Wassermessers mit mehreren in einer Meßtrommel angeordneten Meßkammern, die sich aus einer Kammer füllen, in der das im Überschuß zur Verfügung stehende W. einen gleichbleibenden Wasserspiegel erhält, so daß die Umlaufgeschwindigkeit der Meßtrommel durch eine möglichst geringe äußere Kraft, beispielsweise durch einen Gasmesser, Motor oder dergl. geregelt werden kann.

Kl. 42h. Nr. 188660 vom 30/8. 1906. [23/9. 1907].

Curt Stille, Freiburg i. Br., *Verfahren zum Färben mikroskopischer Präparate durch Gasfärbung*. Das Färben soll nunmehr mittels *Anilindämpfen*, und zwar in der Weise geschehen, daß in zwei Abteilen eines luftdicht verschlossenen Behälters in den einen in Bzn. gelöstes Anilin, in den anderen W. eingebracht wird, durch deren Verdunstung das mit einer 5-prozentigen wss. Lsg. von *Chromtrioxyd* getränkte, in den Behälter eingeführte Präparat gefärbt wird.

Kl. 42h. Nr. 191075 vom 20/4. 1906. [28/10. 1907].

Heinrich Bumb, Berlin, *Selenphotometer*. Dieses *Selenphotometer* ist dadurch gekennzeichnet, daß das Selen abwechselnd in den Bereich der zu messenden Lichtquelle und einer bekannten Lichtquelle gebracht wird und daß die hierdurch in dem Selen hervorgerufenen Widerstandsschwankungen durch ein Meßinstrument angezeigt werden, wobei die Regulierung bzw. Einstellung der Lichtquellen zwecks Messung einer derselben, so erfolgt, daß die Schwankungen in dem Meßinstrument Null werden. Als Meßinstrument wird vorteilhaft ein *Fernhörer* verwendet. Von den bisherigen Selenphotometern unterscheidet sich das neue also dadurch, daß nicht mehr die Größe des Widerstandes selbst gemessen und daraus Schlüsse auf die Stärke der Lichtquelle, bzw. auf die Intensität der Beleuchtung ein Schluß gezogen wird.

Kl. 42k. Nr. 189046 vom 2/11. 1906. [23/9. 1907].

Chemisches Laboratorium für Tonindustrie und Tonindustrie-Zeitung, Prof. Dr. H. Seger & E. Cramer, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Messung geringer Druckunterschiede von in Leitungen eingeschlossenen Gasen*. Das Verf. kennzeichnet sich dadurch, daß der Gewichtsunterschied ermittelt wird, welchen eine Glocke an einem auf einer Wagschale stehenden, mit Fl. gefüllten Gefäß hervorruft, während sie mit der Gasleitung in Verb. steht. Die dazu dienende Vorrichtung besteht aus einer sogen. Briefwage (Zeigerwage), deren Schale als Flüssigkeitsbehälter ausgebildet ist, in welchen eine mit Zuführungsrohr versehene, mit dem Wagenständer fest verbundene Tauchglocke eintaucht.

Kl. 46a. Nr. 190535 vom 14/1. 1906. [25/10. 1907].

Paul Winand, Cöln, *Verfahren zur Kondensation der Kohlensäure aus den Auspuffgasen durch Basen*. Das Verf. besteht darin, die Kohlensäure aus den Auspuffgasen von Verbrennungskraftmaschinen, bei denen in einer außerhalb der Kraftmaschine liegenden Kammer der zur Verbrennung des kohlenstoffhaltigen Materials

erforderliche Sauerstoff aus einem eine freie Base bei seiner Zers. zurücklassenden Körper, z. B. durch Erhitzen von Natronsalpeter oder aus Kaliumperoxyd und W., entwickelt wird, durch diese Basen selbst zu binden, so daß die Beseitigung der Auspuffgase, aus denen der Wasserdampf in üblicher Weise durch Kondensation entfernt wird, keine Schwierigkeiten bereitet, was namentlich für Unterseeboote, Torpedos u. dgl. von Bedeutung ist.

Kl. 48d. Nr. 186910 vom 21/6. 1906. [5/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163545 vom 9/8. 1906; vgl. C. 1905. II. 1704.)

Albert Lang, Karlsruhe, *Verfahren zum Oxydieren und Färben oder Emaillieren von Aluminiumgegenständen durch Einwirkung von Säuren und Alkalien*. Es hat sich bei Weiterverfolgung des Verf. des Hauptpat. ergeben, daß sich die Oxydation des Aluminiums auch, wie schon bekannt, durch Vorbehandlung mit Salzsäure, Alkalien, z. B. Kalilauge u. dgl., einleiten läßt, und daß die Färbung der Oxydschicht durch Substanzen erfolgen kann, die, wie die *Farblacke*, mit dem gebildeten Aluminiumoxyd Verbb. eingehen, oder durch solche, die durch Oxydation, nicht durch Reduktion, wie z. B. gewisse Anilin- u. Alizarinverbb., farbige Ndd. bilden.

Kl. 48d. Nr. 189880 vom 17/2. 1906. [14/10. 1907].

Paul Hänisch, München, *Verfahren zum Färben von Kupfer durch Erwärmen und darauf folgende Behandlung mit einer Farbbeize*. Um mittels des Verf. nach Pat. 152586 (vgl. C. 1904. II. 383) und ähnlichen Verff., nach denen Kupfer durch Erwärmen u. darauf folgende Behandlung mit einer Beize (Eisenchloridlsg.) gefärbt wird, ineinander übergehende Farbtöne zu erzeugen, wird nun die Erhitzung nur stellenweise, zweckmäßig durch eine Stichflamme, bewirkt. Das stellenweise Erhitzen erzeugt auf dem reinen Kupfer Oxyde von verschiedener Stärke, die sich bei der nachfolgenden Behandlung, z. B. mit einer Farbbeize aus W., Kupfervitriol, Alaun und Grünspan, verschieden färben.

Kl. 49i. Nr. 187285 vom 27/3. 1906. [8/8. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 153826 vom 20/1. 1903; vgl. C. 1904. II. 803.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung homogener Körper aus Tantalmetall*. Bei sehr hohem Vakuum geht der gemäß dem Hauptpatent zum Schmelzen des die positive Elektrode bildenden Metalls dienende Lichtbogen nur schwer zwischen den Elektroden über; um dies zu erleichtern, wird nun ein in den Vakuumofen eingebrachtes u. zweckmäßig mit der Kathode verbundenes Metalloxyd, wie Bariumoxyd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd u. a., erhitzt, wobei es Ionen aussendet, infolgedessen der Übergang des Stromes zwischen den Elektroden auch bei sehr hohem Vakuum erleichtert wird.

Kl. 49i. Nr. 188466 vom 18/2. 1905. [23/9. 1907].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung homogener Körper aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen*. Nach diesem Verf. wird das Metallpulver dadurch zum Schmelzen gebracht, daß es der Wrkg. von *Kathodenstrahlen* ausgesetzt wird, wodurch das Metall außerordentlich schnell zum Schmelzen kommt. Das Kathodenstrahlenbündel kann leicht von außen mit Hilfe eines Magneten derart bewegt werden, daß nacheinander alle Teile des zu schmelzenden Materials von den Kathodenstrahlen getroffen werden.

Kl. 53a. Nr. 187809 vom 11/1. 1905. [25/7. 1907].

Alexander Sichler, Leipzig, *Verfahren zur alkalibutyrometrischen Fettbestimmung in Milch und anderen Molkereiprodukten*. Statt der bisher zum Wasserlöslichmachen

des *Caseins* benutzten dreibaschen phosphorsauren Alkalisalze sollen nunmehr neben den fettlösenden Mitteln (z. B. Isobutylalkohol) *weinsaure Alkalisalze*, denen man so viel Alkali hinzufügt, bis die caseinlösende Wrkg. der dreibasischen Alkaliphosphate erreicht ist, verwendet werden, wodurch die Fettbestimmung wesentlich beschleunigt werden soll, indem schon nach kurzem Erwärmen auf nur ca. 45° zentrifugiert werden kann, wobei sich in kurzer Zeit das Fett quantitativ an der Oberfläche ausscheidet.

Kl. 53e. Nr. 187810 vom 21/2. 1906. [25/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 187809 vom 11/1. 1905; vgl. vorstehend.)

Alexander Sichler, Leipzig, *Verfahren zur alkalibutyrometrischen Fettbestimmung in Milch und anderen Molkeerprodukten*. Zur weiteren Beschleunigung der Fettbestimmung nach dem Hauptpat. werden nun der Milch neben den bekannten Zusätzen von *Isobutylalkohol*, *Tartrat* und freiem Alkali noch ein- oder zweibasische, neutrale, *indifferente Salze*, z. B. Kochsalz, um die wss. Fl. gegenüber dem spez. leichten Fett zu beschweren, zugesetzt.

Kl. 53e. Nr. 190838 vom 10/3. 1907. [29/10. 1907].

H. Timpe, Niederschönhausen-Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer Säuglingsmilch aus Kuhmilch*. Der in der vom größten Teil des *Caseins* befreiten Kindermilch noch verbleibende Rest von Casein ist, namentlich nach dem Kochen (Sterilisieren), der Bekömmlichkeit der Milch noch immer sehr hinderlich. Nach dem neuen Verf. wird überhaupt kein Casein abgeschieden, sondern dieses durch Behandlung der von der Sahne geschiedenen Milch mit *Pyrophosphaten* (*pyrophosphorsauren Natrium*) in eine selbst beim späteren Kochen leicht verdaulich bleibende Form übergeführt, indem sich nämlich ein gallertartiger Nd., d. i. ein Spaltungsprod. des *Caseins* hierbei abscheidet, welcher durch Zentrifugieren oder Filtrieren von der Milch geschieden wird, worauf die Milch wieder mit der Sahne vereinigt wird.

Kl. 53f. Nr. 189733 vom 26/10. 1906. [16/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182747 vom 4/1. 1905; vgl. S. 1044.)

Biquet & Co., Akt.-Ges., Gautzsch-Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von eiweißreichem, geschmacklich nicht verändertem Kakao*. Es hat sich gezeigt, daß sich das Verf. des Hauptpat. mit gleichem Erfolg auch bei Herst. von *eiweißreichem, geschmacklich nicht verändertem Kakao* verwenden läßt, wobei von gepulvertem und entöltem, aufgeschlossenem oder unaufgeschlossenem Kakao ausgegangen wird.

Kl. 53f. Nr. 189734 vom 11/12. 1906. [16/10. 1907].

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

Biquet & Co., Akt.-Ges., Gautzsch-Leipzig, *Verfahren zur Herstellung eiweißreicher, geschmacklich nicht veränderter Schokolade, bezw. von Kakao*. Durch das Verf. des Zus.-Pat. 182748 ist das Verf. des Hauptpat. schon dahin verbessert, daß das Eiweiß anstatt mit W. mit einer Zuckerlösung angefeuchtet wird. Noch bessere Resultate werden nun erzielt, wenn man das Eiweiß (z. B. *Glydine*) in Form einer Mischung mit einer *Emulsion*, insbesondere einer Mischung mit *Milch* in die Schokolade, bezw. Kakao-*masse* eingekörpert wird.

Kl. 53f. Nr. 189416 vom 10/4. 1906. [11/10. 1907].

Carl Riebe, Dresden, *Verfahren zum Herstellen von alkoholhaltiger Zuckermasse*. Um bei Herst. *alkoholhaltiger Zuckermasse* einen Verlust des Alkoholzusatzes beim Vermischen mit der Zuckermasse im Kochkessel durch Verdunsten zu vermeiden,

wird nun die Zuckermasse nach dem Kochen in ein in bekannter Weise ausgebildetes geschlossenes Mischgefäß mit anschließender Kühlschlange übergeführt u. nach dem Einbringen des *Alkoholzusatzes* gemischt.

Kl. 53_g. Nr. 189417 vom 1/7. 1906. [10/10. 1907].

Alfred Feldheim, Hannover, *Verfahren zur Koagulation der Eiweißstoffe des Blutes mittels Dampfs, besonders zwecks Herstellung von Futtermitteln*. Um bei diesem Verf. sofort ein Prod. von gleichmäßig lockerer Beschaffenheit zu erhalten, das ohne vorherige Zerkleinerung für die Auflage auf Trockensiebe geeignet ist, erfolgt nun die Einführung des Dampfes in das Blut mit Hilfe einer Dampfduße, welche zugleich eine Zerkleinerung des gefüllten Eiweißes bewirkt.

Kl. 53_i. Nr. 187195 vom 10/12. 1904. [16/7. 1907].

Johannes Cracau, Coswig i. S., *Verfahren zur Gewinnung der in den Kakao-schalen enthaltenen Proteinstoffe*. Aus den gereinigten *Kakaoschalen* werden zunächst durch *Kalkwasser* und Waschen mit W. die organischen SS., weil sie die vorhandenen *Proteinstoffe* in unl. Zustände erhalten, entfernt, worauf diese selbst mit *Ammoniakwasser* aus den Schalen ausgezogen und in bekannter Weise zur Trockne verdampft werden. In diesem Zustande sollen sie für den menschlichen Genuß geeignet sein.

Kl. 53_i. Nr. 189228 vom 20/5. 1905. [11/9. 1907].

Robert Levi, Altona, *Verfahren zur Gewinnung von Edestin aus Baumwoll-samen oder deren Preßrückständen*. Um das *Edestin*, den *Proteinkörper der Baumwoll-samen*, in reiner Form zu gewinnen, werden zunächst durch eine Behandlung derselben mit *Lsgg. saurer Salze (Aluminiumsulfat, Alaun u. dgl.)* oder mit freier S. enthaltenden *Salzlgg.*, z. B. mit *salzsäurehaltiger Kochsalzlgg.*, die Nebenbestandteile aus dem Ausgangsmaterial entfernt, worauf das *Edestin* selbst mittels 0,3%ig. *Salzsäure* ausgelaugt wird.

Kl. 55_b. Nr. 188077 vom 13/11. 1904. [14/9. 1907].

Isidor Kitsée, Philadelphia, *Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus zerkleinertem Holz und anderem Rohfasermaterial mit Hilfe eines elektrischen Stromes*. Bei diesem Verf. wird das Holz etc. gleichzeitig der Einw. von Hitze u. Druck in einem ein *Alkalisalz* enthaltenden Bade ausgesetzt und durch letzteres ein elektrischer Strom zur Erzeugung eines zum Auflösen der harzigen und intercellulösen Substanzen der rohen Fasern geeigneten Ätzgrades in der Weise geleitet, daß sich das Holz etc. während dieser Zeit in der negativen Abteilung des elektrolitischen App. befindet.

Kl. 55_a. Nr. 191257 vom 12/7. 1906. [30/10. 1907].

Joseph Faust, Cöln, *Verfahren zur Gewinnung der in den Abwässern von Papier-, Holzschliff- und Zellstoffabriken enthaltenen nutzbaren Bestandteile*. Die in den genannten Abwässern suspendiert enthaltenen Stoffe werden zunächst mittels trichterförmiger Stofffänger in spezifisch leichte und spezifisch schwere Teile geschieden, worauf man die ersteren (Fasern) auf ein endloses, frei umlaufendes Filtertuch bringt, und nachdem sie hier eine Faser-(Filter-)schicht gebildet haben, auf diese die spezifisch schweren Teile (Erde etc.) auflaufen läßt, worauf die so gebildete Schicht durch ein *Preßwalzenpaar* abgenommen u. vorzugsweise als *Schabstoff* oder in *Pappenform* gewonnen wird.

Kl. 57_b. Nr. 187828 vom 23/12. 1905. [29/7. 1907].

Fritz Michel, Pforzheim, *Alkalichlorid und freie Säure enthaltendes Platinton-*

bad. Man hat bereits Alkaliechlorid den *Platinbädern*, um deren Zersetzung zu verhindern, zugesetzt; nunmehr erfolgt aber ein solcher Zusatz von Alkaliechlorid, daß das Bad annähernd oder vollständig gesättigt ist und außer der Tonung gleichzeitig das Fixieren der Bilder erfolgt.

Kl. 57b. Nr. 189596 vom 19/10. 1906. [11/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 138365 vom 6/4. 1902; C. 1903. I. 374.)

York Schwartz, Hannover, *Verfahren zur Herstellung einer Silberphosphat-Emulsion.* Es hat sich ergeben, daß eine vermutlich größere Empfindlichkeit der Emulsion erzielt wird, wenn bei ihrer Herst. ein solcher Überschuß an *Phosphat* genommen wird, daß alles Silber in der Form des unl. Phosphats vorliegt und wenn der Emulsion *Kaliumchlorat*, *Zitronensäure* und eventuell *Chromalaun* hinzugesetzt wird. Als Entwickler kommt für diese Emulsion nur Metollösung in Frage, die Entw. ist dann aber bei Beigabe von neutralem Natriumsulfit oder dgl. so beschleunigt, daß sie eine chemische wird, d. h. also durch die ganze Schicht hindurch übergeht, dann aber plötzlich stehen bleibt.

Kl. 67b. Nr. 190569 vom 17/12. 1905. [25/10. 1907].

Levett & Findeisen, Leipzig-Plagwitz, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen, welche hauptsächlich zur Anfertigung von Schleif- und Polierscheibe dienen sollen.* Massen, welche dem genannten Zweck dienen sollen, müssen neben einer großen Festigkeit die nötige Porosität besitzen und der Abnutzung wenig unterliegen. Solche Massen werden nun erhalten durch Vermischung von *Leder*, *Kork*, *Faserstoffen* mit *wss. nicht alkal. (neutralen oder sauren) Celluloselsgg.*, wie Lsgg. von Cellulose in saurer Zinkchloridlauge, Kupferoxydammoniak und eine Lsg. von *Viscose*, wobei es erforderlich ist, den Lsgg. möglichst neutrale Rk. zu geben, was man durch Zusatz von Alkalien zu den sauren, und von schwächeren SS. oder Salzen zu den alkal. Celluloselösungen erreicht. Eventuell wird außer den Füllstoffen noch ein Schleifmittel, wie *Schmiergel*, *Carborundum* oder ein Poliermittel, wie *Trippel* zugesetzt. Um das Prod. elastischer zu machen, empfiehlt sich ein weiterer Zusatz von *Glycerin*, *Türkischrotöl*, *Acetin* und von nicht hornartig werdenden Bindemitteln wie *Stärke* oder *Dextrin*.

Kl. 78b. Nr. 186761 vom 4/1. 1906. [1/7. 1907].

Louis Stange, Aachen, *Verfahren zur Herstellung von Zünd- und Reibflächenmassen für Zündhölzer.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß in den *Zündmassen für überall entzündliche Zündhölzer* und in den *Reibflächenmassen für Sicherheitszündhölzer (Schweden)* der *Phosphor* durch beständige, im W. nicht ll. *Diazokörper*, welche im festen Zustande frei von Metallen, Metallsalzen und SS. herstellbar sind, wie z. B. *Diazobenzolsulfosäureanhydrid* oder *Tetrazobenzidinsulfondisulfosäure* in reiner Form ersetzt werden kann. Die übrige Zusammensetzung der Zünd-, bezw. Reibmassen ist im wesentlichen die übliche; diese können daran leicht erkannt werden, daß sie angefeuchtet auf dem mit *R-Salz* (β -Naphtholdisulfosäure 2 : 3 : 6) imprägnierten hellen Papier einen roten Fleck des den Komponenten entsprechenden Azofarbstoffes geben.

Kl. 78c. Nr. 188829 vom 14/8. 1902. [5/9. 1907].

Hans von Schleinitz, Kriewald (Kr. Rybnik, O.-Schl.), *Verfahren zur Herstellung gekörnter Chloratsprengstoffe.* Zur Herst. gekörnter, gegen Feuchtigkeit und Stoß beständiger Chloratsprengstoffe wird ein staubfeines Gemenge eines *Chlorates* mit einem *Nitrokörper* (*v-Nitrophthalsäure*, bezw. *nitriertes Harz-Stärke-mehl-gemisch*) unter Umrühren mit so viel eines den Sauerstoffträger nicht lösenden

organischen Lösungsmittel wie A., Ä. befeuchtet (überbraut, z. B. mit Vorrichtungen nach Art eines Refraichisseur), daß nicht die Gesamtmenge des Nitro-körpers gelöst wird und keine breiartige M. entsteht.

Kl. 78c. Nr. 190073 vom 16/11. 1905. [28/10. 1907].

Adolf Voigt, Schönebeck a. E., *Verfahren zur Zerkleinerung von Nitrocellulose*. Eine Zerkleinerung der Nitrocellulose (Schießbaumwolle) bis zur Strukturlosigkeit, d. h. bis zur Erreichung eines amorphen Pulvers, die man bisher vergeblich mittels Holländern, Schlagmühlen u. dgl. zu erreichen suchte, wird nun herbeigeführt, wenn man die Nitrocellulose bei Ggw. indifferenten Fll., am besten W., der Behandlung in einer Kugelmühle, vorteilhaft nach einer Vorbehandlung in einer Excelsiormühle, unterwirft. Diese strukturlose amorphe Nitrocellulose eignet sich ganz besonders zur Herst. von komprimierten Nitrocellulosekörpern von sehr hoher Dichten.

Kl. 80a. Nr. 186869 vom 30/5. 1905. [4/7. 1907].

Robert Friedlaender, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Preßsteinen aus natürlichen oder künstlichen Salzen oder salzartigen Stoffen*. Das Verf. bezweckt, salzartige Naturprodukte wie Kochsalz, Staffurter Salz, Seesalz u. dgl. mehr, ferner ähnliche feinkrystallinische Produkte der chemischen Industrie zwecks einfacherer Handhabung und Verpackung, beständiger Lagerung ohne Bindemittel in haltbare Briketts oder Preßsteine überzuführen, wie dies für Kochsalz schon früher vorgeschlagen ist, und zwar sollen dieselben gemäß dem Verf. des Pat. 158472 durch allmählich bis zu ganz ungewöhnlicher Höhe gesteigertem Druck, so daß die Luft aus dem Preßgut vollkommen entweichen kann und der Druck erst im letzten Augenblick der Pressung auf die zur vollkommenen Abbindung erforderlichen Höhe gebracht wird, erzeugt werden. Gegebenenfalls werden die fertigen Briketts zwecks weiterer Festigung noch mit h. kohlen-säurereichen Gasen behandelt. Dieses Verf. liefert namentlich in Anwendung auf hygroskopische und krystallwasserhaltige Salze u. dgl. gute Resultate, da bei dem hohen Druck und der damit verbundenen Erwärmung sowohl das hygroskopische als auch das Krystallwasser austritt und verdampft und die sich hierbei ausscheidenden feinen Krystalle eine energische Bindung unter den Teilchen des Preßgutes namentlich an dessen Oberfläche bewirken.

Kl. 80b. Nr. 186448 vom 23/7. 1905. [2/7. 1907].

Bernhard Neuburger, Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung von wetterbeständigem, natronsalzfreiem Sorel-Zement aus Magnesia und Chlormagnesiumlösung, welche durch Einwirkung von Salzsäure auf Magnesit gewonnen wird*. Das neue Verf. unterscheidet sich von dem bisher gebräuchlichen dadurch, daß die Chlormagnesiumlösung, bevor sie mit Magnesia zur B. von Magnesiaoxychlorid versetzt wird, vollständig mit Kohlensäure gesättigt wird, und zwar vorteilhaft mit derjenigen Kohlensäure, welche bei der Erzeugung von Chlormagnesium aus Magnesit und Salzsäure frei wird, infolgedessen durch die ganze M. des Sorelzements hindurch die B. von kohlensaurer Magnesia erfolgt und nicht nur oberflächlich, wie beispielsweise bei der Anfertigung von Kunststeingegenständen, die in Kohlensäure gebadet werden. Hierdurch wird die Abbindung, Erhärtung und Wetterbeständigkeit des Sorelzements wesentlich gefördert, bezw. erhöht.

Kl. 80b. Nr. 186449 vom 24/4. 1904. [3/7. 1907].

Bernhard Grau, Kratzwieck b. Stettin, *Verfahren zur Herstellung von Schlacken-zement*. Um unmittelbar aus fl. Hochofenschlacke durch Einw. von Dampf einen

Zement (Schlackenzement) von hoher, bezw. normaler Bindefähigkeit und Festigkeit zu erzielen, wird die mit zweckmäßig h., *trockenem Wasserdampf* in Körner zerteilte Hochofenschlacke unter Vermeidung jeder künstlichen Abkühlung oder Abschreckung so aufgespeichert, daß eine langsame Selbstabkühlung erfolgt, und die der Schlacke innewohnende Wärme nach größter Möglichkeit zur Einw. gelangt. Zu dem Zweck wird z. B. Schlackenwolle gleich bei der Erzeugung in einen beengten Raum geblasen (also nicht zerstreut), von wo sie unmittelbar in einen Wagen fällt. Hier verschwindet durch die eigene Wärme die Wolle, indem sich eine schwammige Stückmasse bildet. Ebenso verfährt man mit der durch Dampfstrahl gekörnten Schlacke. Die erkalteten Massen liefern beim Zermahlen einen Cement von den Eigenschaften eines guten Portlandzements.

Kl. 80 b. Nr. 186812 vom 24/12. 1902. [11/7. 1907].

The general cement co. ltd., London, *Verfahren zur Herstellung eines mit Kohlensäure reagierenden Erzeugnisses aus flüssiger Schlacke oder dergleichen.* Um eine mit Kohlensäure reagierende Schlacke — die also nicht glasig sein darf — zu erzeugen, wird nun die fl. Schlacke unter üblicher Zerkleinerung (mittels Dampf, Wasser etc.) zunächst bis zum Plastisch- oder Starrwerden schnell u. von da ab langsam abgekühlt; um auch etwas von der inaktiven Schlackenmodifikation mit zu bilden, kann das Verf. auch derart ausgeführt werden, daß die fl. Schlacke unter Zerkleinerung zunächst wieder bis zum Plastisch- oder Starrwerden schnell abgekühlt und sodann ein Teil langsam, ein anderer Teil schnell abgekühlt wird; doch können auch beide Schlackenarten — die glasige, inaktive und die mit Kohlensäure reagierende, bimssteinartige — nebeneinander erzeugt werden, indem in derselben Vorrichtung wechselnde Kühlbedingungen geschaffen werden. Um die Zerkleinerung der Schlacke und die Bildung der chemisch aktiven bimssteinartigen Modifikation durch plötzliche Dampfenwicklung zu unterstützen, können auf die fl. Schlacke bei ihrer Zerteilung kleine Mengen W. zur Einw. gebracht werden, doch darf ein Feuchtwerden der M. dabei nicht erfolgen. Durch Mahlen, bezw. Mischen der verschiedenen Schlackenmodifikationen erhält man ohne weiteres Zement.

Kl. 80 b. Nr. 188499 vom 13/12. 1906. [21/9. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität der amer. Patentanmeldung vom 15/1. 1906 gewährt.)

Max Buchner, Mannheim, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Massen und Gegenstände aus natürlichem oder künstlichem Korund oder geschmolzenem Aluminiumoxyd und Zement, Kalk, Gips oder anderen mit Wasser erhärtenden Bindemitteln.* Das Verf. besteht darin, daß die genannten, Korund oder Aluminiumoxyd in Mischung mit Zement, Kalk, Gips o. dgl. enthaltenden Massen oder Gegenstände gebrannt werden, wodurch auf die Massen die dem Korund etc. innewohnenden physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften, wie außerordentliche mechanische Festigkeit, Raumbeständigkeit, Schwerschmelzbarkeit, Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, übertragen werden. Hieraus ergibt sich die Verwendbarkeit der neuen Massen zur Herst. von allerlei *Geräten, Gefäßen und Gegenständen für chemische, metallurgische und andere Industrien*, ebenso von sichernden Unterlagen für Metalle und von feuerfesten, chemisch und physikalisch widerstandsfähigen *Kitten und Zementen als Schutzschicht.*

Kl. 80 b. Nr. 189144 vom 6/8. 1905. [21/9. 1907].

Heinrich Colloseus, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Zement durch Behandeln heißflüssiger Hochofenschlacke mit Lösungen alkalischer Stoffe.* Um bei dem

Verf. zur Herst. von Zement durch Behandlung *heißflüssiger Hochofenschlacke* mit *Alkalisalzlösungen* gleich ein trockenes, unmittelbar als Zement zu verwendendes Erzeugnis von hoher Hydraulizität u. wahren Zementcharakter zu erhalten, werden nunmehr die Lsgg. von Alkalisalzen oder von Mischungen derselben unter Druck in den feuerflüssigen, gegebenenfalls fein verteilten Schlackenstrom so eingespritzt, daß das Lösungsmittel in Berührung mit der Schlacke vollständig verdampft.

Kl. 80b. Nr. 189153 vom 27/9. 1905. [21/9. 1907].

Bernhard Grau, Kratzwieck b. Stettin, *Verfahren zur Herstellung von Zement aus flüssiger Hochofenschlacke durch Zerteilen der Schlacke unter Zusatz von Kalk*. Um eine möglichst innige Vermischung des Kalkes mit der fl. Hochofenschlacke bei dem bekannten Verf. zur Herst. von Zement zu erzielen, wird nun ein mit staubförmigem Kalk o. dgl. entsprechend beladener Dampf-, Gas- oder Luftstrom gegen den ausfließenden Schlackenstrahl geblasen u. die so zerteilte Schlacke auf Zement verarbeitet.

Kl. 85b. Nr. 186619 vom 29/9. 1904. [5/7. 1907].

B. Graupner, Dresden u. C. Böhler, Dresden-Löbtau, *Verfahren zur Verhütung der Bildung von Kesselstein*. Das *Bassorin* (durch h. Extraktion des Karrageenmooses mit verd. Ätznatron gewonnen) und andere Polysaccharide haben sich als *Kesselsteinmittel* nicht bewährt, da sie sich leicht unter B. von Fettsäure u. dgl. zersetzen; um dies zu verhindern, werden nun die sehr beständigen *Kondensationsprodukte von Polysacchariden, insbesondere Bassorin, mit Formaldehyd* als Zusatz zum *Kesselspeisewasser* benutzt.

Kl. 85c. Nr. 187723 vom 12/5. 1906. [3/8. 1907].

Karl Imhoff, Bredenev b. Essen, *Verfahren und Vorrichtung zur mechanischen Reinigung von Abwasser in von diesem durchflossenen Absitzräumen und zur weiteren Behandlung des hierbei entstehenden Schlammes*. Das Verf. bezweckt, daß, wie beim Absitzverf., das abfließende W. völlig frisch bleibt, der Schlamm aber, wie beim Faulverf., ausfällt. Dies wird dadurch erreicht, daß die Faulräume von den Absitzräumen durch schräge Zwischenräume derart getrennt sind, daß zwischen diesen hindurch der Schlamm in den unter dem Absitzraum angeordneten Faulraum hinabrutschen kann, ohne daß ein Eintritt von Gasen, W. oder Schlammfladen aus dem Faulraum in den Absitzraum erfolgen kann, u. daß jede Wasserbewegung im Faulraum möglichst verhindert wird.

Kl. 85c. Nr. 189071 vom 30/12. 1905. [12/9. 1907].

G. A. Lucas, Levallois-Perret, Seine, *Vorrichtung zur biologischen Behandlung von Fäkalien und Hausabwässern*. Diese Vorrichtung zur *biologischen Abwässer-, bzw. Fäkalienbehandlung* besteht aus einer Anzahl über- und nebeneinander angeordneter Kammern und ist dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Ermöglichung der ruhigen *Annistung und freien Entwicklung der Bakterien* die zur *fauligen Gärung* dienenden, stets unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befindlichen Arbeitskammern mit einem an ihrer Unterwand, bzw. in einem dort befindlichen Stromteilungsraum einmündenden Einflußrohr versehen und aus teilweise durchlöcherten, teilweise nicht durchlöcherten Wänden in der Weise hergestellt wird, daß sich gegenüber einer durchlöcherten Wand stets eine nicht durchlöcherte befindet.

Kl. 85c. Nr. 190080 vom 8/5. 1906. [19/10. 1907.]

Gesellschaft für Abwasserklärung m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Klärung*

von *Abwässern unter gleichzeitiger Fettgewinnung*. Das Verf. bezweckt, durch dieselben Mittel die Klärung der Abwässer und die chemische und mechanische Abscheidung des Fettes herbeizuführen; zu diesem Zweck wird dem zu klärenden Abwasser von oben *Schwefelsäure*, von unten, am besten mit W. gemischt, *kohlensaurer Kalk* in der Weise zugeführt, daß die Schwefelsäure erst, nachdem sie das in den Abwässern in Form von *Seifen* enthaltene *Fett* frei gemacht hat, zur B. der dieses Fett auf die Oberfläche des W. bringenden *Kohlensäure* u. des als *Fällungsmittel* für die spezifisch schwereren *Schwebstoffe* dienenden *Gipses* mit der Kalkmilch (kohlensaurer Kalk) in den tiefsten Flüssigkeitsschichten zusammentrifft.

Kl. 89a. Nr. 190613 vom 22/8. 1906. [28/10. 1907.]

Max Melcher, Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung großer, wohl ausgebildeter, fadenloser Krystalle, insbesondere von Kandiszucker, aus kalt- oder heißgesättigten Lösungen*. Das neue Verf. ist eine besondere Ausführungsform der bekannten *Krystallisation in Bewegung* und besteht darin, daß man auf in der Nährflüssigkeit (Zuckerlsg.) etagenförmig übereinander angebrachten Sieben Mutterkrystalle anordnet und sodann die Siebe, welche zu diesem Zweck an einem gemeinsamen Kolben angeordnet sein können, in der Nährflüssigkeit auf- und abbewegt. Bei der Aufwärtsbewegung der Siebe liegen die Krystalle fest darauf, bei einer genügend raschen Abwärtsbewegung heben sie sich jedoch von ihnen ab und schwimmen eine Zeitlang frei in der Nährflüssigkeit, bis sie sich langsam wieder auf die Siebunterlage niederlassen. Durch diese Bewegung kommen sie einerseits fortwährend mit frischer Nährflüssigkeit in Berührung, andererseits haben sie während des langsamen Niedersinkens in der Mutterlauge Zeit zu ruhiger und vollkommener Ausbildung, da die Krystalle mit jeder Auf- und Abwärtsbewegung ihre Lage verändern, ohne sich jedoch aneinander reiben oder verletzen zu können. Der Krystallisator ist in üblicher Weise mit einem Kühl-, bezw. Heizmantel versehen.

Kl. 89k. Nr. 187590 vom 11/4. 1906. [5/9. 1907.]

Friedrich August Klopfer, Dresden-Leubnitz, *Verfahren zur Gewinnung von Stärke und Kleber aus Weizenmehl*. Man hat bereits dem durch Anrühren von *Weizenmehl* mit W. erhaltenen Brei zwecks besserer Scheidung von Kleber und Stärke beim Schleudern Kalk und auch schon Chlornatrium zugesetzt, und zwar wird bei letzterem Verf. eine völlige Lsg. des Klebers, welche auch die Weizenmehlextraktstoffe enthält, neben der in einer einzigen Schicht vorhandenen Weizenstärke (*großkörnige Primastärke* und *Kleberstärke*) erhalten, was nicht vorteilhaft ist. Das neue, auch einen Zusatz von Chlornatrium vorsehende Verf. sucht dies nun zu vermeiden, und besteht darin, daß dem W. beim Anrühren des zum Schleudern bestimmten Mehles *Chlornatrium* nur in geringen Mengen bis zu 1% zugesetzt wird, um nicht eine vollständige Lsg. des Klebers, sondern nur eine Lockerung des Kleberzellengewebes und die getrennte Gewinnung von *Kleber, Stärke* u. eines die wasserlöslichen Extraktivstoffe des Weizenmehles enthaltenden *Weizenmehlextraktes* zu erzielen und zwar ohne Zerstörung der Bindung des *Lecithins* an das Eiweiß und die Fermente des Weizenmehles. Es resultiert einmal *Primastärke* u. eine *Kleberbreimasse* neben Weizenmehlextrakt; erstere und letzterer wird gesondert gewonnen und die Kleberbreimasse durch Auswaschen in *Kleberstärke* und unl. Kleber getrennt, welcher als zähe, elastische, kautschukartige Masse gewonnen wird und ein wertvolles Nahrungsmittel bildet.

Schluß der Redaktion: den 18. November 1907.