

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 24.

11. Dezember.

Apparate.

Ferdinand Pilz, *Heber mit Quecksilberschluß*. Vf. beschreibt als Ersatz des früher (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 7. 819; C. 1905. I. 133) veröffentlichten Hebers mit Quecksilberschluß eine wesentlich einfachere Vorrichtung. Von der Laugenflasche *A* (Figur 55) führt das Heberrohr *h* von 10 mm lichter Weite, aus starkwandigem Glas bestehend, zum Quecksilberschluß. Derselbe besteht darin, daß das untere Ende des Heberrohres in eine starkwandige Eprouvette *E* führt, die ein seitliches, ansteigendes Auslaufrohr hat und in der sich einige ccm Quecksilber befinden. Die innere lichte Weite des Auslaufrohres muß ebenso groß wie die des Heberrohres sein. Die Eprouvette ruht auf einer Spiralfeder *F* in einem Glaszylinder *C*. Bei ausgestreckter Feder ist der Abschluß der Lauge durch das Quecksilber hergestellt. Durch Abwärtsdrücken der Eprouvette *E* wird das Heberende frei, die Lauge steigt und kommt beim Ausflußrohr *r* zum Ausfluß. Zum Schutz gegen Verstauben ist die Eprouvette bei *b* durch eine Korkscheibe verschlossen. Der App. wird durch die Firma ROHRBECK, Wien, geliefert. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 10. 757—58. Oktober. Wien. K. K. landw.-chem. Versuchsstation.) BRAHM.

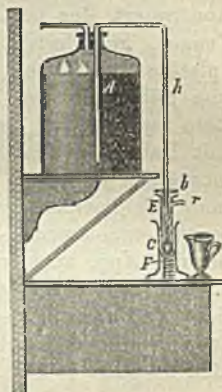


Fig. 55.

H. Pellet, *Neuer Ofen zum Konzentrieren schwierig eindampfbarer Flüssigkeiten*. Das heftige Stoßen, welches Fl., in denen sich Ndd. ausgeschieden haben, beim Eindampfen zeigen, kann man vermeiden, wenn man in der Weise erwärmt, daß die Abdampfschalen nur von der Seite und von oben, nicht aber vom Boden her geheizt werden. Ein Ofen, der sich zu diesem Zweck eignet, ist von A. Bellemère, Paris, rue de Maubeuge 63, konstruiert und von ebenda zu beziehen. Er besteht aus einem Sandbado, auf welchem in gewöhnlicher Art eingedampft werden kann. Darüber befindet sich eine gußeiserne Decke, die durch einen besonderen Brenner zum Glühen erhitzt wird. Durch die von dieser Platte ausgestrahlte Wärme werden auf einem besonderen Träger stehende Schalen, in welchen sich die zum Stoßen neigenden Fl. befinden, geheizt. Der App. wird auch in Kupfer oder mit Porzellanverkleidung ausgeführt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 105—6. Juli-August. [3/6.*]) MEISENHEIMER.

Hermann J. Reiff, *Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation*. Bezugnehmend auf die Arbeit von L. UBBELOHDE (C. 1906. II. 193; 1907. I. 1085) über XI. 2.

Messungen mit der Kompressionsmethode, bemerkt Vf., daß vom physikalischen Standpunkte aus diese Methode bezüglich der Zuverlässigkeit ihrer Resultate stark anzuzweifeln sei. Das vom Vf. neuerdings konstruierte *Kompressionsvakuummeter* (vgl. auch Physikal. Ztschr. 8. 124; C. 1907. I. 1298) ist eine Verbesserung seines bereits früher (Chem. Ztschr. 4. 426; C. 1905. II. 1065) beschriebenen App. unter Berücksichtigung der von A. WOHL und M. S. LOSANITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4149; C. 1906. I. 425) bei ihrem Instrument angegebenen Vorzüge. Bezüglich der näheren Einrichtung und Handhabung des Instruments muß auf das Original und die dort befindlichen Abbildungen verwiesen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1894—97. 1/11. [11/6.] Wetzlar.)
VOLLAND.

P. Pacottet, *Abmessung bestimmter Mengen von flüssiger schwefeliger Säure und anderen verflüssigten Gasen.* Das bisher übliche Verf. des Ausschweifens von Fässern und Weinen durch Abrennen von Schwefel bringt mancherlei Übelstände mit sich, die sich durch Anwendung von *flüssiger schwefeliger Säure* vermeiden lassen. Um bequem bestimmte Mengen dieser Substanz abmessen zu können, hat Vf. einen App. konstruiert, der im Original abgebildet ist. Er besteht im wesentlichen aus einem engen, graduierten Glaszylinder, der oben und unten durch aufgepreßte Kupferplatten geschlossen ist. Durch die untere Platte führen zwei mit Hahn versehene Röhren in den Zylinder, von denen die eine zum Füllen des Gefäßes, die andere zum Austritt des Gases bestimmt ist. Auch die obere Platte trägt ein Rohr mit Hahn, es dient dazu, beim Füllen des App. die im Inneren befindliche Luft entweichen zu lassen. Zum Gebrauche größerer Mengen sind ähnliche App., sogenannte *Sulfitometer*, ganz aus Kupfer konstruiert. Die fl. schwefelige S. wird aus Bomben entnommen. — Verwendet man statt des Glasgefäßes eine Stahlflasche, so kann der App. auch zum Abmessen von verflüssigter *Kohlensäure* verwendet werden. Die Entnahme eines bestimmten Volumens wird in diesem Falle dadurch ermöglicht, daß sich in der Fl. ein Schwimmer befindet, welcher den Gasaustritt automatisch versperrt, sobald das gewünschte Niveau erreicht ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1660—65. Juni.)
MEISENHEIMER.

W. C. Heraeus, *Über eine Ursache der Zerstörung von Platingefäßen.* (Nach Verss. von W. Geibel.) Vf., der schon früher (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 15. 917; C. 1902. II. 1013) auf die Zerstörung der Platintiegel bei *Phosphatanalysen* durch die Dissoziation des ausgetriebenen NH_3 aufmerksam gemacht hat, erwähnt zunächst einen Fall, in dem eine große Platinschale beim Schmelzen von Sulfat rissig wurde.

Einen Grund, der beim Glühen von Platingefäßen in Bunsenbrennern stets für die Zerstörung in Betracht kommen kann, falls reduzierbare Substanzen geglüht werden, ist in dem *äußeren Flammenkegel* zu suchen. Letzterer enthält noch unverbrauchten *Wasserstoff*, der bekanntlich durch Platin diffundiert (vgl. SIEVERTS, S. 1769). Erhitzt man also einen Tiegel, in dem sich eine reduzierbare Substanz befindet, deren Reduktionsprodd. den Tiegel angreifen, nicht über der Flamme, sondern in ihrem oberen, gewöhnlich als ungefährlich betrachteten Teil — wie man es zur Erzielung einer hohen Glühtemperatur stets tut —, so wird durch die besonders energische Wrkg. des diffundierenden H die Zerstörung des Tiegels eintreten. Die Zeit, in der dies geschieht, wird sehr von den Versuchsbedingungen abhängig sein. — Eine Reihe von ausgeführten Verss. (s. Original) haben obige Annahme bestätigt. In gewissen Fällen wird somit ein elektrisches Glühen dem in der Flamme vorzuziehen sein. Vf. erwähnt schließlich, daß selbstverständlich die Versuchsergebnisse nicht so zu deuten seien, als wäre nun der Grund für alle sonst unerklärten Fälle gefunden, in denen ein Platingefäß brüchig wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1892—94. 1/11. [3/10.]
VOLLAND.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. J. Pope und W. Barlow, *Die Natur der Wertigkeit*. Vf. zeigen, wie ihre (Proceedings Chem. Soc. 22. 264; C. 1907. I. 2; ferner Journ. Chem. Soc. London 89. 1675; C. 1907. I. 603 u. schließlich S. 1050) entwickelte Theorie, daß das Atomvolumen der Wertigkeit proportional ist, mit den kristallographischen Beobachtungen an Mineralien und organischen Verbb. im Einklang steht. (Chem. News 96. 79—82. 90—92. 16. u. 23. August.) ETZOLD.

Norman R. Campbell, *Die Anzahl der Elektronen in einem Atom*. Ist ein Atom lediglich aus Elektronen zusammengesetzt, so muß die Anzahl N der Elektronen sehr groß sein, da ihre Masse m sehr klein ist. Es ist dann nämlich

$$N = \frac{A \cdot M}{m};$$

A ist das Atomgewicht und M die Masse eines Wasserstoffatoms. Andererseits hat THOMSON berechnet, daß die Anzahl der Elektronen im Atom von derselben Größenordnung ist, wie das Atomgewicht selbst angibt. (Philos. Magazine [4] 6. 769; C. 1906. II. 195.) Der Vf. schlägt zur Berechnung folgenden allerdings spekulativen Weg vor. Wenn man die potentielle Energie eines Elektrons innerhalb des Atoms kennen würde, so könnte man aus der Gesamtenergie, die bei der Zers. eines Radiumatoms frei wird, die Anzahl der Elektronen berechnen. Schätzungsweise kann man annehmen, daß diese unbekannte potentielle Energie mindestens gleich der kinetischen Energie ist, die ein Elektron außerhalb des Atoms besitzt. Aus dem geringsten Wert dieser Größe, nämlich dem für δ -Strahlen gültigen, wird dann die potentielle Energie eines Elektrons zu $6,7 \cdot 10^{-11}$ Erg geschätzt. Da der Gesamtenergiegehalt des Ra-Atoms $1,7 \cdot 10^{-6}$ Erg beträgt, so müssen im Ra-Atom $2,5 \cdot 10^6$ Elektronen vorhanden sein. Diese Zahl stimmt der Größenordnung nach mit der ersten oben erwähnten Annahme überein. Mit Hilfe einer anderen Annahme über die Größe der potentiellen Energie eines einzelnen Elektrons läßt sich zeigen, daß die Anzahl N für Ra nicht kleiner als 1200 sein kann. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 287—95. 15/10. [6/5*.] Trinity College.) SACKUR.

G. W. C. Kaye, *Die selektive Absorption von Röntgenstrahlen*. Eine Reihe von neueren Unters. hat ergeben, daß zwischen der Fähigkeit der Metalle Sekundärstrahlen auszusenden, und ihrem Atomgewicht Beziehungen bestehen. Zur weiteren Unters. dieser Frage wurde in einer Röntgenröhre das Metall der Antikathode variiert und die durch ein dünnes Al-Fenster austretende Strahlenmenge elektrometrisch gemessen. Zur Verwendung als Antikathode kamen ebene Platten von Blei, Platin, Silber, Kupfer, Nickel, Eisen und Aluminium. Zunächst ergab sich keine deutliche Abhängigkeit der Strahlung vom Atomgewicht. Wurde aber ein Aluminiumschirm dazwischen geschaltet, so war die durch den Schirm hindurchgehende Strahlenmenge direkt proportional dem Atomgewicht der Antikathode. Das einfache Proportionalitätsgesetz gilt also nur für die weniger leicht absorbierbaren Bestandteile der Strahlung. Eine Ausnahme bildete Silber, welches allerdings keine reine Oberfläche besaß, da diese momentan von dem Quecksilber der Luftpumpe angegriffen wurde. Nimmt man eine Deckschicht von AgHg an, und schreibt diesem Amalgam das mittlere Atomgewicht $\frac{108 + 200}{2} = 154$ zu, so gilt wiederum das Proportionalitätsgesetz. Benutzt man an Stelle des Aluminiums Schirme aus schwereren Metallen, so zeigt sich auffälligerweise, daß die Strahlen

besonders wenig absorbiert werden, wenn Antikathode u. Schirm aus dem gleichen Metall sind, oder wenn ihre Atomgewichte nur wenig differieren. Daraus geht hervor, daß im Innern der Antikathode, auf dem Wege zur Oberfläche hin, eine selektive Absorption stattfindet, so daß die heraustretenden Strahlen von dem gleichen Metall nicht mehr stark absorbiert werden können. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 236—45. 15/10. [6/5*.] Cavendish Lab.) SACKUR.

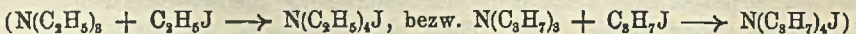
P. Walden, *Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. IX. Teil. Elektrostriktion.* (Forts. von S. 507.) Auch in organischen Lösungsmitteln vermindert sich mit zunehmender Verdünnung das *Molekularvolumen* φ , während der *Dissoziationsgrad* α zunimmt. Die früheren Arbeiten über das Molekularvolumen in Lsg. und die Elektrostriktion (J. TRAUBE, NERNST und DRUDE etc.) werden ausführlich rekapituliert. In W. fand man für die Größe $\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\alpha_2 - \alpha_1}$ 8—11 und 12,5—13,5 cm.

Für nichtwss. Lösungsmittel liegen noch wenig Daten vor. Der Vf. untersucht in erster Linie den „Normalelektrolyten“ *Tetraäthylammoniumjodid* in Methylalkohol, Nitromethan, Acetonitril, Propionitril, Methylrhodanid, Glykol, Salicylaldehyd und Furfurol. Sämtliche Lösungsmittel werden in frisch destilliertem Zustand benutzt, sämtliche Lsgg. durch direktes Einwiegen bestimmt. Ein Pyknometer von 50 ccm wird verwandt, die Versuchstemperatur ist 25°. Die Verdünnung liegt zwischen $V = 2,5$ und $V = 50$ l. Die Unsicherheit ist 2—4 Stellen der fünften Dezimale. Während das Molekularvolumen des festen Tetraäthylammoniumjodids bei 25° 164,2 cm³ ist, schwankt der Wert in Lsg. zwischen 155,7 (Propionitril) und 180,7 (Glykol). Auch hier entspricht in allen Lösungsmitteln einer Abnahme von φ eine

Zunahme von α . $\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\alpha_2 - \alpha_1}$ liegt zwischen 10,7 u. 14,9 cm. Der Wert ist innerhalb der Versuchsfehler konstant und ebenso groß wie der an binären Elektrolyten in W. gefundene. Anhangsweise wird noch *Tetrapropylammoniumjodid* in Epichlorhydrin, Propionitril und Aceton und *Kaliumjodid* in A., Aceton und Acetonitril untersucht. Mit Ausnahme von Aceton, das seiner Flüchtigkeit wegen unsichere Resultate gibt, erhält der Vf. auch hier ähnliche Werte, die zwischen 13,2 u. 17,4 liegen. Als Resultat ergibt sich also, daß die Molekel eines binären Salzes bei ihrer vollständigen Dissoziation eine Kontraktion (Elektrostriktion) erzeugt, welche im Mittel 13—14 cm beträgt u. von der Natur des binären Salzes, sowie des organischen Lösungsmittels unabhängig ist.

Ein Zusammenhang zwischen der Diskrepanz der Mol.-Refr. und der Elektrostriktionen des Tetraäthylammoniumjodids in verschiedenen Lösungsmitteln läßt sich nicht erkennen.

Vergleicht man die Volumina der fl. Komponenten



mit den Volumina der gel. Salze und der festen, so ergibt sich, daß die Volumenveränderungen beider Jodide in den drei Zuständen, fl. Gemisch \rightarrow festes Salz \rightarrow gel. Elektrolyt, praktisch die gleichen sind, etwa 71 cm. Analoges gilt bekanntlich für wss. Lsgg. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 87—100. 23/7. [23/5.] Riga. Phys.-chem. Lab. des Polytechn.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. J. Thomson, *Über die Theorie der Drehung der Polarisationssebene durch Lösungen.* Der Vf. untersucht die Frage, unter welchen Bedingungen eine Ansammlung von Atomen das Vermögen hat, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen, unter der Voraussetzung, daß jedes Atom aus einer Anzahl starr miteinander verbundener elektrischer Teilchen besteht. Der Gang der Unters. ist ein

rein mathematischer, er läßt sich ebensowenig wie das Resultat im Referat kurz wiedergeben. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 313—17. 15/10. [20/5*.] SACKUR.

J. E. Furvis, *Der Einfluß eines starken magnetischen Feldes auf die Funkenspektren von Blei, Zinn, Antimon, Wismut und Gold.* (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 325; C. 1907. I. 620.) Das benutzte magnetische Feld hatte eine Stärke von 39 980 Einheiten, die App. und Methoden waren dieselben, die früher angewendet worden. Innerhalb jedes einzelnen Spektrums aller der untersuchten Metalle gibt es eine Reihe von Linien, die in ganz gleicher Weise vom Magnetfeld beeinflußt werden. Auch beim Vergleich der Spektren der verschiedenen Metalle ergeben sich derartige Analogien und Übereinstimmungen sogar für Gold, Blei und Antimon, deren Spektren bisher noch nicht in Beziehung zu den Spektren anderer Metalle gesetzt werden konnten. Es gibt also in den Spektren aller auch noch so verschiedenartiger Metalle eine Reihe von Linien, die zu demselben Typus gehören. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 217—27. 15/10. [6/5*] St. Johns College.) SACKUR.

Ernst Beckmann, *Studien zur Präzisierung der Siedemethode.* Die verschiedenen konstruierten App. liefern, namentlich bei Benutzung niedriger Konzentration, nicht immer die gleichen Konstanten. Einleiten von Dampf der Fl. führt namentlich bei höher sd. Fl. zu zu kleinen Konstanten. Elektrisches Heizen der Fl. (Pt-Draht auf einen Glasstab gewickelt) und direktes Heizen des Dampfmantels führt bei mittleren Kpp. mitunter zu Unregelmäßigkeiten. Manche Substanzen ändern die Sieverhältnisse u. führen lokale Überhitzungen herbei. Dagegen hilft die Verwendung von viel Füllmaterial, das auch bei elektrischem Heizen nicht zu entbehren ist, Anbringung einer Einschnürung oder eines Diaphragmas am Siederohr, vorherige Aufleg. einer schaubildenden Fl., auch Entfernung des Thermometergefäßes aus der Flüssigkeit. Das Thermometer stellt sich im Dampf der Lsgg. sehr verschieden schnell ein; vorübergehende Benetzung des Thermometers mit der Lösung empfiehlt sich. (Physikal. Ztschr. 8. 790—91. 24/10. [11/9*] Leipzig.)

W. A. ROHR-Greifswald.

S. F. Acree und J. M. Johnson, *Studien über Katalyse.* 4. Die Verseifung von Estern und Säureamiden, die Inversion von Rohrzucker und ähnlichen Hydrolysen werden durch SS. beschleunigt, u. diese Beschleunigung wird im allgemeinen als eine typisch katalytische angesehen. Man nimmt dabei gewöhnlich an, daß während der Rk. die Konzentration des Katalysators nicht geändert wird, die Geschwindigkeit der Menge des Katalysators proportional und das Gleichgewicht von dieser unabhängig ist. Der Zweck der vorliegenden ausführlichen Abhandlung ist es, an der Hand der Literatur und einer Reihe von neuen Unterss. zu zeigen, daß diese 3 Gesetze nicht immer erfüllt sind, daß vielmehr bei der Katalyse derartiger Rkk. durch SS., Salze u. Basen der Katalysator stets bis zu einem gewissen Grade mit einem oder mehreren der Reaktionsbestandteile reagiert u. die Beschleunigung oder Verzögerung nur in der Konzentrationsveränderung eines Reaktionsbestandteiles entsprechend dem Massenwirkungsgesetze ihre Ursache hat. Zu diesem Zweck wurden die folgenden Rkk. kinetisch verfolgt: Die Umwandlung von *Acetylhalogenaminobenzol* in *Acetanilinderivate* bei Ggw. von SS. nach der Gleichung:



Als Lösungsmittel diente Essigsäure, als katalysierende S. Chlor- und Bromwasserstoff bei 25° (S. 311). Ferner die Rk. zwischen *Aceton* und *Hydroxylamin* unter B. von Acetoxim. Der Gehalt an Hydroxylamin wurde durch Titration mit Jod bei Ggw. von Natriumphosphat bestimmt; die Rk. ist umkehrbar und führt zu

einem Gleichgewicht, das von der Menge der zugesetzten Base oder S. abhängig ist. Das Gleiche gilt von der Rk. zwischen *Aceton* und *Phenylhydrazin*.

Die Resultate, die im einzelnen im Referat nicht wiederzugeben sind, führen zu der oben bereits erwähnten Schlußfolgerung. (Amer. Chem. Journ. **38**, 258 bis 355. September. 1/5. JOHN HOPKINS Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Eduardo Filippi, *Über die Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von verschiedenen Substanzen*. Vf. kommt nach seinen Unterss. zu dem Ergebnis, daß alle inerten Pulver, wie Glas, Mehl, Talk, Pflanzenkohle, Koks, Knochenkohle, das Wasserstoffsperoxyd nach dem HENRICHSEN Gesetz der Katalyse durch kolloidale Metalle zersetzen. Die Geschwindigkeit der Zers. ist unabhängig von der Konzentration des Wasserstoffsperoxyds und proportional der Menge u. der Oberfläche der hinzugefügten Substanz, ohne ein konstantes arithmetisches Verhältnis feststellen zu können. Alle fein verteilten Körper, wie auch die Metallpulver, geben die Guajackr. In gleicher Weise zers. H_2O_2 , verschiedene fermenthaltige, organische Substanzen, die die Guajackr. geben, wie andere, die fermentfrei sind und nicht fähig sind, die Guajackr. zu geben. Daher sind weder die Zers. von H_2O_2 , noch die Guajackr. genügende Proben, um die Natur des in einer Substanz vorhandenen Fermentes festzustellen. (Arch. d. Farmacol. speriment. **6**, 363—95. Juni-Juli. Florenz. Lab. di Materia Medica del R. Ist. di Studi super.) RONA.

H. Lee und A. Beyer, *Über die Bedeutung von Gleichstrom oder Wechselstrom bei elektrischer Erhitzung von Luft oder von Schmelzflüssen*. Die Verss. von FOERSTER (Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 536; C. 1906. II. 848) und anderen haben gelehrt, daß die *Stickstoffverbrennung* im Flammenbogen eine rein thermische Wrkg. ist. Andererseits hat BERTHELOT neuerdings gefunden (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**, 1367; C. 1906. II. 403), daß auch bei der stillen elektrischen Entladung Salpetersäure gebildet wird. Zur Klarstellung dieser Frage wurde untersucht, ob bei Anwendung von Gleich- und Wechselstrom die Ausbeute an Salpetersäure lediglich von der Wattzahl abhängig wäre. Zur Verwendung kamen Elektroden aus Eisen, Platin u. Nernststiften, die in einem Glasgefäß von etwa 1 l Inhalt brannten. Die Luft wurde in langsamem Strome hindurchgesaugt u. ihr Gehalt an Stickoxyden in Absorption Gefäßen festgestellt. Zunächst ergab sich, daß die Ausbeute durch Erhöhung der Luftgeschwindigkeit, also durch rasche Abkühlung, gesteigert werden kann. An Eisenelektroden ist die Ausbeute für gleiche Wattzahl für Gleich- und Wechselstrom etwa die gleiche, nämlich unter sonst gleichen Versuchsbedingungen etwa 0,3 g HNO_3 für 100 Watt. An Platinelektroden ist sie kleiner, besonders bei Wechselstrom. Hier liegt nämlich der Wattverbrauch nicht hauptsächlich im Lichtbogen selbst, sondern zu einem beträchtlichen Teil in der unmittelbaren Nähe der Elektroden, so daß die zur Erwärmung der Luft verfügbare Energie verringert wird. An Nernststiften dagegen ist die Ausbeute am größten (4 zu 3 bei Eisenelektroden). Da Nernststifte weißglühend bleiben ohne abzuschmelzen, so muß bei ihnen die thermische Ausnützung der elektrischen Energie die günstigste sein.

Zum Durchtritt der gleichen elektrischen Energie aus Metallelektroden in Luft ist bei Wechselstrom eine erheblich höhere Spannung erforderlich, als bei Gleichstrom, weil der Lichtbogen beständig abreißt u. neu entzündet werden muß. Dies gilt jedoch für den gewöhnlichen Kohlelichtbogenofen nicht, weil die Elektroden durch Strahlung von den heißen Ofenwänden dauernd hoch erhitzt gehalten werden. Daher führten Verss. über die *Carbidschmelze* in einem Tiegelofen unter gleichen

Umständen zu einer gleich günstigen Ausnutzung von Gleich- und Wechselstrom. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 701—7. 1/11. [15/10.] Lab. f. Elektroch. u. physik. Chem. Techn. Hochschule. Dresden.) SACKUR.

H. Erdmann, *Feste Luft*. Verflüssigt man trockene, CO_2 -freie Preßluft bei etwa 1—4 Atm. Überdruck in dem vom Vf. konstruierten (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1207; C. 1906. I. 1688) Kühlapparat und bringt die erhaltene klare Fl., welche in ihrer Zus. genau der atmosphärischen Luft entspricht (die in dem gewöhnlichen Verflüssigungsapp. hergestellte fl. Luft weicht in der Zus. sehr weit von der atmosphärischen Luft ab), in ein gutes Vakuum (10—20 mm Hg), so verwandelt sich die Fl. bald in einen Krystallbrei; es erfolgt eine *Auskrystallisation des Stickstoffs*, welcher hohen Schmelzpunkt hat. Namentlich für die Scheidung des N vom O ist diese Krystallisationsmethode wirkungsvoller als die bisher übliche Fraktioniermethode. Die FF. von O und N verhalten sich wie 100 : 150, die der Kpp. wie 112 : 100. — Vf. gibt *Schmelzpunkte* (in absolutem Maß) und *Siedepunkte* (bei 760 mm und in absolutem Maß = kritische Temperatur) der Bestandteile der Luft an:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 760 mm	absolut
Wasser	273	373	643
Kohlensäure	216	195	304
Ammoniak	198	235	404
Xenon	133	164	288
Krypton	104	121	211
Methan	89	113	191
Argon	85	87	156
Stickstoff	60	78	124
Sauerstoff	unter 40	91	154
Neon	20	30	53
Wasserstoff	16	20	35
Helium	1?	1 $\frac{1}{2}$?	5?

Aus käuflichem Stickgas erhält man so große, leicht von der Mutterlauge trennbare Krystalle und daraus N im absolut reinen Zustande. Weiter kann man auf diese Weise aus der atmosphärischen Luft reinen N abscheiden. Flüssiger N verbrennt mit Ca unter Funkensprühen, wobei der charakteristische Nitridgeruch auftritt. Zur Darst. der fl. Luft zieht Vf. den HAMPSONSchen App. dem LINDESchen vor. (Chem.-Ztg. 31. 1075. 26/10. [23/10.*] Berlin. Anorg. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

A. Guntz u. Broniewski, *Über den Schmelzpunkt des Arsens*. Nach MALLET schm. das As zwischen dem Sb und Ag. Vf. haben durch Dest. im H-Strom gereinigtes As in evakuierten Glas- und Quarzröhren erhitzt und gefunden, daß das As keinen scharfen F. besitzt, sondern vor dem Schmelzen zu einer Paste erweicht. Geschmolzenes As ist glänzend stahlgrau, nicht geschmolzenes matt schwarz. Das As schmilzt um so rascher, je höher die Temperatur ist. Wenn ein und dieselbe Menge As bei 1200° augenblicklich, bei 700° innerhalb 10 Minuten geschmolzen ist, so braucht sie bei 520° hierzu 12 Stunden. 500° kann als der F. des As, d. h. als die niedrigste Temperatur betrachtet werden, bei welcher As mit der Zeit zu einer zähflüssigen Fl. schmilzt. — Bei 1200° wurde die Innenseite der Quarzröhren stark matt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 977—78. 20/9. bis 5/10.) DÜSTERBEHN.

J. M. Bell u. W. C. Taber, *Ein vermeintlicher Ammoniumsungenit*, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Vgl. D'ANS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3326; C. 1906. II. 1638 u. BELL u. TABER, Journ. of Physical Chem. 10. 119; C. 1906. I. 1689.) Die Vf. prüften die Wrkg. des Waschens des Rückstandes von der Mutterlauge mittels 50%ig. A., dann mit 50%ig. Alkohol-Äther-Gemisch nach D'ANS; sie saugten soweit als möglich ab und trockneten bei etwa 40°, bis kein Alkohol- oder Äthergeruch mehr wahrnehmbar war. Es zeigte sich, daß diese Methode eine rasche Zere. der Krystalle herbeiführte und jedes auf der Zere. des so erhaltenen Rückstandes basierende analytische Resultat ungültig ist, weil es die Menge des Ca im Rückstande steigert. — Die Analyse muß durch indirekte Methoden vorgenommen werden und zeigt dann die von den Vf. früher gegebene Formel $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ an. (Journ. of Physical Chem. 11. 492—94. 6/7. Washington. Bureau of Soils. U. S. Departm. of Agric.) BLOCH.

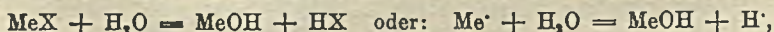
F. K. Cameron, *Calciumsulfat in wässrigen Lösungen von Natriumchlorid*. (Vgl. CAMERON, Journ. of Physical Chem. 5. 556; C. 1902. I. 164; ARTH und CRÉTIEN, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 778; C. 1906. II. 1712.) W. C. TABER bestimmte die Löslichkeitskurve von Calciumsulfat in Lsgg. von NaCl verschiedener Konzentration bei 80°. Im allgemeinen stimmen die Resultate mit den früheren des Vfs. überein. Die Kurve scheint einen Maximalpunkt für eine Lsg. zu haben, die etwa 7,3 g CaSO_4 und 155 g NaCl im Liter enthält. Keine der Lsgg. war alkal. oder sauer. Überdies zeigte die Analyse, daß sogar in Ggw. von Lsgg., die mehr als 290 g NaCl im Liter enthalten, die feste Phase Ca und SO_4 in dem von der Formel CaSO_4 verlangten Verhältnis enthalte und keine andere Base oder S. in der festen Phase vorhanden war. Es findet also keine nennenswerte Hydrolyse des CaSO_4 statt und innerhalb der Temperaturgrenzen von 25 u. 80° bildet CaSO_4 kein Doppelsalz in Lsgg. von NaCl bei irgendwelcher Konzentration des letzteren. — Die Ca-Bestst. fielen gewöhnlich zu hoch aus, da der Nd. von Calciumoxalat größere oder geringere Mengen von NaCl mit niederriß; zu genauen Resultaten waren Wiederauflösung und nochmalige Fällung nötig. Die Löslichkeit des Calciumoxalats in der Mutterlauge war zu vernachlässigen, dagegen ist die des BaSO_4 in NaCl-Lsgg. sehr ins Gewicht fallend. (Journ. of Physical Chem. 11. 495—96. 6/7. Washington. Bureau of Soils. U. S. Departm. of Agric.) BLOCH.

P. Pfeiffer, *Hydroxypyridinchromsalze (Beitrag zur Kenntnis der additiven Salzbildung bei Metallhydroxyden)*. Vf. hat gezeigt, daß aus den Tetraquodipyridinchromsalzen $[\text{CrPy}_4(\text{OH})_2]\text{X}_2$ durch systematische Wegnahme von S.-Mol. Monohydroxo-, Dihydroxysalze und eine Trihydroxoverb. abgeleitet werden können (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1864; C. 1906. II. 208). I. Es ist jetzt gelungen, außer den schon bekannten Darstellungsweisen: 1. Abspaltung von S. durch Py (Pyridin) und NH_3 oder echte Basen und schrittweise Addition von S.-Mol. an Polyhydroxoverbb. eine dritte Darstellungsweise aufzufinden. Bei dieser behandelt man Aquosalze in wss. Lsg. mit Neutralsalzen. Dies ist daraus zu erklären, daß in den wss. Lsgg. die Aquosalze hydrolysiert sind nach $\text{Me} \cdot \text{OH}_2 \rightarrow \text{Me}(\text{OH}) + \text{H}^+$, also Hydroxosalze in der Lsg. enthalten sind. Wird nun ein Neutralsalz, also negative Ionen hinzugefügt, so wird die Verb. ausfallen, für die der Löslichkeitsgrad überschritten ist, also unter Umständen ein Monohydroxo- oder Dihydroxosalz. Trihydroxosalz höchstens in sehr geringer Menge, weil die Lsgg. sauer sind, Dihydroxoverbb. aber erst neutral reagieren. Die Möglichkeit, Hydroxoverbb. zu fallen, ist um so größer, je schwächer die S. des Tetraquochromsalzes ist. II. Eigenschaften der Hydroxypyridinchromsalze. Von Monohydroxoverbb. sind bekannt Rhodanid und Sulfat, von Dihydroxoverbb. Chlorid, Bromid, Jodid, Rhodanid, Nitrat und Sulfat

und ferner noch das Trihydroxo-aquodipyridinchrom. Dieses bildet wahrscheinlich violette Blättchen. Die Dihydroxoverbb. sind kleine, glänzende Kryställchen. Die Monohydroxoverbb. krystallisieren am besten in kompakten, tafelförmigen, fast schwarzen Krystallen. Ihre was. Lsg. ist graugrün und reagiert sauer, auf Zusatz von S. wird die Lsg. rot, es bildet sich Tetraquosalz. Die Halogenide der Dihydroxoverbb. sind in W. unl. Das Nitrat, Sulfat, Rhodanid sind dagegen ll., mit der gleichen graugrünen, in dicker Schicht rotbraunen Farbe und schwach alkal. Rk. Durch SS. bilden sich auch hier sofort Tetraquosalze. Mit den l. Dihydroxoverbb. kann man leicht doppelte Umsatzrkk. ausführen. Z. B. fällt aus dem Nitrat durch NaCl das Chlorid. Die Verbb. verhalten sich also in dieser Beziehung wie n. Acidosalze, auch in der Farbe (Dichloro-, -bromo-, -hydroxoverbb. haben grüne Lösungsfarbe).

Experimentelles von Osann bearbeitet. *Monohydroxotriaquodipyridinchrom-rhodanid*, $[\text{CrPy}_3(\text{OH})_2(\text{OH})](\text{SCN})$. Über die Darst. vgl. die frühere Arbeit. Bei langsamer Krystallisation (nicht mit Glasstab reiben) tafelförmige, braunviolette, fast schwarze Krystalle. — *Monohydroxotriaquodipyridinchromsulfat*, $[\text{CrPy}_3(\text{OH})_2(\text{OH})]\cdot\text{SO}_4$. Darst. nach der „Essigsäure-Methode“ aus 5 g Dihydroxychlorid in 35 ccm 50%ig. Eg. auf Zusatz von 10 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 30 ccm W. zum Filtrat dunkle, graugüne Blättchen oder fast schwarze Tafeln. — *Dihydroxodiaquodipyridinchromchlorid*, $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$. (Vgl. über die Darst. Ztschr. f. anorg. Ch. 31. 424; C. 1906. II. 522.) In W. swl., in Eg. unl., in wasserhaltigem Eg. mit tiefbordeauxroter Farbe l., daraus durch NaCl, HBr, KJ graugrüne Ndd. — *Dihydroxodiaquodipyridinchromjodid*, $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{J}$. Darst. aus dem vorigen in 50%ig. Eg. und 10 g KJ oder aus Trihydroxochrom und HJ. Graugrüner, in W. swl. krystallinischer Nd. — *Dihydroxodiaquodipyridinchromrhodanid*, $[\text{CrPy}_3(\text{OH})_2(\text{OH})_2](\text{SCN})$. Darst. durch Zusatz von Py zu einer Aufschlammung von Monohydroxorhodanid oder aus Dihydroxonitrat und NH_4SCN . In W. mit graugrüner Farbe l. graubraunes Pulver. — *Dihydroxodiaquodipyridinchromsulfat*, $[\text{CrPy}_3(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\cdot\text{SO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, in W. mit graugrüner, in dicken Schichten rotbrauner Farbe l. — *Dihydroxodiaquodipyridinchromnitrat*, $[\text{CrPy}_3(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{NO}_3$. Darst. aus dem Trihydroxochrom mit HNO_3 und Zusatz von Py zum Filtrat bläulichgräues Pulver. — *Tetraquodipyridinchromnitrat*, $[\text{CrPy}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_2$. B. aus dem Dihydroxonitrat, wenig W. + konz. HNO_3 hellrote, blätterige, in W. und A. ll. zers. Krystallmasse. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4026—36. 26/10. [1/10.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

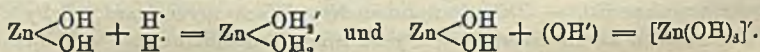
P. Pfeiffer, *Beitrag zur Theorie der Hydrolyse*. Vf. und WERNER haben gezeigt, daß aus den Hydroxoverbb. durch Addition u. nicht durch Substitution von S.-Mol. Salze entstehen, die erst sekundär in Acidosalze übergehen (vergl. z. B. PFEIFFER, S. 966 u. 1589, u. WERNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2614; C. 1907. II. 381) und frühere Arbeiten. Vf. hat auseinandergesetzt, daß man es bei der additiven Salzbildung mit einer allgemeinen Erscheinung zu tun hat, die auch für die Hydroxyde der Schwermetalle ihre Gültigkeit hat, und daraus ist zu folgern, daß die aus der Theorie der additiven Salzbildung nach WERNER sich ergebende Theorie der Hydrolyse auch für die Schwermetalle ihre Gültigkeit hat. Nach AERHENIUS sind für die Hydrolyse folgende Gleichungen maßgebend:



resp. die Gleichgewichtsgleichungen: $\text{Me}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MeOH}$; $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$; d. h. die Metallionen haben eine bestimmte Tendenz, sich mit Hydroxyl zu verbinden. Nach der neuen Theorie (PFEIFFER) ist die Hydrolyse in folgender Weise zu formulieren: $\text{Me}(\text{OH})_n\text{X} = \text{MeOH} + \text{HX}$ oder: $\text{Me}\cdot\text{OH}_n^+ \rightleftharpoons \text{MeOH} + \text{H}^+$; die Hydrolyse ist durch eine Zerfalltendenz des Aquometallions in Hydroxoverb

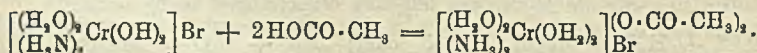
und H' bedingt. Die mathematische Formulierung nach dem Massenwirkungsgesetz führt bei beiden Auffassungen zum gleichen Resultat und erlaubt keine Unterscheidung. Nach ARRHENIUS ist die Dissoziation des W. ein maßgebender Faktor für die Hydrolyse und nach PFEIFFER hat sie wenig Einfluß, doch können die Größen in mathematische Abhängigkeit gebracht werden, u. zwar durch die Beziehungen $\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Me}(\text{OH}_2)' + \text{OH}'$, das in der wss. Lsg. des Hydroxokörpers die basische Rk. bedingt. Für MeOH_2' , Stärke der basischen Natur der Hydroxoverb. ist die B.-Tendenz des Aquometallions und Dissoziation des W. maßgebend. Nach ARRHENIUS ist das Zustandekommen des basischen Charakters unabhängig von der Dissoziation des W. und nur abhängig von der Dissoziationstendenz des Metallhydroxyds. Weiter folgt nach PFEIFFER je größer die Hydrolyse ist, desto größer ist die Zerfalltendenz des Aquometallions, desto geringer das Bindungsvermögen des H' für die Hydroxoverb. und umgekehrt. Die reziproke Hydrolysenkonstante kann geradezu als Komplexbildungskonstante bezeichnet werden. Diese Betrachtungen lassen sich auch auf die Ammoniumsalze übertragen. Da die Hydrolyse für diese Verb. in vielen Fällen festgestellt ist, so ist man auf diese Weise über die Komplexbildungstendenz des H' orientiert.

Vorstehende Betrachtungen wendet Vf. auch auf tautomere Verb. an. *Metallhydroxyde* reagieren nach $\text{MeOH} + \text{HX} \rightarrow \text{Me}(\text{OH}_2)\text{X}$ und nach MIOLATI und BELLUCCI bisweilen nach $\text{Me}'\text{OH} + \text{OHK} \rightarrow [\text{Me}'(\text{OH})_2]\text{K}$. Man kennt also Metallhydroxyde, die H' addieren zu Aquometallionen, und solche, die Hydroxylionen aufnehmen zu negativen Polyhydroxometallionen. Metallhydroxyde, die beide Funktionen enthalten, sind dann amphoter, so daß z. B. beim Zn folgende Gleichungen anzunehmen sind:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4036—42. 26/10. [1/10.] Zürich. Univ.-Lab.] MEUSSER.

A. Werner und J. Dubsky, *Über Dihydroxodiaquodiamminchromisalze*. Beitrag IV zur Theorie der Hydrolyse. WERNER u. KLIEN haben bei der Unters. der Tetraquodiamminchromisalze basische Verb. aufgefunden, für die eine den damaligen Kenntnissen entsprechende Formulierung gewählt wurde, zum Beispiel $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{O}] \text{Br}$. Es war sehr wahrscheinlich, daß die Verb. zu den Hydroxometallialsalzen gehört, was durch eine neue Unters. festgestellt werden sollte. Die Vf. oxydierten Reineckes Salz $[\text{Cr}(\text{SON})_2] \text{K}$ zu $[\text{Br}_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_2] \text{Br}$. Durch Pyridin (Py) wurde aus der wss. Lsg. ein Monohydrat des *Dihydroxodiaquodiamminchromibromids*, $[(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_2] \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$. Dieses verliert bei 60° 1H₂O. Jodid u. Rhodanat enthalten kein überschüssiges W., Dithionat auf 2 Mol. nur 1H₂O. Ein Sulfat ließ sich nicht darstellen. Das Dihydroxobromid ist im W. nicht unl. Aus der frischen Lsg. kann man durch Metallsalze andere Verb. fällen. In Eg. ist es unl., in W. + 1 Tropfen Eg. löst es sich zu Tetraquosalz:

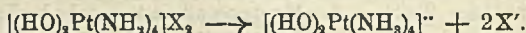


Aus der Lsg. läßt sich aber auch Dihydroxobromid durch KBr wieder fast völlig ausfällen. Löst man die Dihydroxosalze in HBr, so wird durch KBr das Bromid nicht wieder ausgefällt. Die Verb. stehen also in bezug auf Hydrolyse zwischen Hydroxoaquodiäthylendiamminkobaltisalzen u. Hydroxoaquopyridindiamminkobaltisalzen. Das Verhalten in verd. Eg. ist auch hier zur Darst. (Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 35. 277; C. 1902. I. 561) anderer Salze benutzt worden. Auch das in W. unl. *Hydroxodiaquodiamminchromisulfat*, $[(HO)Cr(OH_2)_3]SO_4 + H_2O$, löst sich in verd. Eg. und Propionsäure leicht auf. Durch Zusatz anderer Salze, z. B. KSCN, erhält man Dihydroxobromid.

Experimenteller Teil. *Dibromdiaquodiamminchromibromid*, $[Br_2Cr(OH_2)_2 \cdot (NH_3)_2]Br$. B. aus 25 g Reineckes Salz, gel. in 100 ccm lauwarmem W. u. Einfließenlassen, von 230 g Br innerhalb 3 Stunden, bei nicht über 40°, Krystallisation mit A. waschen. Man muß das Salz mehrere Male umfällen. — *Dihydroxodiaquodiamminchromibromid*, $[(HO)_2Cr(OH_2)(NH_3)_2]Br + H_2O$. B. aus der Lsg. des vorigen + Py, helllila, krystallinischer Nd. — *Chlorid*, $[(HO)_2Cr(OH_2)(NH_3)_2]Cl + H_2O$. B. durch Sättigen der essigsäuren Lsg. des Dihydroxobromids mit RbCl helllila, krystallinischer Nd. — *Jodid*, $[(HO)_2Cr(OH_2)(NH_3)_2]J$, hellrotvioletter Nd. — *Rhodanat*, $[(HO)_2Cr(OH_2)(NH_3)_2]SCN$, rosafarbiger, amorpher, nach dem Umfällen krystallinischer Nd. — *Dithionat*, $[(HO)_2Cr(OH_2)(NH_3)_2]S_2O_6 + H_2O$, blaulila-farbiges, krystallinisches Pulver. — *Hydroxotriaquodiamminchromisulfat*, $[(HO)Cr(OH_2)_3 \cdot (NH_3)_2]SO_4 + H_2O$, ist in verd. Eg. und Propionsäure l. Die Lsg. gibt mit KSCN einen krystallinischen, hellrosa Nd. aus Dihydroxorhodanat, beim Eindunsten ohne Zusatz konnten blaurote Nadeln des Sulfats isoliert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4085—93. 26/10. [2/10.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Werner, *Dihydroxotetramminplatinverbindungen*. V. Beitrag zur Theorie der Hydrolyse. Während Nitrosoaquotetramminrhutensalze durch W. hydrolytisch gespalten werden, aber noch die Fähigkeit haben, S. zu addieren, wird hier gezeigt, daß diese Eigenschaft bei den Dihydroxotetramminplatosalzen nicht mehr in Erscheinung tritt. Diese Verb. sind von CLEVE (Ztschr. f. anorg. Ch. 1. 65) schon, aber nicht ausreichend untersucht worden. Es ließ sich feststellen, daß die auftretenden als isomer vermuteten Formen auf beständige, wasserhaltige, dimorphe Formen zurückzuführen sind. Nach Messungen des Leitvermögens verläuft die elektrolytische Dissoziation nach folgendem Schema:

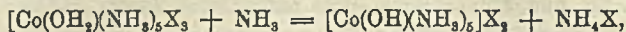


Dihydroxotetramminplatochlorid nimmt nur 1 Mol. S. auf, die übrigen überhaut nicht. Die entstandene Verb. ist außerordentlich unbeständig.

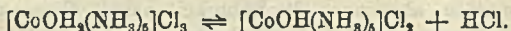
Experimenteller Teil. *Dihydroxotetramminplatosulfat*, $[(HO)_2Pt(NH_3)_4]SO_4$. Über die Darst. vergl. Original. Zusammenhängende Krusten und kugelförmige Aggregate. Die ersteren werden durch Umkrystallisieren in blättrigen Kryställchen als *Hydroxosulfatotetramminplatosulfat*, $[O_4S^OH Pt(NH_3)_4]SO_4 + 3H_2O$, isoliert. Die letzteren führten ebenso beim Fällen der wss. Lsg. mit $Ba(OH)_2$ zu Nadeln des wasserhaltigen Sulfats, manchmal, besonders bei mehrfachem Umkrystallisieren zu wasserfreiem Salz. — *Chlorid*, $[(HO)_2Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Darst. aus Tetramminplatochlorid durch Erwärmen mit H_2O_2 oder aus dem vorigen durch Umsetzung mit $BaCl_2$. Die entstandenen Krystalle zerfallen aus konz. HCl zu Hydroxo-aquotetramminplatochlorid. In viel W. löst sich das Salz mit saurer Rk., durch wenig W. scheidet sich Dihydroxochlorid ab. — *Bromid*, $[(HO)_2Pt(NH_3)_4]Br_2$, durch doppelten Umsatz aus dem Sulfat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4093—97. 26/10. [20/11.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Werner, *Über Hydroxopentamminkobaltisalze*. VI. Beitrag zur Theorie der Hydrolyse. Vf. wollte das Verhalten von Hydroxoverbb. kennen lernen, in denen neben der Hydroxylgruppe keine anderen reaktionsfähigen Gruppen an

die Metallatome gebunden sind. Als solche sind Verbb. geeignet, deren Zentralatome nur NH_3 neben OH enthalten, z. B. $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]\text{X}_3$. Diese entstehen durch Einw. von NH_3 auf Aquopentamminsalze nach der Gleichung:



ähneln durch ihre bläulichrote Farbe den Acidopentamminsalzen und reagieren in wss. Lsg. basisch, doch nicht so, daß Ag_2O aus AgNO_3 abgeschieden wird. Alle Salze verlieren ihr Krystallwasser ohne Änderung der Farbe und sonstige Eigenschaften. Als Aquopentamminsalze können sie daher auch aus anderen Gründen nicht aufgefaßt werden. Z. B. entstehen beim Einleiten von CO_2 Salze, die die Kohlensäure in direkter Bindung mit dem Metallatom enthalten und in wss. Lsg. stark alkal. reagieren, obgleich eine hydrolytische Spaltung ausgeschlossen sein sollte. Beim Erhitzen der wss. Lsg. bilden sich die Hydroxoverbb. zurück, CO_2 entweicht. Durch NH_3 entstehen die vom Vf. und GOSLINGS schon auf andere Weise dargestellten *Carbonatopentamminsalze*, $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_5]\text{X}$. — Durch Säureanhydride erfolgt Acetylierung der Hydroxylgruppe in den Hydroxopentamminkobaltisalzen fast momentan. B. Es entstehen z. B. *Acetatopentamminkobaltisalze*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3(\text{NH}_3)_5]\text{X}_3$, die recht beständig sind. Die Hydroxopentamminsalze (basisch) können zu den Aquopentamminsalzen (sauer), Acidopentamminsalzen (neutral) und Hexamminsalzen (neutral) in genetische Beziehung gebracht werden. Da nur die Aquosalze sauer sind, muß dem H_2O -Mol. eine prinzipielle Bedeutung bei der Hydrolyse zukommen, so daß diese, da NH_3 -Hydroxoverbb. entstehen läßt, nur folgendermaßen verlaufen kann:



Bei dieser Formulierung ist die Rolle des Lösungswasser noch nicht berücksichtigt. Diese besteht darin, daß sich H der S. mit H_2O zu Additionsverbb. des Oxoniumtypus $[\text{H}(\text{OH}_2)_n]\text{X}$ vereinigt. Es liegt also ein Gleichgewichtszustand zwischen 2 Sauerstoffverbb. vor, die bestrebt sind, sich mit S. unter B. von Oxoniumsalzen zu vereinigen.

Experimenteller Teil. I. Hydroxopentamminkobaltisalze. Zur Darst. der Verbb. ging man von Aquopentamminkobaltisalzen aus, die aus Chloropentamminkobaltichlorid, das nach JÖRGENSEN leicht herzustellen ist, erhalten werden konnten. — *Nitrat*, $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$. B. aus 5 g Aquonitrat durch Übergießen mit 25 ccm konz. NH_3 und Zusatz von sd. A. In W. ist das Nitrat mit blauroter Farbe l., in h. leichter als in k. Aus der Lsg. krystallisieren blutrote Nadeln. Aus NH_4 -Salzen wird NH_3 abgeschieden. Durch CO_2 scheidet sich *Bicarbonatopentamminkobaltnitrat*, $[\text{CoO}\cdot\text{CO}_2\text{H}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$, aus, mit Essigsäureanhydrid *Acetatopentamminkobaltnitrat*. — *Chlorid*, $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, glänzende, in W. mit blauroter Farbe l. Schüppchen. — *Bromid*, $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$, blaßbläulichrotes Pulver, das wasserfreie Salz ist mehr blaurot. — *Jodid*, $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]\text{J}_2$, violettes Krystallpulver. — *Dithionat*, $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]\text{S}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, kurze Prismen und carminrote Blättchen.

H. Bicarbonatopentamminkobaltisalze. *Nitrat*, $[\text{CoO}\cdot\text{CO}_2\text{H}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$. Durch Einleiten von CO_2 in die wss. Lsg. des Hydroxonitrats während $1\frac{1}{2}$ Stdn., blaßcarminrotes, beständiges, kleinkrystallinisches Salz, dessen wss. Lsg. stark alkal. reagiert, in der Kälte beständig ist, beim Erwärmen CO_2 abgibt und Hydroxonitrat regeneriert. — *Bicarbonatobromid*, $[\text{CoO}\cdot\text{CO}_2\text{H}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$, violettrote, feine Nadeln. — Verreibt man das Nitrat mit 10% ig. NH_3 , filtriert nach 15 Min., löst den Rückstand in W. und versetzt die Lsg. mit dem gleichen Volumen A., so scheiden sich glänzende Nadeln des vom Vf. u. GOSLINGS beschriebenen *Carbonatopentamminkobaltnitrats*, $[\text{Co}\cdot\text{CO}_3(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, ab. Die Salze reagieren in

wss. Lsg. stark alkalisch. — *Dithionat*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{O} \cdot \text{CO}_2\text{H})]\text{S}_2\text{O}_8$, ziegelrotes Krystallpulver.

III. Acetatopentamminkobaltisalze. *Nitrat*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3](\text{NO}_3)_2$. Durch Verreiben von 10 g Hydroxonitrat mit Essigsäureanhydrid, violettrotes Salz, beim Umkrystallisieren mit viel W. und NaNO_3 leuchtend carminrotes Krystallpulver. — *Jodid*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)]\text{J}_2$. B. aus dem vorigen durch Lsg. von KJ gelbstichig carmoisinrotes Krystallpulver. — *Chloroplatoat*, $[\text{Co}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot (\text{NH}_3)_6]\text{PtCl}_4$, glänzende Nadeln.

IV. Propionatopentamminkobaltisalze. B. durch Verreiben von Hydroxonitrat mit Propionsäureanhydrid, blaßviolettes, in W. sl. Pulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4098—4112. 26/10. [2/10.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Werner, *Über Hydroxoäquotetramminkobaltisalze*. Zweck der folgenden Unters. war es, den Einfluß der Nitrogruppe auf das an Co gekettete Hydroxyl zu bestimmen. Dazu war nötig, Hydroxoäquosalze kennen zu lernen. Diaquotetramminsalz, das sich, wie JÖRGENSEN gezeigt hat, aus dem Carbonatetetramminsalz darstellen läßt, wurde in konz. NH_3 aufgelöst und durch A. in das Hydroxosalz übergeführt. Durch Füllen der konz. Lsgg. gelingt es leicht, Salze mit anderem negativem Ion als Cl, wie Br, NO_3 usw., darzustellen. Die Salze sind blau bis purpurrot, reagieren in wss. Lsg. alkal. und setzen aus NH_4 -Salzen NH_3 in Freiheit, während sich Diaquosalze dabei ausscheiden. Durch CO_2 bilden sich Carbonatsalze u. daneben Diaquotetramminsalze, beim Chlorid entsteht Chloräquotetramminchlorid. Durch Essigsäureanhydrid lassen sich Hydroxoäquotetramminsalze nicht acetylieren. Die wss. Lsg. ist unbeständig und scheidet Dodekaminhexoltetra-kobaltisalze aus.

Experimenteller Teil. *Chlorid*, $[(\text{HO})(\text{HO}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$. B. durch Übergießen von Diaquotetramminkobaltchlorid mit 4 ccm konz. NH_3 , bis violettrote Lsg. eintritt. Darauf Zusatz von A. unter Beförderung der Krystallisation durch Reiben. Durch Einleiten von CO_2 erhält man hellviolettes Chloräquotetramminkobaltchlorid. — *Bromid*, $[(\text{HO})(\text{HO}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}$, großkrystallinischer, karminroter Nd. — *Dithionat*, $[(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$, violette, blättrige Krystalle. — *Nitrat*, $[(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, rotvioletter, kleinblättriger Krystallbrei. — *Sulfat*, $[(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. B. aus dem Bromid durch Na_2SO_4 in violetten Blättchen oder nach ZINGGELER durch tropfenweisen Zusatz von Pyridin zu einer Lsg. von 20 g Diaquotetramminkobaltsulfat in 225 ccm W. in Ggw. von sehr wenig Eg. Das Salz stimmt mit dem von JÖRGENSEN beschriebenen basischen Diaquotetramminkobaltsulfat überein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4113—17. 26/10. [2/10.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Werner, *Über Hydroxonitrotetramminkobaltisalze*. Die im folgenden beschriebenen Salze scheiden aus AgNO_3 -Lsgg. Ag_2O aus; es sind die Nitrohydroxoverbb., auf die im letzten Referat schon hingewiesen ist und die durch Einw. von NH_3 auf wss. Lsgg. von Aqonitrotetramminsalzen entstehen. JÖRGENSEN hat das Chlorid dieser Reihe schon in den Händen gehabt, es aber anders formuliert. Für die vom Vf. angenommene Konstitution sprechen Farbe, Verhalten u. die Zus. des Nitrats, das ohne W. krystallisiert. Die Salze sind in wss. Lsg. stark alkal., absorbieren CO_2 , wobei sich Bicarbonatnitrotetramminkobaltsalze, wie $[\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HO}_2\text{Co} \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$, bilden. Die Basizität der Verbb. ist um so überraschender, als man gegenüber den Hydroxopentamminalzen eher eine Schwächung der basischen Eigenschaften durch die NO_2 -Gruppe hätte erwarten sollen.

Experimenteller Teil. *Chlorid*, $[(\text{HO})(\text{O}_2\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. B. aus Chloronitrotetramminkobaltchlorid mit 5%igem NH_3 u. Fällung mit A. u. Ä. und

auf andere Weise. Ziegelrotes Krystallpulver. — *Bromid*, $[(\text{OH})(\text{O}_2\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}]$. Dunkelziegelrotes Krystallpulver. — *Nitrat*, $[(\text{OH})(\text{O}_2\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$, granatrote, in W. langsam, aber reichlich mit gelbbrauner Farbe l. Nadeln. — *Bicarbonatnitrotetramminkobaltnitrat*, $[\text{HO}_2\text{CO}(\text{O}_2\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, braungelber, wl., krystallischer Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4117—22. 26/11. [2/11.] Zürich. Univ.-Lab.)

MEUSSER.

A. Werner, *Über anomale anorganische Oxoniumsalze, eine neue Klasse basischer Salze*. Außer den bisher aufgefundenen basischen Salzen, den Hydroxosalzen $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ u. a., und den Ol-Salzen, z. B. $[\text{Co}[\text{OH}(\text{OH})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]]_3\text{X}_6$, wurde bei Unters. der Hydroxonitrotetramminkobaltisalze eine dritte Klasse aufgefunden, die Vf. als anomale Oxoniumsalze bezeichnet. Während $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_4NO_3 aus den Lsg. der Hydroxonitrosalze Aquosalze bildet, scheiden sich auf Zusatz von NH_4J , Cl , Br krystallisierte, gelbe, schwach alkal. reagierende Salze aus, die nach der Unters. folgende Zus. haben: $[\text{Cl}(\text{H}_3\text{N})_4\text{Co}(\text{OH})(\text{NO}_2)]_2\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Br}(\text{H}_3\text{N})_4\text{Co}(\text{OH})(\text{NO}_2)]_2\text{HBr} + 4\text{H}_2\text{O}$; $[\text{J}(\text{H}_3\text{N})_4\text{Co}(\text{OH})(\text{NO}_2)]_2\text{HJ}$. Die Existenz dieser Salze ist eine Bestätigung der Auffassung, daß die hydratisierten Metallsalze nichts weiter als Oxoniumsalze sind, die Salze stellen sich den vom Vf. aufgefundenen anomalen NH_4 -Salzen und organischen Oxoniumsalzen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 718 und LIEBIG'S Ann. 322. 296; C. 1902. II. 426) an die Seite. Die Salze bilden einen Beweis gegen die Annahme vierwertigen Sauerstoffs in den Oxoniumsalzen, da sonst durch Anlagerung eines Mol. Oxyd an HX die Sättigung erreicht sein müßte, was aber nicht der Fall ist. Durch Einw. konz. SS. erhält man n. Aquonitrosalze, die von gleich zusammengesetzten, von S. M. JÖRGENSEN als Aquonitrotetramminsalze beschriebenen verschieden sind. Die letzteren sind als „Esohydrate“, deren Wassermolekül am Aufbau des Kerns des komplexen Radikals nicht beteiligt ist, aufzufassen. Die Aquosalze sind die unbeständigen Isomeren und gehen in die Esohydrate über.

Experimenteller Teil. I. Anomale Oxoniumsalze. *Chlorid*, $[\text{Cl}(\text{O}_2\text{N})(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})_2]\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$, gelbe Krystalle. — *Bromid*, $[\text{Br}(\text{O}_2\text{N})(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})_2]\text{HBr} + 4\text{H}_2\text{O}$, bronzegelbe Blättchen. — *Jodid*, $[\text{J}(\text{O}_2\text{N})(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})_2]\text{HJ}$. B. bei -5° durch Zusatz von NH_4J zur Lsg. von Hydroxonitronitrat; feinkrystallinischer, bronzegelber Nd., der sich am Licht verändert. — II. Aquonitrotetramminkobaltisalze. *Chlorid*, $[(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. B. aus dem Chlorid durch konz. HCl ; gelbes, in wss. Lsg. stark saures Krystallpulver. — *Bromid*, $[(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$; gelbes Krystallpulver, das sehr unbeständig ist und namentlich mit W. übergeht in das Esohydrat, $[\text{Br}(\text{O}_2\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$. — *Sulfat*, $[(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{O}_2\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; wl., gelber Nd. — *Nitrat*, $[(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. B. aus der wss. Lsg. von Hydroxonitrat durch festes NH_4NO_3 ; gelbbrauner, krystallinischer Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4122—28. 26/10. [2/10.] Zürich. Univ.-Lab.)

MEUSSER.

A. Werner, *Über Chloronitrotetramminkobaltisalze*. Chloronitrotetramminkobaltchlorid, $[\text{Cl}(\text{O}_2\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, ist von JÖRGENSEN durch Einw. von HCl auf $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4][(\text{O}_2\text{N})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]$ dargestellt worden und aus 1,6-Dinitrotetramminsalzen. Andere Salze als dieses schienen nicht darstellbar zu sein, weil das Chlorid in W. bei gewöhnlicher Temperatur schnell in das Aquosalz übergeht. Vf. fand, daß der Übergang in umgekehrter Richtung ebenso leicht erfolgen kann, was von JÖRGENSEN nicht beobachtet worden ist. Es ist in seinen Angaben daher zu berichtigen, daß das von ihm als Aquonitrotetramminkobaltchlorid beschriebene Salz ein Esohydrat des Chloronitrotetramminkobaltchlorids und das Aquobromid das Esomonohydrat des Bromonitrotetramminkobaltbromids ist. Übergießt man Chloronitrochlorid auf

dem Filter mit Eg. und läuft die Lösung in abgekühlte Lösungen von Fällungsmitteln (KSCN, KBr, KJ, HNO₃), so gelingt es, die verschiedenen Chloronitrotetramminalsalze zu gewinnen. Es ist so möglich gewesen, das angebliche Aquochlorid als Esohydrat zu charakterisieren. Das eigentliche Aquochlorid ließ sich ebenfalls als gänzlich verschiedenes Salz gewinnen. Aus den Verss. ergibt sich eine große Beweglichkeit des an Co gebundenen Cl und H₂O. Beim Vergleich mehrerer Verb. zeigen sich die Aquoverbb. um so unbeständiger, je stärker basisch die zugehörigen Hydroxoverbb. in wss. Lsg. sind. Diese Tatsache liefert Aufschluß über das Verhalten der von stark basischen Alkalihydroxyden sich ableitenden Chloride, die sich aus wss. Lsgg. wasserfrei abscheiden, obgleich sie ll. sind.

Experimenteller Teil. Wasserhaltiges Chlorid, [Cl(O₂N)Co(NH₃)₄]Cl + H₂O, rote Tafeln. — Rhodanat, [Cl(O₂N)Co(NH₃)₄]SCN, rotbraunes, krystallines Salz. — Bromid, [Cl(O₂N)Co(NH₃)₄]Br, krystallinischer Nd. — Jodid, [Cl(O₂N)Co(NH₃)₄]J, orangeroter, krystallinischer Nd. — Nitrat, [Cl(O₂N)Co(NH₃)₄]NO₃, orangeroter Nd., der aber mit Nitroaquotetramminnitrat verunreinigt war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4128—32. 26/11. [2/11.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

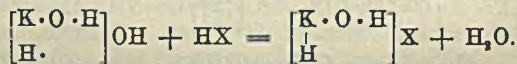
A. Werner, *Zur Theorie der Basen*. Bei der Unters. der Hydroxoverbb. sind Gesichtspunkte zutage getreten, durch die die Ansichten über Begriffe wie Basen, SS., Hydrolyse, elektrolytische Dissoziation eine Änderung erfahren dürften. Über die Umschreibung des Basenbegriffes nach der geänderten Auffassung handelt die vorliegende Arbeit. I. Hydroxometallammoniaksalze. Folgende Reihen sind dargestellt worden:

1. $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}$
2. $\left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{X}_2$
3. $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_2$
4. $\left[\begin{array}{c} (1)\text{HO} \\ (2)\text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$
5. $\left[\begin{array}{c} (1)\text{HO} \\ (6)\text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$
6. $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH})_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{X}_2$
7. $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH})_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{X}$
8. $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{Py} \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{X}$
9. $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{ON} \end{array} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_2$
10. $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_2$

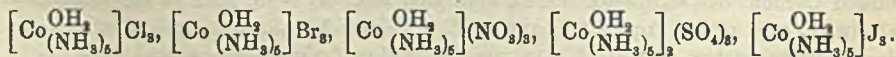
a) Nur die Salze von 1. scheiden aus AgNO₃-Lsgg. Ag₂O ab. b) Salze von 1—8. reagieren gegen Lackmus alkal., von 9—10. neutral. c) 1—3. scheiden aus Ammoniumsalzen NH₃ ab, Aquosalze bildend, die übrigen nicht. d) 1—5. absorbieren CO₂, bilden Carbonatosalze, 6—10. nimmt kein CO₂ auf. e) 1—8. sind in Eg. leichter l. als in W. und bilden Aquosalze, aus 1—3. scheiden Metallsalze Aquosalze aus, aus 4—8. Hydroxosalze, 9—10. bilden mit Eg. keine Aquosalze und sind darin nicht löslicher als in W. f) Alle bilden mit Mineralsäuren Aquosalze, am schwächsten 10., nimmt nur 1 Mol. HCl auf. Aus den salzsauren Lsgg. von 1—8. werden durch Metallsalze in der Regel Aquosalze gefällt, bei 4—8. durch bestimmte Reagenzien auch Hydroxosalze, bei 9—10. stets letztere. Es hat sich weiter gezeigt, daß die B. von Hydraten als erster Vorgang der elektrolytischen Dissoziation von Salzen in wss. Lsg. zu betrachten ist. Als wesentliches Resultat hat Vf. erkannt, daß die direkt an Metall gebundenen Hydroxylgruppen nicht direkt ionisierbar sind, u. daß der elektrolytisch dissoziierte Anteil der Hydroxoverbb. in wss. Lsg. als Hydroxyd der Aquoverbb. vorhanden ist nach $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Co}(\text{OH}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{OH}\cdot\text{Cl}$. Daß in den wss. Lsgg. der Hydroxoverbb. diese z. T. als solche vorhanden sind, ergibt sich daraus, daß sie durch Metallsalze fällbar sind, daß sie CO₂ an das Hydroxyl anlagern. Daß sie aber auch als Aquoverbb. vorhanden sind, ergibt sich daraus, daß durch starke SS. Aquoverbb. entstehen, in einer Menge, die von der H⁺-Konzentration abhängt. Da W. einen gewissen Betrag daran hat, müssen diese zur B. von Aquosalzen führen.

II. Verallgemeinerung der für die Hydroxometallammoniakverb. abgeleiteten Gesichtspunkte. Unter Basen versteht man Verb., die in wss. Lsg. elektrolytisch in ein positives Ion und Hydroxylionen dissoziieren, von denen also OH in der Lsg. trotz vorhandener starker Affinitätskräfte abgetrennt wird. Diese Vorstellung hat sich als unrichtig erwiesen auf Grund der Beobachtungen an den Hydroxometallammoniumverb. Es sind zwei Typen zu unterscheiden, Anhydrobase und Aquobasen. Jede Verb., die sich mit W. zu einem in wss. Lsg. komplexes positives Ion und Hydroxylionen dissoziierenden Hydrat verbindet, ist eine Anhydrobase (Metallhydroxyde, NH_3 , PH_3); als Aquobasen (Basen) sind alle Wasseradditionsverb. zu bezeichnen, die in wss. Lsg. OH abdissoziieren. (Aquametallhydroxyde, NH_4OH , PH_4OH .) Nach dem den H des H_2O addierenden Elemente muß man verschiedene Untergruppen von Anhydrobasen unterscheiden (O-, N-, P-Anhydrobasen). Zu den ersteren gehören alle Metallhydroxyde, ferner alle organischen Oxoniumsalze bildenden Verb. der Typen ROH , $\overset{\text{R}}{\text{R}}>\text{O}$, $\text{R}:\text{O}$, die den anorganischen MeOH , $\overset{\text{Me}}{\text{Me}}>\text{O}$, $\text{Me}:\text{O}$ entsprechen. Die zu den letzteren gehörenden Aquobasen sind zu formulieren als $\left[\overset{\text{Me}}{\text{Me}}>\text{O}\cdot\text{H}\right]\text{OH}$ und $[\text{Me}:\text{O}\cdot\text{H}]\text{OH}$. Zu den O-Basen gehören die quarternären Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium-, ferner die Sulfonium-, Jodonium- und tertiären Oxoniumbasen. Zu den N-Basen gehören Ammoniak, Amine, Metallamide.

III. Verhalten der Aquometallhydroxyde bei der Salzbildung. Nach vorstehendem wäre zu erwarten, daß die Metallhydroxydbasen und analoge Verb. bei Absättigung durch SS. stets Aquosalze bilden würden, z. B.:

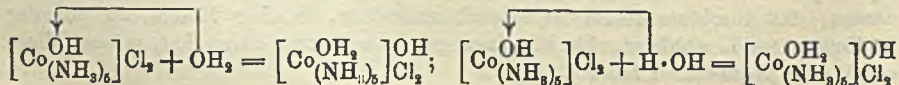


Dies trifft bei den meisten Hydroxometallammoniakn auch zu, doch werden meist wasserfreie Salze erhalten. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich dadurch, daß eine Abnahme der Beständigkeit der Aquosalze im festen Zustande mit der Zunahme des basischen Charakters Hand in Hand geht. Auch die Natur der SS. ist auf die Beständigkeit der Aquosalze von Einfluß. Z. B. können von den folgenden Salzen die ersten leicht, die beiden folgenden schwierig, das letzte nicht in Anhydrosalze übergeführt werden:



Nitrat u. Sulfat der Aquonitrotetramminreihe sind im Gegensatz zum Chlorid und Bromid vollkommen beständig. Eine Abhängigkeit oder Beständigkeit der Aquosalze scheint darin zu bestehen, daß die Aquosalze umso unbeständiger sind, je stärker die S. ist. — Ein Einfluß der Natur des basenbildenden Radikals auf die Beständigkeit der Aquosalze läßt sich daran erkennen, daß in gewissen Fällen die Aquosalze auch der starken Basen beständig sind. Z. B. kann man von der Triäthylendiaminkobaltbase, die eine starke Base sein muß, Trihydrate isolieren. — Verwendet man an Stelle von Metallhydroxyden Verb. mit anderen Radikalen, z. B. Alkylen, so sind alkoholhaltige Salze zu erwarten.

IV. Über die genetischen Beziehungen zwischen Anhydro- u. Aquobasen. Wie für die Aquosalze gibt es zwei Möglichkeiten für die B. der Aquobasen durch Einlagerung oder Anlagerung von W.



Daß das zweite Schema zutreffend ist, dafür sind mehrere Gründe anführbar. V. Über die Stärke der Basen. Die Aquoosalzbildung aus Hydroxoverbb. und S. ist reversibel. $[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_6 \end{smallmatrix}] \text{Cl}_3 \rightleftharpoons [\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix}] \text{Cl}_2 + \text{HCl}$. Die Gleichung nach rechts stellt den Hydrolysenvorgang dar. Auch der Bildungsprozeß der Aquobasen muß deshalb reversibel sein. $[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_6 \end{smallmatrix}] \text{Cl}_2 \rightleftharpoons [\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix}] \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Es ist also auch ein hydrolytischer Vorgang, von dessen Grade die Stärke der Basen abhängt. Je geringer die Hydrolyse ist, um so stärker wird die Base sein. Die Mengen der gebildeten Aquobasen werden hauptsächlich von der H-Ion-Konzentration und der Affinität der basenbildenden Elemente für die H-Ionen abhängen. Man hätte erwarten können, daß bei Ggw. stark negativer Nitroreste in den komplexen Radikalen (Hydroxonitrotetramminsalze) der basenbildende Charakter ihrer Hydroxyle kleiner werden würde, als der von Hydroxopentamminsalzen, jene sind aber stärkere Basen. Daraus geht hervor, daß der basische Charakter hauptsächlich von der Stärke der Affinität der Hydroxylgruppen für die Wasserstoffionen abhängt. Das Gleiche gilt für die zahlreichen komplexen organischen Basen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4133—45. 26/10. [2/10.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSEB.

N. Parravano und G. Calcagni, *Über die saure Funktion des Plumbihydrats*. Die Stärke eines amphoteren Elektrolyten, der sowohl als S., wie als Base funktioniert, ergibt sich aus seiner Hydrolyse in saurer oder alkal. Lsg.; je stärker die Hydrolyse, um so geringer ist das Vermögen des Metallhydrats, als Base oder S. zu funktionieren. Vf. haben einmal die Leitfähigkeit einer Lsg. von $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$ mit der einer KOH-Lsg. von äquivalenter Konzentration verglichen u. andererseits die Abnahme der Alkalinität mit der Zeit in einer Lsg. von $\text{K}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$ bei Ggw. von Essigester u. unter denselben Bedingungen in einer KOH-Lsg. festgestellt. Je stärker die Abnahme des Leitvermögens, und je langsamer das Verschwinden der Alkalität in der Plumbatlsg. im Vergleich zur KOH ist, um so größer ist die Stärke von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ als S. In den konzentrierteren Lsgg. des Plumbats existiert eine gewisse Menge unzers. Salz, das jedoch mit der Verdünnung abnimmt. So ist schon in der Lsg. n/82,48 das ganze Plumbat in Alkali und kolloidale Plumbisäure gespalten. Dasselbe Ergebnis lieferten die Verss. zur Best. der Verseifungsgeschwindigkeit. Danach ist zu folgern, daß das Plumbihydrat eine sehr schwache S. ist, und daß in den Lsgg. von $\text{K}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$ nur eine kleine Menge nicht hydrolysiert sich findet. Diese ist um so geringer, je größer die Verdünnung ist. — Bei einem Vergleiche der *Hydrate* von *Si*, *Sn* u. *Pb* ist nun auffallend, daß $\text{Si}(\text{OH})_4$ mit Alkalien Silicate bildet, die in Lsg. in Alkali und Monoalkalisilicat sich spalten, daß das $\text{Sn}(\text{OH})_4$ Stannate bildet, die nur bei sehr starker Verdünnung eine bemerkenswerte hydrolytische Spaltung zeigen, daß dagegen $\text{K}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$ sich in Lsgg. zum größten Teil hydrolysiert findet. Nach zunehmender Basizität geordnet, bilden die in Betracht gezogenen Elemente die Reihe Si, Pb und Sn; nach der Acidität geordnet, müßte die Reihenfolge die umgekehrte sein, statt dessen nimmt die Acidität in der Reihe $\text{Pb} < \text{Si} < \text{Sn}$ zu, d. h. das Zinn bildet die stärkste Base u. auch die stärkste S. (Gaz. chim. ital. 37. II. 264—68. 20/9. [20/7.] Rom. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Organische Chemie.

M. Delacre, *Tatsachen und Hypothesen über die Isomerisation der Pinakon-derivate*. Vf. ist von dem Gedanken ausgegangen, daß das Tetramethyläthylen als die stabile Form des Pseudobutyläthylens betrachtet werden dürfe, wenn es bei der XI. 2.

Behandlung mit HBr keine Spur eines dissymmetrischen Bromids liefere. Rohes Pseudobutylen liefert beim Sättigen mit HBr u. Zersetzen des gebildeten Bromids mit Acetat bei 200° eine große Menge *Acetylverb.*, die bei 155° sd. und beim Verseifen einen *Alkohol*, $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Kp. 141°, gibt. Tetramethyläthylen liefert, ebenso behandelt, Spuren einer gleichsiedenden Acetylverb. u. daraus einen gleichsiedenden Alkohol. Nach früheren Verss. (S. 1684) hält Vf. die Verb. aber doch nicht für identisch, wenn er auch zugeben muß, daß die Frage nach der Symmetrie des Tetramethyläthylens auch auf diesem Wege nicht sicher zu beantworten ist. Auch die übrigen Betrachtungen des Vf. führen zu keinem anderen Schluß über die Konstitution der Pinakonderivate und stehen durchaus auf hypothetischer Basis. Hervorgehoben mag noch werden, daß ein Gleichgewicht, wie es FAWORSKI (S. 1057) für die Bromide des primären und sekundären Alkohols annimmt: $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, dem Vf. auch für die Bromide der primären und sekundären Pinakolinalkohole annehmbar erscheint, daß hier aber bei der Isomerisation das Br den Platz nicht mit einem H-Atom tauscht, sondern mit einer CH_3 -Gruppe: $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3 \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)$. Schließlich sucht Vf. noch die Ggw. von *Mesityloxid* in dem Rohprod. der Pinakolindarstellung mit konz. H_2SO_4 auf die gleichzeitige B. von Aceton und Pinakolin als Spaltungsprodd. eines komplexeren Prod. zurückzuführen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] I. 987—95. [7/8.] Gent.)

LEIMBACH.

M. Delacre, *Über die Nebenprodukte der Hydrolyse des Tetramethyläthylenbromhydrins*. Wie Vf. kürzlich (S. 1684) gezeigt hat, bildet sich bei der Behandlung des Tetramethyläthylenbromhydrins mit Kaliumacetat bei 100° neben dem regenerierten KW-stoff das Acetat des tertiären Pinakolinalkohols. Das Bromid des Pinakolinalkohols reagiert in der gleichen Weise, abgesehen davon, daß man in den Rückständen eine geringe Menge eines Bromids von noch unbekannter Konstitution und Spuren von a. Verb. findet. Vf. hat nun die Frage experimentell geprüft, ob sich diese a. Verb. auch bei der Hydrolyse des Tetramethyläthylenbromhydrins mittels wss. Kalilauge in Spuren bilden. Die Ergebnisse waren folgende. Bei der Hydrolyse wird eine beträchtliche Menge des KW-stoffs regeneriert; im Rückstande befindet sich wahrscheinlich kein Alkohol, keinesfalls aber in merklicher Menge. Der Rückstand besteht wahrscheinlich aus mehreren isomeren Bromiden, vor allem aus den beiden folgenden. — 1. Das Bromid eines primären Alkohols, welches gegen AgNO_3 ziemlich beständig ist und bei der Einw. von Kaliumacetat bei 200° neben einem Acetin KW-stoffe liefert, die nicht a. sind, deren B. aber mit Sicherheit weder auf eine Verunreinigung, noch auf eine Nebenrk. oder eine Isomerisation zurückgeführt werden kann. Vf. schreibt diesem Bromid die Konstitution $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ des anormalen HBr-Anlagerungsprod. des COUTURIERSchen KW-stoffs zu. — 2. Ein Bromid, welches unter dem Einfluß von AgNO_3 den tertiären Alkohol regeneriert.

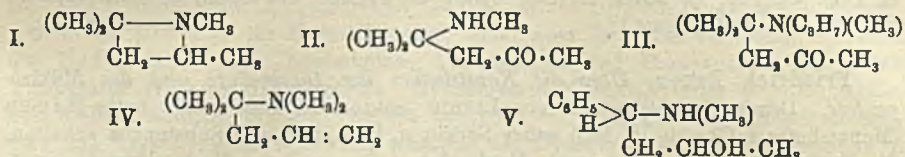
Als Resultat dieser langwierigen Verss. kann die Tatsache gelten, daß unter den Rückständen des Tetramethyläthylenbromhydrins a. Verb. nicht aufgefunden werden konnten, und auch wenig Hoffnung besteht, daß dieselben nach den bis jetzt angewandten Methoden hier gefunden werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] I. 978—87. 20/9. bis 5/10.)

DÜSTERBEHN.

Guido Goldschmidt, *Weitere Beobachtungen über das Verhalten von Alkyl am Stickstoff gegen siedende Jodwasserstoffsäure*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 24. 707; 27. 849; C. 1903. II. 219; 1906. II. 1832.) Der Vf. prüfte eine Anzahl von aliphatischen *Aminen* mit einem tertiären C-Atom am N (Ähnlichkeit mit aromatischen *Aminen*) auf das Verhalten gegen *HJ*; er kochte zunächst 6 Stdn. mit *HJ* von kon-

stantem Kp., setzte dann 1 cem HJ (D. 1,9) zu, kochte abermals 6 Stdn., wog die während der ganzen Kochdauer abgeschiedene Menge AgJ gemeinsam und stellte qualitativ fest, ob bei weiterer Einw. von HJ die Alkylabspaltung fortschreitet. Es ergibt sich in 12 Stunden an Prozenten des vorhandenen Alkyls eine Abspaltung bei:

1. *N*-Methyl- α,γ,γ -trimethyltrimethylenimin (I) . . . von 5,4%
2. *N*-Äthyl- α,γ,γ -trimethyltrimethylenimin . . . „ 2,5 „
3. Methylacetonalkamin (II) . . . „ 7,0 „
4. Methylpropylacetonalkamin (III) . . . „ 20,5 „
5. 2-Methyl-2-dimethylaminopenten-4 (IV) . . . „ 4,4 „
6. 1-Phenyl-1-methylaminobutanol-3 (V) . . . „ 0,0 „



Alle untersuchten Verbb. mit tertiärem C am N spalten demnach mit HJ Alkyl ab. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen haftet Äthyl fester am N als Methyl und wird langsamer abgespalten. Auffallend ist, daß Methylpropylacetonalkamin so viel mehr Methyl abgibt, als die anderen Substanzen.

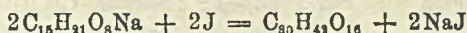
Trimethylphenyliumjodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, das Jodid eines quaternären Amins, gibt in 2 Stdn. 6,5, in 6 Stdn. 12,5% Alkyl ab. Der Eintritt des dritten Methyls in das Phenyliumjodid läßt (vgl. früher Methyl- u. Dimethylanilin) die Geschwindigkeit der Abspaltung sehr bedeutend hinaufschnellen u. übt einen viel größeren Einfluß aus, als der des zweiten. — Asymmetrisches *Methylphenylhydrazin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3$, spaltet in 12 Stdn. 2,93% Methyl ab. — *Tetramethylbenzidin*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2(\text{CH}_3)_4$, spaltet in $11\frac{1}{2}$ Stdn. 7,02, in $22\frac{1}{2}$ Stdn. 11,8% ab. Es hat (beim Vergleich mit Dimethylanilin) den Anschein, als ob den alkylierten Diphenylbasen eine größere Beweglichkeit der Alkyle eigen ist, als den alkylierten Anilinen. (Monatshefte f. Chemie 28. 1063—68. August. 25/9. [11/7.*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.)

BLOCH.

Josef Lindner, *Über den zeitlichen Verlauf des Zerfalles der Malonsäure in Kohlensäure und Essigsäure*. Der Vf. maß diesen Vorgang $(\text{CH}_2[\text{CO}_2\text{H}]_2 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{CO}_2)$ auf Veranlassung von C. POMERANZ, der gefunden hatte, daß die Rk. in Eg.-Lsg. schon bei Wasserbadtemperatur mit merklicher Geschwindigkeit vor sich geht. Er bediente sich dazu eines im Original abgebildeten und beschriebenen App., bestimmte die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit u. stellte den Einfluß der Temperatur auf diese Konstante fest. Das Ergebnis ist, daß der Zerfall der Malonsäure in Eg.-Lsg. eine monomolekulare Rk. ist. (Monatshefte f. Chemie 28. 1041—48. August. 25/9. [6/6.*] Czernowitz. Chem. Lab. der Univ.)

BLOCH.

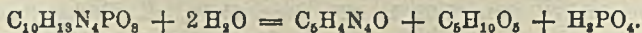
M. Guthzeit, *Über ein Anlagerungsprodukt von zwei Dicarboxylglutaconsäure-esterresten*. (Vorläufige Mitteilung.) E. Hartmann erhielt aus einem Monobromprod. des *Dicarboxylglutaconsäureesters* und aus der bekannten Natriumverb. beim Erhitzen in Xylol eine krystallisierende Verb. $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{O}_{16}$, F. 86° , nach der Gleichung: $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{Na} + \text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{Br} = \text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{O}_{16} + 2\text{BrNa}$. Dasselbe Prod. wurde in 90% Ausbeute nach der Gleichung:



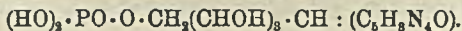
bei Anwendung von Toluol als Mischflüssigkeit erhalten. Drittens wurde es durch längeres Kochen einer Bzl.-Lsg. des Cu-Salzes vom Dicarboxylglutaconsäureester mit fein verteiltem S erhalten. Nach seinem Verhalten gegenüber Br etc. ist es frei von Kohlenstoffdoppelbindungen. Natriumäthylat in alkoh. Lsg. tritt schon in der Kälte ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4043. 26/10. [5/10.] Leipzig. Chem. Univ.-Lab.)
BUSCH.

E. Sellier, *Beitrag zur Kenntnis des Glutamins*. Die Annahme von SCHULZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2923; C. 1906. II. 1311), Vf. habe früher gefunden, daß *Glutamin* in wss. Lsg. durch Magnesia selbst bei Siedehitze nicht angegriffen werde, beruht auf einem Mißverständnis (vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 21. 754; C. 1904. I. 789). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 124—25. Juli-August.)
MEISENHEIMER.

Friedrich Bauer, *Über die Konstitution der Inosinsäure und der Muskel-pentose*. Durch Hydrolyse der von LIEBIG entdeckten *Inosinsäure* hatte HAISER (Monatshefte f. Chemie 16. 190) außer Sarkin u. Phosphorsäure Substanzen erhalten, die FEHLINGsche Lsg. reduzieren, Furfurolrk. zeigen u. beim Verbrennen Caramelgeruch verbreiten. Da die von HAISER vermutete *Trioxyvaleriansäure* die Bruttoszus. einer Pentose besitzt, so untersuchte Vf. bei der Bedeutung dieser Frage für die bisher unbekannte Quelle der bei Pentosurie auftretenden Arabinose, ob die Inosinsäure die Muttersubstanz der Pentosen sein kann. Die aus Fleischextrakt als Ba-Salz gewonnene Inosinsäure wurde mit Barytwasser von Phosphaten befreit, das Sarkin mit Phosphorwolframsäure ausgefällt u. nach Entfernung der SS. mit Baryt und dessen Ausscheidung durch CO₂ eine Lsg. erhalten, aus der ein inaktives *Pentosazon*, F. 158—159°, gewonnen werden konnte. Denselben F. zeigte d-l-Arabinose aus Harn. Nach quantitativer Best. enthält die Inosinsäure auf je ein P je ein Sarkin und eine Pentose:



Vf. vermutet für die Inosinsäure die Konstitution:



Der Fleischextrakt enthält nach Entfernung der Inosinsäure noch freie Pentose, die aber vielleicht ganz oder teilweise aus Inosinsäure bei der Darst. des Extrakts abgespalten wird. Zu dem Resultat, daß Inosinsäure durch Hydrolyse quantitativ in Phosphorsäure, Hypoxanthin und l-Xylose zerfällt, waren, wie Vf. in einem Nachtrag bemerkt, kürzlich NEUBERG u. BRAHM (S. 1176) gelangt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 345—57. Okt. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)
LÖB.

H. Kiliani u. A. Sautermeister, *Derivate der C₅-Zucker aus Meta- und Parasaccharin*. Die *Metasaccharopentose* (*Pentan-3,4,5-triolal*), CH₂(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH₂·CHO (KILIANI, LÖFFLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2667; C. 1905. II. 1088), und die *Parasaccharopentose* (*Pentan-1,4,5-triol-3-on*), CH₂(OH)·CH₂·CO·CH(OH)·CH₂(OH), geben mit Hydroxylaminchlorhydrat u. Sodalsg. Oxime, die einander sehr ähnlich sind. Eine ähnliche Erscheinung zeigen die Ba- u. Chininsalze der Meta- und Parasaccharinsäure, der Muttersubstanzen obiger Verbb. — *Oxim des Pentantriolals*, C₅H₁₁O₄N. Prismatische Krystalle, F. 135—136°; [α]_D = +10,6° (0,6324 g in 15 ccm W.). — *Oxim des Pentantriolons*, C₅H₁₁O₄N. F. 136—137°; [α]_D = +11,8° (0,4872 g in 15 ccm W.). — Bei der Reduktion des Pentantriolals in wss. Lsg. mittels Natriumamalgam wird das *Pentan-1,2,3,5-tetrol*, CH₂(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH₂·CH₂·OH, als zäher, nicht krystallisierender Sirup erhalten; [α]_D annähernd

+29°. Seine nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellte *Tetrabenzoylverb.*, $C_{33}H_{28}O_8$, krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 85–86°, ist gegen w. verd. Lauge oder S. beständig, wird durch eine sd. alkoh. Lsg. von Na-Alkoholat verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4294–96. 26/10. [9/10.] Freiburg i. B. Med. Abt. des Univ.-Lab.)
SCHMIDT.

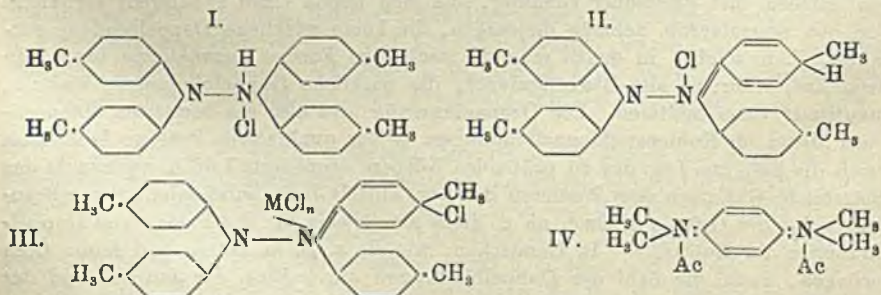
Willmar Schwabe jun., *Über das Pseudotheobromin.* (Vgl. POMMERHNE, Arch. der Pharm. 234. 367; 236. 105; C. 96. II. 349; 98. I. 1132.) Die beste Ausbeute an Pseudotheobromin (35–40%) wurde durch Erhitzen von Xanthinsilber mit Methylsulfat im Rohr auf 150° erzielt. Das freie Pseudotheobromin schm. bei 290° noch nicht und sublimiert bei höherer Temperatur ohne Zers.; in W. ist die Base bei gewöhnlicher Temperatur zu 1,54%, *Theobromin* dagegen nur zu 0,06% l., während in Chlf. umgekehrt das Pseudotheobromin nur in minimaler Menge l. ist. Das Hydrochlorid, $C_7H_8O_2N_4 \cdot HCl + H_2O$, bildet 1–2 cm lange, weiße Nadeln, welche bei 100° nur ihr Krystallwasser, nicht aber ihre HCl verlieren, während die Hydrochloride des Theobromins, Theophyllins und Paraxanthins bei dieser Temperatur W. und HCl abgeben. Hydrobromid, $C_7H_8O_2N_4 \cdot HBr + H_2O$, weiße, dem Coffein ähnliche Nadeln, welche bei 100°, wie das *Paraxanthinhydrobromid*, nur das Krystallwasser verlieren, während die Hydrobromide des Theobromins u. *Theophyllins* unter den gleichen Bedingungen außer dem W. auch einen großen Teil der HBr abgeben. Alle 4 Hydrobromide enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Sulfat, $C_7H_8O_2N_4 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, große, anscheinend rhombische Tafeln. $C_7H_8O_2N_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, gelbe Blättchen, F. 251°, zwl. in salzsäurehaltigem W. F. des Theobromingoldchlorids 243°. $(C_7H_8O_2N_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, rotgelbe, in W. zwl. prismatische Krystalle. — Bei der Oxydation mittels CrO_3 liefert das Pseudotheobromin, wie das Theobromin, CO_2 , *Methylparabansäure*, NH_3 und Methylamin; das Pseudotheobromin enthält also, ebenso wie das Theobromin und Paraxanthin, nur eine Methylgruppe im Harnstoffrest. (Arch. der Pharm. 245. 398–405. 31/8. u. 17/10. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Ettore Molinari, *Neue allgemeine Reaktion zur Untersuchung mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und der Fettreihe.* Die Anlagerung von Ozon an die Kohlenstoffdoppelbindung unter B. von Ozoniden (vgl. HARRIES, LIEBIGS Ann. 334. 311; C. 1906. I. 542), wie sie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2736; C. 1906. II. 1392) besonders an ungesättigten höheren Fettsäuren u. fetten Ölen beobachtet hat, ermöglicht eine Unterscheidung dieser Verbb. von solchen mit dreifacher Bindung, die sich gegen Ozon indifferent verhalten. Von den Benzolverbb. nehmen diejenigen, die keine wirkliche Doppelbindung enthalten, d. h. solche, in denen man die zentrische Formel anzunehmen hat, kein Ozon auf, während alle Benzolderivate, die wirkliche Doppelbindungen besitzen, quantitativ Ozon addieren. Die Ozonanlagerung gibt also ein bequemes diagnostisches Mittel für Kohlenstoffdoppelbindungen. — Zur qualitativen Prüfung leitet man durch die Bzl.- etc. Lsg. des zu prüfenden Körpers ozonisierte Luft u. untersucht das austretende Gas nach dem Passieren der Lsg. mittels Jodkaliumpapier. Seine Bräunung zeigt die Ggw. von Ozon an u. dient als Beweis für das Fehlen von Doppelbindungen im Molekül. — In Gemischen, wie sie z. B. in Fetten und fetten Ölen vorliegen, kann die Zahl der Doppelbindungen durch Best. der Jodzahl und der Ozonzahl ermittelt werden. Sind nur doppelte Bindungen vorhanden, so stimmen beide Zahlen überein; ist dagegen die Jodzahl relativ größer, so weist dies auf die Anwesenheit von Verbb. mit dreifacher Bindung hin. — Über die Addition von Ozon an Öl- u. Leinölsäure ist bereits früher berichtet worden. — Der Vf. hat das Verhalten einiger Verbb. mit dreifacher Bindung gegen Ozon geprüft; es addieren weder *Stearolsäure*, noch *Phenylpropioisäure* oder *o-Nitrophenylpropioisäure* Ozon.

— In den beiden letzten Verbb. muß daher eine zentrische Bindung der Ringkohlenstoffe angenommen werden.

Das Verhalten von Benzolderivaten gegen Ozon ist bisher nur qualitativ geprüft worden. Es nehmen viel Ozon auf: Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin, Pyrogallol, Benzochinon, Zimtsäure, Phenanthren, Hydrazobenzol, Aminoazobenzol, Benzidin, Naphthalin, α - u. β -Naphthylamin, Chinolin. In allen diesen Verbb. sind doppelte Bindungen entsprechend der KEKULÉschen Benzolformel anzunehmen. Es nehmen kein Ozon auf: Benzol, Toluol, die Xylole, Nitrobenzol, Phenol, Phenetol, Brenzcatechin, Hydrozimtsäure, Diphenyl, Benzophenon, Diphenylmethan, Fluoren, Phenanthrenchinon, Azobenzol, Naphthochinon, Anthrachinon, Alizarin, Pyridin, Isochinolin u. die beiden oben erwähnten SS. Für diese Verbb. kommt nur die zentrische Formel in Betracht. — Die B. eines *Ozonide aus Benzol*, die von HOUZEAU und RENARD und später von HARRIES und WEISS beschrieben wurde, findet nur in sehr untergeordnetem Maße statt und wird bei sorgfältiger Trocknung des ozonisierten Luftstromes auf ein Minimum beschränkt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4154—61. 26/10. [7/8.] Mailand. Chem.-tech. Lab. d. Soc. d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri.) SCHMIDT.

Heinrich Wieland, *Zur Kenntnis der tertiären aromatischen Hydrazine und Amine*. (III.) (I. u. II. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1499. 3036; C. 1906. I. 1739; II. 1251.) *Tetra-p-tolylhydrazin* gibt in indifferenten Lösungsmitteln mit wasserfreier HCl und H_2SO_4 , mit Cl und Br, sowie mit einer Reihe von Metalloid- und Metallchloriden ($Thionylchlorid$, PCl_5 , $SbCl_5$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$) Additionsprodd. von tiefvioletter Farbe. Diese meist schön kristallisierten Substanzen entstehen durch direkte Addition und besitzen salzartige Natur (keine Doppelsalze). — Obwohl bis jetzt eine n. Salzbildung beim tertiären, aromatisch substituierten N nicht beobachtet worden ist, könnte im Hydrazin durch die Paarung zweier solcher N-Atome die Basizität des Moleküls so weit gehoben sein, daß ein Säuremolekül zum Ammoniumsalz addiert wird (vgl. Formel I.). Da indessen erfahrungsgemäß ein solches Salz nicht farbig sein dürfte, so wäre an eine Addition an die beiden N-Atome zu denken, was zu einem Azokörper mit zwei fünfwertigen N-Atomen führt: $(C_7H_7)_2N \cdot H : Cl \cdot N(C_7H_7)_2$. Diese Formulierung wird jedoch durch das Verhalten des Körpers ausgeschlossen. Somit bleibt die plausibelste Erklärung der Konstitution in der Annahme einer chinoiden Umlagerung; hierdurch ergibt sich für die violetten Additionsprodd. des Tetratolylhydrazins die in Formel II. und III. angedeutete

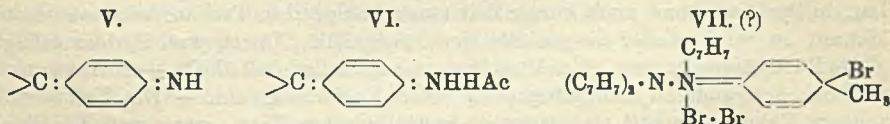


Struktur. Mit dieser Konstitution ist die ganze Reihe der neuartigen Substanzen als Salze quartärer Imoniumbasen aufzufassen, die halbzeitig chinolartigen Charakter besitzen. Zwar sind nach BAMBERGER, ZINCKE u. AUWERS, die die Kombination

$C : \overset{O}{\parallel} C : C : C : C$ enthaltenden einfachen Chinole farblos, doch zeigte WILLSTÄTTER, daß

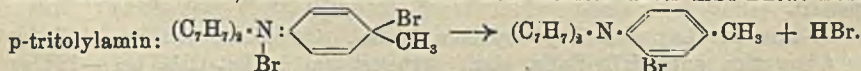
die gebräuchlichen Anschauungen über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe, auf das System $\cdot N : \langle \text{Benzolring} \rangle : N \cdot$ angewandt, vollkommen versagen. Während das Chinondiimin und seine Salze farblos sind, erhebt sich der Farbcharakter der Salze in den alkylierten Derivaten, u. die quartären Imoniumsalze, die durch Oxydation des Tetramethyl-p-phenylendiamins (IV.) entstehen, sind intensiv violett gefärbt. Die gleiche Erscheinung beobachtet man in der Triphenylmethanreihe beim Übergang des orangegelben Fuchsonimintypus (V.) in den der tiefarbigigen Imoniumsalze, der Fuchsinfarbstoffe (VI.). Eine Stütze für die angenommene Konstitution sieht Vf. darin, daß Tetraphenylhydrazin selbst eine weit geringere Neigung zur Addition zeigt als die Tolylverb. Auch hier scheint, wie bei den einfachen Chinolen, die Methylgruppe in p-Stellung die Stabilität der Chinolform zu begünstigen. Von Bedeutung ist außerdem die Existenz eines Additionsprod. an den unveränderten Amintypus, eines Perjodids, das sich in Farbe u. Eigenschaften durchaus von den violetten Körpern unterscheidet.

Als Chinoderivate werden die violetten Salze ziemlich leicht unter Entfärbung reduziert. Sich selbst überlassen, erleiden die Substanzen Zers., deren Geschwindigkeit abhängt von der Natur der Addenden und von der Art des Lösungsmittels. Am schnellsten, in wenigen Minuten, zers. sich die echten Salze; die Beständigkeit wächst in der Reihe: PCl_5 , Br, Metallchloride. Das $SbCl_5$ -Derivat zeichnet sich durch besondere Haltbarkeit aus. Gegen W. sind sämtliche Körper auffallend unempfindlich. — Bei der Zers. tritt stets p-Ditolyllamin auf; daneben beobachtet man einen noch nicht näher untersuchten, hellroten, wl., hochschmelzenden Körper, der die Zus. eines Halogenditolyllamins, aber nicht einfache Molekulargröße zu besitzen scheint. Bei der Zers. des Br-Additionsprod. (VII.) in Chlf. ließen sich als Spaltungs-



stücke Dibrom-p-ditolyllamin und bromwasserstoffsäures Ditolyllamin nachweisen.

Die Angabe in der Literatur, *Triphenylamin* löse sich in H_2SO_4 mit blauer Farbe, kann Vf. nicht bestätigen; die reine, mehrfach aus Eg. umkristallisierte Substanz gibt eine farblose Lsg. in k. H_2SO_4 ; erst beim Erwärmen tritt intensiv blaue Färbung auf. Das Triphenylamin liefert keine farbigen Additionsprodd., während p-Tritolyllamin zwar nicht mit H_2SO_4 , HCl u. Eg., wohl aber mit den übrigen Reagenzien dunkelblaue, krystallisierte Verbb. gibt, die indessen weit weniger beständig sind als die des Tetraphenylhydrazins. Die blauen Lsgg. entfärben sich nach kurzem Stehen; dabei entsteht aus dem Bromid unter HBr-Entw. Dibrom-



Das Tetratolyllhydrazin erhält man aus p-Ditolyllamin in Aceton u. wenig Formalin durch Einw. von feingepulvertem $KMnO_4$ unter Kühlung; Krystalle aus Aceton; F. 136° ; sl. in Bzl., Chlf.; zll. in Ä., Aceton; swl. in A. und Lg. Die blauviolette Lsg. in H_2SO_4 geht nach einiger Zeit in Schmutziggriin über. — Zur Darst. des Sulfats läßt man zu der äth. Lsg. von Tetratolyllhydrazin im Kältemischung eine mit Ä. verd. Lsg. von H_2SO_4 in Eg. tropfenweise zufließen. Der violette Nd. wird mit Ä. gewaschen u. im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ä.-Lsg. hinterläßt nach dem Trocknen u. Eindampfen Tetratolyllhydrazin u. p-Ditolyllamin. — Auch das Chlorhydrat konnte wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht in reinem Zustande isoliert werden. — Bei Verwendung von Eg. erfolgt die Salz-

erst beim Erwärmen; doch geht auch hier der anfangs violette Ton rasch in Grün über. — Läßt man zu Tetratolyhydrazin in Chlf. + Bzl. unter guter Kühlung in der gleichen Mischung gelöstes Br zutropfen, so erhält man auf Zusatz von k. Bzl. das *Bromid*, $C_{28}H_{38}N_2Br_3$, in schwarzvioletten Nadelchen mit schwachem, grünem Metallglanz vom Zersetzungspunkt 58° ; ll. in A. Das Prod. ist geruchlos und an der Luft einigermassen beständig. Die Lsgg. sind tiefviolett. Alkalien bewirken sofortige Rückwärtsspaltung; doch verläuft dieselbe nicht glatt, da das Bromid, sobald es gelöst wird, sich sehr schnell im Ring bromiert. Aus diesem Grunde gibt die Best. des aktiven Br durch Titration des freigemachten J ungenaue Resultate. Die Farbe der gekühlten Lsg. in Chlf. geht allmählich über Rot in ein helles Braungelb über; bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt diese Veränderung unter bedeutender Erwärmung sofort. Durch Lg. fällt aus dieser Lsg. das HCl-Salz des *p-Ditolyamins* in länglichen, vierseitigen Prismen. Der Eindampfdruckstand liefert aus Methylalkohol in langen, glänzenden, farblosen Spießen vom F. 59° *Dibrom-p-ditolyamin*, $C_{14}H_{18}NBr_2$; der Körper ist unzers. destillierbar; sll. mit Ausnahme der Alkohole. — Sehr ähnlich dem Bromid ist das Additionsprodukt mit PCl_5 , $C_{28}H_{38}N_2 \cdot PCl_5$, dargestellt aus den Komponenten in trockenem Bzl. Feine Nadelchen; zll. in Bzl. und in W., in letzterem mit blauvioletter Farbe. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren; schneller, wenn es in A., Chlf., sowie namentlich in Pyridin gelöst ist. — Zur Darst. des sehr beständigen $SbCl_5$ -Additionsprod., $C_{28}H_{38}N_2 \cdot SbCl_5$, gibt man die Komponenten in Chlf.-Bzl.-Lsg. unter starker Kühlung auf einmal zusammen. Große, breite Nadeln mit lebhaftem grünen Oberflächenreflex aus Chlf. + Bzl. in der Kälte; F. 107° unter Zers. Die Substanz hält sich im Exsiccator wochenlang; wird durch W. nur langsam angegriffen; auch Alkalien zerstören sie nicht sofort; die Rückwärtsspaltung erfolgt sehr glatt. Die violette Lsg. in Pyridin nimmt nach kurzer Zeit einen honiggelben Ton an; setzt man dann W. zu, so wird wieder die violette Verb. ausgefällt. Durch wss. Pyridin erfolgt glatte Rückwärtszerlegung. Schüttelt man die Chlf.-Lsg. mit $SnCl_4$ + HCl, so tritt, wie bei den anderen Additionsprod., sofort Entfärbung ein. — Die Verb. mit anderen Chloriden erhält man meist in krystallinischer Form, wenn man die Chloride, in Brombenzol oder Nitrobenzol gelöst, mit der Bzl.-, Chlf.- oder Nitrobenzollsg. von Tetratolyhydrazin zusammenbringt. Anscheinend werden nur die Metallchloride der höchsten Valenzstufe, die den Charakter von Säurechloriden — leicht bewegliches Cl — besitzen, angelagert. — Jod vermag die chinoide Umlagerung nicht herbeizuführen; es addiert sich in normaler Weise direkt an den N unter B. eines *Periodids*, $C_{28}H_{38}N_2J_5$; glänzende, grüne Nadelchen aus Ä. vom Zersetzungspunkt 113° . Aus Bzl. erhält man es in großen, blauglänzenden Schuppen. Es ist in allen Lösungsmitteln wl. mit der braunroten Farbe des Jods. Beim Schütteln der äth. Lsg. mit Alkalien wird Tetratolyhydrazin vollkommen unverändert regeneriert.

Gibt man zur Lsg. von Triphenylamin in Bzl. eine solche von Br, so findet glatte Absorption unter HBr-Entw. statt. Arbeitet man in Bzl.-Chlf. bei -18° , so macht sich eine vorübergehende Dunkelgrünfärbung bemerkbar. Durch Abdunsten des Lösungsmittels und Umkrystallisieren aus Eg. erhält man das (wahrscheinlich symm.) *Tri-p-bromtriphenylamin*, $C_{18}H_{18}NBr_3$; schwertförmige, glänzende, farblose Tafeln; F. $143-144^\circ$. — *p-Tritolyamin*, $C_{21}H_{21}N$, gewonnen durch 9-stdg. Kochen von p-Ditolyamin, p-Jodtoluol, K_2CO_3 u. Naturkupfer in Nitrobenzol, gibt aus Eg. schwach gefärbte Krystalle; F. 117° ; sll. in Chlf., Bzl.; l. in Ä., Aceton; wl. in A., Lg.; ist unzersetzt destillierbar. Die farblose Lsg. in H_2SO_4 wird beim Erwärmen blaugrün. Äth. HCl, sowie h. Eg. sind ohne Einw. — Läßt man zu einer Lsg. von p-Tritolyamin in Bzl. + etwas Chlf. bei -20° Br in k. Bzl. zufließen, so resultiert ein dunkelblaues Öl, das beim Reiben fest wird. Dieses *Bromadditions-*

prod. bildet dunkelblaue, bronzeglänzende Nadelchen; F. 40° unter Zers.; es besitzt große Ähnlichkeit mit dem gleichen Derivat des Tetratolyldiazins. Bei der Selbstzers. des Bromids in Lsg. wird alles aktive Br für innere Bromierung verbraucht; dabei entsteht *Dibrom-p-tritolyllamin*, schwach gefärbte Körner aus Eg.-A.; F. 160—165° (unrein).^a Durch Schütteln der äth. Lsg. mit KJ wird viel J frei gemacht; mit Soda erhält man reichliche Mengen unterbromiger S. — Das Additionsprod. von p-Tritolyllamin u. PCl_5 , dargestellt unter Kühlung in Bzl.-Lsg., bildet große, dunkelblaue Nadeln; spaltet schon nach kurzem Trocknen HCl ab; die Zerlegung mit Alkalien liefert reines Tritolyllamin. Die Substanz gibt eine rein blaue Lsg. in W., die erst nach einigen Min. unter Trübung (p-Tritolyllamin) vollkommen farblos wird. — Auch hier ist das Additionsprod. mit SbCl_5 , $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{N}\cdot\text{SbCl}_6$, am beständigsten. Man erhält es durch Mischen der Bzl.-Lsg. von Tritolyllamin mit der von SbCl_5 in Chlf. unter Kühlung. Dunkelblaue, breite Nadeln mit starkem metallischen Oberflächenglanz aus Chlf.; F. 116° unter starker Zers. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei der entsprechenden Verb. des Tetratolyldiazins. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4260—81. 26/10. [1/10.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

JOST.

M. Bakunin u. C. Proflo, *Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf p-Aminophenol*. (Forts. von Gaz. chim. ital. 36. II. 211; C. 1906. II. 1413.) Bei Einw. von 20 g p-Aminophenol auf 31,4 g p-Nitrobenzylchlorid in alkoh. Lsg. entsteht: a) *p-Nitrobenzyl-p-aminophenol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, rotbraune Krystalle, F. 114—115°, bezw. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2$, gelbe Krystalle (aus gewöhnlichem Chlf. oder Bzn., bezw. nach dem Trocknen bei 100°), F. 87—88° (Ausbeute an Rohprod. 10%), vielleicht identisch mit dem in DRP. 135335 (C. 1902. II. 1166) beschriebenen Prod. Gibt mit FeCl_3 und H_2O eine Violett- und mit LIEBERMANN'Schem Reaktiv und Essigsäure eine Rotfärbung. Chlorhydrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{HCl}$, gelbgrünliches Pulver, F. 191°, in der Wärme und in der Feuchtigkeit sich sehr leicht zers. b) *Di-p-nitrobenzyl-p-aminophenol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ (Ausbeute 20 g), rote, nadelförmige Krystalle (bei schnellem Krystallisieren, aus A. u. Bzn.), bezw. prismatische, starke, doppelbrechende Tafeln (aus Chlf., Aceton u. Essigester), F. 179—180°. Chlorhydrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3\text{HCl}$, weißes Pulver, F. 204°, das bereits mit W. die freie Base zurückbildet. Mit FeCl_3 reagiert nur das Chlorhydrat, mit dem LIEBERMANN'Schen Reaktiv auch schwach die Base. Die Konstitution der letzteren zu $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})[\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$, statt der auch in Betracht kommenden Formel $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$, ergibt sich aus folgendem: Bei Einw. äquimolekularer Mengen von p-Nitrobenzylchlorid auf p-Aminophenylbenzoat, F. 154°, bereitet aus der entsprechenden Nitroverb., F. 142°, durch $\text{Sn} + \text{HCl}$, entsteht das *p-Nitrobenzyl-p-aminophenylbenzoat*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOC}_6\text{H}_5)(\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$, Krystalle (aus Bzn.), F. 218—220°, zwl. in A., wl. in Chlf., l. in Aceton u. Bzn. Chlorhydrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3\text{HCl}$, F. 110—112°, leicht veränderlich. Dagegen bildet sich bei Einw. äquimolekularer Mengen von p-Nitrobenzyl-p-aminophenol, F. 115°, und Benzoylchlorid die isomere Verb. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})[\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{COC}_6\text{H}_5]$, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 208—210°, l. in Bzl. und Ä. Beide Isomere reagieren mit dem LIEBERMANN'Schen Reaktiv. Daraus, daß Benzoylchlorid nicht einmal den N der Hydroxylgruppe zu ersetzen vermag, ist zu folgern, daß auch die Nitrobenzylgruppe dazu nicht befähigt ist, u. die Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ die angegebene Konstitution besitzt. (Gaz. chim. ital. 37. II. 240—50. 20/9. [16/7.] Neapel. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

M. Bakunin und P. Alfano, *Einwirkung von Benzylchlorid auf das Resorcin und das Brenzcatechin*. Vorläufige Mitteilung. Die Rk. zwischen diesen Phenolen und Benzylchlorid tritt in Bzn.-Lsg. bei Ggw. von Zn ziemlich glatt ein. Resorcin liefert dabei ein Gemisch, das nach dem Waschen mit W. und Na_2CO_3

mehrmals mit 5%ig. NaOH behandelt und dann im Vakuum fraktioniert wurde. Aus der Fraktion, Kp. 200—210°, des in NaOH l. Teiles gelang es, unter Anwendung von CCl_4 als Lösungsmittel, eine *Verb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2$, weiße Nadelchen, F. 74—76°, u. aus der Fraktion, Kp. 200—250°, des in NaOH unl. Teiles ein dibenzylisiertes *Resorcinderivat*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$, sehr dichtes Öl, neben einem *KW-stoff*, Blättchen, F. 203—206°, zu isolieren. Bei der Dest. im Vakuum tritt sehr starke Verätherung ein, weshalb die Destillation mit überhitztem Wasserdampf vorzuziehen ist. — Auch mit *Brenzcatechin* tritt Rk. ein, doch wurden bis jetzt nur *Krystalle*, F. gegen 100°, erhalten, die noch nicht näher untersucht werden konnten. (Gaz. chim. ital. 37. II. 250—52. 20/9. [Juli.] Neapel. Organ.-chem. Lab. Polytechnikum.) ROTH-Cöthen.

B. Maltese, Derivate des 6-Nitro-1,3-xylenols-4. Das nach der PFAFFschen Methode gewonnene *Nitroxyleneol* wird besser aus W., statt aus HCl, umkrystallisiert. Aus seiner Lsg. in 2,5%ig., wss. KOH wurden durch allmählichen Zusatz von Methylsulfat nach etwa 1-tägigem Stehen nach beendeter Rk. 25% der theoretischen Menge des bereits von PFAFF dargestellten *Methylesters* erhalten. Beim Kochen von etwa 1 g des Esters mit 200—300 ccm W. unter Zusatz von KMnO_4 wurde neben den beiden nach der Theorie zu erwartenden, einbasischen SS. (s. u.) die zweibasische *4-Oxymethyl-6-nitro-1,3-isophthalsäure*, $\text{C}_8\text{H}_2(\text{COOH})_2^1\text{^2}(\text{OCH}_3)^4(\text{NO}_2)^6$, erhalten. Die Trennung der SS. geschah über ihre Na-Salze und durch Umkrystallisieren aus alkoh. W. Dünne, lange Nadeln (aus W.), F. 230°. Na-Salz, $\text{C}_8\text{H}_2\text{OCH}_3\text{NO}_2(\text{COONa})_2$, gelbliches Pulver, beim Erhitzen entflammend. Beim Sättigen der methylalkoh. Lsg. der S. mit HCl-Gas bei 230° entsteht das durch Umkrystallisieren aus CH_3OH oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ trennbare Estergemisch. *Dimethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$, sehr feine, harte Kryställchen, F. 118°. *Monomethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}$ (aus den alkoh. Mutterlaugen), sehr feine Nadelchen, mehr l. in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ als in CH_3OH , F. 190°. Beim 3—4-stdg. Kochen einer methylalkoh. Lsg. der S. mit H_2SO_4 entsteht außer den beiden obigen Estern wohl noch der andere, nach der Theorie zu erwartende *Monomethylester*, weiße Krystalle, F. 222°, wl. in verd. KOH, unl. in w. W. *Monoäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$. B. Bei 3—4-stdg. Kochen einer absol. alkoh. Lsg. der Säure bei Ggw. 8%ig. H_2SO_4 . Weißes Krystallpulver, F. 108°. — *Oxymethylmononitro-toluylsäuren*, $\text{C}_8\text{H}_2(\text{COOH})^1(\text{CH}_3)^3(\text{OCH}_3)^4(\text{NO}_2)^6$, bezw. $\text{C}_8\text{H}_2(\text{CH}_3)^1(\text{COOH})^2(\text{OCH}_3)^4(\text{NO}_2)^6$. Aus den Mutterlaugen der zweibasischen S. wurden durch Zerlegung des Na-Salzes, $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_5\text{NNa}$, 2 SS. erhalten: a) eine aus den wss., bezw. alkoh. wss. Lsgg. sich bereits in der Wärme abscheidende *Säure*, $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_5\text{N}$, F. 174° ohne Zers., gelbliche M., am Lichte sich rötend, und b) eine leichter l. *Säure*, F. 170° unter Zers., $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_5\text{N}$, weiße Substanz, sich am Lichte nicht rötend; die einbasische Natur dieser SS., sowie die Zweibasizität der obigen S. wurde durch Titration bestätigt, dagegen gelang es nicht, festzustellen, welche der beiden obigen Formeln der einen oder der anderen der offenbar isomeren SS. zukommt. (Gaz. chim. ital. 37. II. 284—88. 20/9. [15/8.] Messina. Chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

Tiffeneau u. Daufresne, *Über einen Vinylalkohol vom Typus ArR:C:CHOH*. In dem Glauben, daß die Vinylalkohole in freiem Zustande nicht existenzfähig seien, hatten Vff. vor kurzem (S. 50) einen krystallinischen Alkohol als *Anisylcyclopropanol* angesprochen, während er ein echter Vinylalkohol, das *Methylanisyläthenol*, $\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHOH}$, ist. Erhalten wird dieser Alkohol, wie bereits l. c. erwähnt ist, durch aufeinanderfolgende Einw. von alkoh. Kaliumacetatlg. u. alkoh. Kalilauge auf Esdragoldibromid, wobei u. a. eine molekulare Umlagerung in

folgendem Sinne: $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHOH}$
vor sich geht. Krystalle aus Bzl., F. 79°, Kp.₁₄. 154—155°, wl. in k. W., zll. in sd.

W., ist in neutralen oder alkal. Fl. in der Hitze beständig, wird in wss. Lsg. durch Kupferacetat nicht gefällt. Reduziert KMnO_4 in der Kälte sofort, fixiert 2 Atome Brom, färbt SCHIFFsches Reagens nicht, verbindet sich nicht mit NaHSO_3 , reagiert nicht mit Phenylisocyanat. Geht bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck oder unter dem Einfluß von SS., ebenso langsam beim Aufbewahren im Vakuum über H_2SO_4 in *p*-Methoxyhydratropaaldehyd über.

Durch Einw. von Methylsulfat auf den Alkohol in Ggw. von Na-Methylat entsteht der korrespondierende *Methyläther*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CHOCH}_3$, Kp. 262—264°, D⁰. 1,073, D^{15,7}. 1,0615, fixiert 2 Atome Brom, reduziert KMnO_4 augenblicklich in der Kälte, geht unter dem Einfluß von h., verd. H_2SO_4 quantitativ in *p*-Methoxyhydratropaaldehyd über. Identisch mit dem aus HgO und Anetholmethyljodhydrin entstehenden Prod. (S. 1789). — Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht der Vinylalkohol in das *Acetat* über; Kp₁₃. 164—165°, Kp. 288°, D⁰. 1,124, D^{16,5}. 1,111, $n_D^{16,5} = 1,5409$, Mol.-Refr. = 58,27, ber. 57,11. Fixiert 2 Atome Brom, reduziert KMnO_4 in der Kälte, regeneriert bei der Verseifung den Vinylalkohol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 628—31. [14/10.*]) DÜSTERBEHN.

H. Rackwitz, Über die westafrikanischen Kopale, speziell den Angolakopal (rot) und den Kamerunkopal. Unter westafrikanischen Kopalen sind zu verstehen: 1. Sierra Leone-, 2. Accra-, 3. Benin-, 4. Kamerun-, 5. Loango-, 6. Kongo-, 7. Angola-, 8. Benzuelakopal. Diese Kopale sind in A., Ä., Chlf., Toluol, Aceton, Bzl., Eg., Essigester, sowie in 60- und 80%ig. Chloralhydratlg. nur teilweise l., in PAe. fast unl., dagegen in Alkoholäther fast l., wenn sie vorher längere Zeit mit Ä. digeriert worden sind. Mitgeteilt werden die FF. dieser Kopale vor u. nach dem Trocknen, in der Capillare u. in der Substanz, die SZZ., VZZ. u. Jodzahlen. VZZ. besitzen die Kopale nicht. Die SZZ. der 8 Kopale liegen nahe beieinander, ebenso die Jodzahlen.

I. Angolakopal (rot): Bei der trockenen Dest. gingen über: 4 g W., 4 g bei 150—170°, 14,5 g bei 170—190°, 5 g bei 190—210°, 40 g bei 210—345°; Bernsteinsäure war nicht nachzuweisen. Von 500 g Kopal lösten sich in Ä. 345 g = 69%. Aus der äth. Lsg. konnten durch 1%ig. Ammoniumcarbonatlg. nur ganz geringe Mengen von Harzsäuren ausgeschüttelt werden, dagegen wurden durch 1%ig. Sodalsg. 320 g = 64% Rohsäure aufgenommen, die sich durch alkoh. Bleiacetatlg. in einen l. und einen unl. Teil zerlegen ließ, von denen der erstere, ein gelbes Harz, nicht weiter gereinigt werden konnte. Der durch alkoh. Bleiacetat fällbare Anteil, die *Angokopalolsäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_8$, eine einbasische S. mit einer Doppelbindung, bildet ein weißes, amorphes Pulver vom F. 85°; SZ. direkt: 154,0—159,6, indirekt: 142,8—154,0, Jodzahl: 70,3—72,0. Nach Entfernung der SS. wurden 10 g = 2% äth. Öl, Kp. 140—160°, D. 0,853, ferner 15 g = 3% α -*Angokopalorenen*, $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_6$, amorphes, dunkelgelbes Pulver, F. 63—65°, l. in A., Ä., Essigester und Aceton, fast unl. in PAe., isoliert. Von dem in Ä. unl. Anteil des Kopal (155 g = 31%) lösten sich in Alkoholäther 125 g = 25%. Aus dieser Lsg. wurden 25 g = 5% Angokopalolsäure u. 100 g = 20% β -*Angokopalorenen*, $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_4$, gelbliches, amorphes Pulver, F. 220—224°, gewonnen. Der auch in Alkoholäther unl. Anteil des Kopal, 30 g = 6%, bestand aus Asche (28,5 g) und einem bassorinartigen Körper (1,5 g).

II. Kamerunkopal: Bei der trockenen Dest. gingen 30 g bei 102—135°, 25 g bei 135—165°, 20 g bei 165—175°, 18 g bis 250° über; Bernsteinsäure war nicht nachzuweisen. Von 500 g Kopal lösten sich in Ä. 375 g = 75%. Diese äth. Lsg. gab an 1%ig. Ammoniumcarbonatlg. nur geringe Mengen von S., an 1%ig. Sodalsg. 350 g = 70% Rohsäure ab. Die Rohsäure ließ sich durch alkoh. Bleiacetatlg. in einen l. u. einen unl. Anteil zerlegen, von denen der erstere eine schmierige M.

darstellte, der letztere, die *Kamerukopalolsäure*, $C_{21}H_{38}O_8$, eine einbasische S. mit einer Doppelbindung, ein weißes, amorphes Pulver, F. 98—100°, bildete; SZ. direkt: 156,8—162,4, indirekt: 170,8—179,2, Jodzahl: 76,37—76,65. Nach Abtrennung der SS. wurden dem Kopal noch 10 g = 2% äth. Öl, Kp. 145—155°, D. 0,830, und 15 g = 3% α -*Kamerukopaloresen*, eine gelbliche, schmierige M., entzogen. Der in Ä. unl. Anteil des Kopals, 125 g = 25%, löste sich zu 20% = 100 g in Alkoholäther auf; dieser Anteil bestand aus β -*Kamerukopaloresen*, $C_{22}H_{38}O_4$, weißes, amorphes Pulver, F. 225°. Der in Alkoholäther unl. Anteil des Kopals bestand aus Asche u. einem bassorinartigen Körper. — Ein Vergleich mit dem von TSCHIRCH u. STEPHAN untersuchten Sansibarkopal zeigt, daß die β -Kopaloresene der 3 Kopale die gleiche Zus. haben, daß die SS. wohl nahe miteinander verwandt sind, u. daß die Trachilolsäure und Kamerukopalolsäure die gleichen Analysenzahlen zeigen. (Arch. der Pharm. 245. 415—26. 17/10. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Oscar v. Friedrichs, *Chemische Untersuchung der Heerabolmyrrha*. Die Resultate der Ende 1905 begonnenen Unters. haben in verschiedenen Fällen sehr wesentliche Abweichungen von denjenigen TSCHIRCHS und BERGMANN'S (Arch. der Pharm. 243. 641; C. 1906. I. 477) und LEWINSOHN'S (Arch. der Pharm. 244. 412; C. 1907. I. 43) gezeitigt. Als Untersuchungsmaterial diente eine sog. Myrrha electa, die in PAe. zu 16,3, in A. zu 43,3, in Ä. zu 32, in W. zu 52% l. war. — Das äth. Öl: Die möglichst fein pulverisierte Droge wurde mit PAe. bis zur Erschöpfung perkoliert, der PAe. abdestilliert u. der Rückstand in einer CO_2 -Atmosphäre der Wasserdampfdest. unterworfen. Ausbeute 8,8%. Hellgelbes, bis grüngelbes, dickes Öl von intensiv aromatischem Geruch und unangenehm, bitterem Geschmack, D^{20} 1,011, $[\alpha]_D^{20} = -73,86^\circ$, $n_D^{20} = 1,5359$, reagiert schwach sauer, reduziert alkoh. Silberlg., ist N- und S-frei, SZ. 6,15, VZ. 47,60. Das in Ä. gel. Öl gab an 2%ig. Sodalsg. Ameisensäure, Essigsäure u. eine nicht flüchtige, in A., Ä. und Bzl. ll., in W. swl., aus verd. A. in weißen Nadeln vom F. 159° krystallisierende S. ab, welche mit $FeCl_3$ keine Farbenrk. gab und anscheinend keine Doppelbindung enthielt. Durch 5%ig. Natronlauge konnte dem Öl eine nicht unbeträchtliche Menge *m-Kresol*, aber kein Eugenol, durch $NaHSO_3$ -Lsg. oder eine 10%ig. Lsg. von sulfanilsaurem Ba *Zimt-* und *Cuminaldehyd* entzogen werden. — Das von SS., Phenolen u. Aldehyden befreite Öl lieferte bei der Verseifung mittels 10%ig. alkoh. Kalilauge ein Säuregemisch, welches zuerst mit Bzl. und darauf mit Ä. extrahiert wurde. Die in Ä. l. S., die *Myrrholsäure*, $C_{17}H_{31}O_6$, ist eine einbasische S. ohne Phenolcharakter, die sich aus Bzl. + Ä. in kleinen, gelben Krystallen abscheidet, F. 236°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen Bzl. und PAe. $C_{17}H_{31}O_5Ag$, rotgelber, amorpher Nd. $(C_{17}H_{31}O_5)_2Pb$, grauweißer, flockiger Nd. $(C_{17}H_{31}O_5)_2Cu$, grünes, amorphes Pulver. Aus dem durch Bzl. extrahierten Säuregemisch ließ sich eine einheitliche Verb. nicht isolieren. — Das verseifte säurefreie Öl wurde bei vermindertem Druck der fraktionierten Dest. über Na unterworfen und lieferte dabei 3 Fraktionen, Kp₁₈. 130—136°, D^{20} 0,943, $n_D^{20} = 1,5125$, $[\alpha]_D^{20} = -14^\circ 12'$, Kp₁₈. 140—145°, D^{20} 0,967, $n_D^{20} = 1,5233$, $[\alpha]_D^{20} = -17^\circ 20'$, Kp₁₈. 155—160°, D^{20} 1,012, $n_D^{20} = 1,5336$, $[\alpha]_D^{20} = 21^\circ 54'$. Die erste Fraktion bestand aus einem Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, Mol.-Refr. 64,98, ber. 64,45, dem *Heerabolen*; Hydrochlorid, $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$, weiße Nadeln aus Essigester, F. 98—99°. Eine gut definierte Bromverb. oder ein Nitroschlorid, bezw. Nitrosat ließ sich nicht darstellen. — Durch langsames Einleiten von O in eine PAe.-Lsg. des frisch destillierten Öles erhielt Vf. einen weißen, flockigen, beim Trocknen sich schwach gelb färbenden Nd., F. 130—133°, ll. in A., Eg., Chlf., l. in Sodalsg. und Natronlauge, fast unl. in Ä. und Bzl. Da dieser Nd. im Öl selbst und in einer konz. Öllsg. ll. ist, so entsteht derselbe nur dann, wenn die PAe.-Lsg. stark verd. ist.

Das Harz: Das bei der Perkolation der Myrrhe durch PAe. zusammen mit dem Öl in Lsg. gegangene Harz (7,5%) hatte sich während der Wasserdampfdest. zum größten Teil verändert, so daß nach beendigter Operation von dem zurückgebliebenen Harz nur noch 27% in PAe. l. waren. Dieser Anteil, ein hellgelber Balsam, SZ. 8,01, VZ. 15,76, lieferte bei der trocknen Dest. u. a. Essigsäure, aber keine Ameisen- und Bernsteinsäure. — Das nach der PAe.-Extraktion verbliebene Harz wurde in A. gel., das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit W. ausgekocht u. in einen in Ä. l. u. einen in Ä. unl. Teil zerlegt. Dem in Ä. l. Anteil des Harzes wurde durch 2%ig. Sodalsg. ein Säuregemisch entzogen, dessen neutrale Alkalisalzlsg. nacheinander durch Bariumnitrat und Bleiacetat gefällt wurde. Eine weitere Trennung ließ sich durch Auskochen des Ba-Salzes mit A., in dem dasselbe teilweise l. war, erzielen. Das in A. l. Ba-Salz lieferte bei der Zerlegung mit H_2SO_4 die α -Commiphorsäure, $C_{14}H_{18}O_4$, graugelbes, amorphes Pulver, F. 201—203°, l. in A., Essigester und Ä., unl. in Lg. und Bzl., einbasisch, enthält keine acetylierbaren Hydroxyle u. keine Methoxylgruppen. Das in A. unl. Ba-Salz führte zur ebenfalls einbasischen β -Commiphorsäure, $C_{14}H_{18}O_4$, dunkelgelbes, amorphes Pulver, F. 205° unter Zers., ll. in A. und Chlf., schwerer in Ä. und CCl_4 , unl. in Bzl. u. Lg., enthält ebenfalls kein acetylierbares Hydroxyl und keine Methoxylgruppe. Aus dem Bleisalz schließlich resultierte die einbasische γ -Commiphorsäure, $C_{17}H_{22}O_6$, graubraunes, amorphes Pulver, F. 169—172° unter Zers., ll. in A. und Essigester, schwerer in Ä., unl. in Lg. und Bzl., frei von Methoxyl- und acetylierbaren Hydroxylgruppen. — An 5%ig. Natronlauge gab der von den SS. befreite, in Ä. l. Harzanteil ein Gemisch von Harzphenolen ab, welches durch Bleiacetat nach TSCHIRCH'S Verf. in eine fällbare und eine nicht fällbare Verb. zerlegt wurde. Das ein in A. unl. Bleisalz bildende Phenol, das α -Heerabomyrrhol, $C_{18}H_{24}O_6$, ein gelbbraunes, amorphes, in den meisten Lösungsmitteln l., in Lg. aber unl. Pulver vom F. 248—250°, ist ein zweiwertiges Phenol, denn es bildet bei der Acetylierung ein Diacetat, braunes, amorphes Pulver, F. 228° unter Zers., swl. in k. A., leichter in h. A., l. in Essigester, Eg. und h. Bzl., unl. in Ä. und Kalilauge. Dieses Myrrhol weicht (ebenso wie das folgende) von dem von TSCHIRCH u. BERGMANN erhaltenen darin ab, daß der Rückstand der Ätherlsg. von Bromdampf, HCl oder HNO_3 nicht gefärbt wird. Die in A. l. Bleiverb. lieferte das β -Heerabomyrrhol, $C_{20}H_{26}O_8$, gelblichbraunes Pulver, F. 168°, gleicht im übrigen der α -Verb. Diacetat, bräunliches, amorphes Pulver, F. 160—161° unter Zers., l. in A., Essigester u. Bzl., unl. in Ä., Lg. und Kalilauge. — Der von den Phenolen befreite, in Ä. l. Harzanteil wurde durch 6stündiges Kochen mit 5%ig. alkoh. Kalilauge verseift, wodurch zwei SS. u. ein A. in Freiheit gesetzt wurden. Das Säuregemisch konnte durch Fällen der Alkalisalzlsg. mit Bariumnitrat u. Bleiacetat in γ -Commiphorsäure (s. o.) u. Commiphorinsäure, $C_{22}H_{28}O_8$, gelbbraunes, amorphes Pulver, F. 135°, ll. in A. und Essigester, swl. in Ä., unl. in Lg., zerlegt werden. Der diesen beiden SS. entsprechende Esteralkohol, $C_{14}H_{22}O_2$, ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, hellgelbes, ziemlich dickliches, stark aromatisch riechendes Öl, Kp. 264° (nach SIWOLOBOW bestimmt), ist einwertig. Acetat, $C_{14}H_{21}O \cdot OCOCH_3$, rotgelbe, dicke Fl., Kp. 243°, erstarrt bei -10° nicht kristallinisch. — Das nach dem Abdestillieren des Esteralkohols verbleibende Heeraboresen, $C_{21}H_{28}O_4$, gelbes Pulver, F. 100—102°, l. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in Lg., enthält im Mol. eine Methoxylgruppe.

Der in Ä. (und PAe.) unl. Harzanteil war bis auf einen sehr geringen, nicht weiter untersuchten Rückstand in Sodalsg. l. und bestand aus einem Gemisch von α - u. β -Heerabomyrrhololsäure, welches durch alkoh. Bleiacetatlsg. getrennt werden konnte. α -Heerabomyrrhololsäure, $C_{15}H_{22}O_7$, gelbbraunes, amorphes Pulver, F. 220 bis 225°, l. in A., Eg. und Essigester, unl. in Ä., Bzl. und Lg., ist einbasisch, enthält keine acetylierbaren Hydroxyle. $C_{15}H_{21}O_7Ag$, rotgelber, amorpher Nd.

($C_{15}H_{31}O_7$)₂Pb, gelber, amorpher, in A. unl. Nd. β -Heerabomyrrhololsäure, $C_{25}H_{32}O_8$, gelbbraunes, amorphes Pulver, F. 187—190°, l. wie die α -S., ist ebenfalls einbasisch. $C_{25}H_{31}O_8Ag$, graugelber, amorpher Nd. Das Pb-Salz ist l. in A.

Das Gummii bildet gelbe, durchsichtige, amorphe MM. mit glasglänzendem Bruch, l. in h. W. zu einer dicken, klebrigen, fast geruch- und geschmacklosen, sauer reagierenden Fl., $[\alpha]_D$ des aschefreien Gummis in 2,25%ig. wss. Lsg. = +23,78°, verliert durch längeres Erhitzen auf 120—130° seine Löslichkeit in W. FERLINGSche Lsg. u. ammoniakalische Silberlsg. werden durch das Gummi in der Wärme reduziert; Bleiessig und Bleiacetat erzeugen in der wss. Gummilsg. einen Nd. In Übereinstimmung mit den Angaben von TSCHIRCH und BERGMANN ist das Gummi mit Enzym gemischt, wovon es nicht zu trennen ist. Bei der Dest. mit KOH lieferte das Gummi Pyrrol, bei der Oxydation mittels HNO_3 Schleimsäure u. bei der Dest. mit HCl Furfurol, daher enthält es wahrscheinlich Galaktose u. Arabinose. — Ein besonderer Bitterstoff konnte nicht nachgewiesen werden. (Arch. der Pharm. 245. 427—57. 17/10. Stockholm. Pharm. Inst.) DÜSTERBEHN.

H. Hérissé, Über das Prulaurasin, das Blausäure liefernde Glucosid der Blätter von *Prunus laurocerasus*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Journ. Pharm. et Chim. s. C. 1906. I. 367.) Nachzutragen ist folgendes. Prulaurasin, $[\alpha]_D = -54,60^\circ$ (0,2243 g gel. in 15 ccm W.). (Arch. der Pharm. 245. 463—68. 17/10. Paris. Lab. f. galen. Pharm. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

H. Hérissé, Über das Blausäure liefernde Glucosid der Samen von *Eriobotrya japonica*. (Arch. der Pharm. 245. 469—72. 17/10. — C. 1906. II. 1652.) DÜSTERB.

H. Hérissé, Über das Vorkommen des Prulaurasins in *Cotoneaster microphylla* Wall. (Arch. der Pharm. 245. 473—74. 17/10. — C. 1907. I. 902.) DÜSTERB.

Em. Bourquelot und H. Hérissé, Über die Isomerie bei den Blausäure liefernden Glucosiden, Sambunigrin und Prulaurasin. (Arch. der Pharm. 245. 474 bis 480. 17/10. — C. 1907. II. 1078.) DÜSTERBEHN.

I. W. Brandel, Pflanzenfarbstoffe. In Fortsetzung seiner Besprechung (siehe S. 1081) erwähnt Vf. das 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-naphthochinon, ferner das als Lacton der Trioxyzimtsäure aufzufassende Daphnetin und erörtert dessen Beziehungen zum Cumarin und Umbelliferon, sowie überhaupt die Verwandtschaft dieser Verb. mit dem Benzaldehyd, der Zimt- und Oxyzimtsäure etc. Zum Schlusse geht Vf. noch ein auf das 1,4- und 1,2-Naphthochinon, sowie auf das unter der Bezeichnung 1,8-Naphthochinon gehende Di- α -naphthochinon, ferner auf die vom α -Methylnaphthalin, 2,6-Dimethylnaphthalin und 2-Äthopropyl-naphthalin sich ableitenden p-Chinone und endlich auf das Guajenchinon. (Pharmaceut. Review 25. 257—60. September.) HELLE.

M. Tswett, Nochmals über das Phylloxanthin. Entgegnung auf die Bemerkung von MARCHLEWSKI (vgl. S. 915 u. 916.) (Biochem. Ztschr. 6. 373—78. 14/10. [15/9.] Warschau. Pflanzenphysiolog. Lab. der Univ.) RONA.

Rudolf A. Allers, Über racemisches Tryptophan. Im Gegensatz zu den bisherigen Angaben über die Drehung von Tryptophan, welche teils auf Links-, teils auf Rechtsdrehung lauten, hat der Vf. bei einem durch tryptische Verdauung von Casein erhaltenen Tryptophan keinerlei Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes vorgefunden. Worauf die Racemisierung dieses „racemischen“ Tryptophans

beruht, vermag er nicht anzugeben. Die Darst. erfolgte durch Verdauung von Casein in 0,8%ig. Sodalslg. mit Pankreatin „Rhenania“ bei Bruttemperatur und Verarbeitung des Verdauungsgemisches nach einer im Original ausführlich beschriebenen Methode. Das gesamte Rohprod. wurde aus h. 40–50%igem A. umkrystallisiert. Dabei schied sich eine erste Fraktion in Gestalt weißer Nadeln und Blättchen aus; aus der Mutterlauge wurde ein mikrokristallinisches, stark angefärbtes Präparat gewonnen, das, aus W. umkrystallisiert, sich in harten u. spröden Drusen abschied. Es beginnt sich — in Übereinstimmung mit der synthetisch dargestellten racemischen Indolaminopropionsäure (ELLINGER, FLAMAND, S. 702) — bei 245° zu verfärben, schrumpft allmählich zu einem Faden, erscheint bei 256° als feine, braune Tröpfchen und ist bei 268° vollkommen zu einer braunen Fl. geschmolzen. Alle Fraktionen des Präparates sind in wss. Lsg. vollkommen optisch-inaktiv. Die Substanz gibt die Rk. mit Bromwasser und die HOPKINS-ADAMKIEWICZsche Rk. sehr stark, die Braunrotfärbung mit MILLONS Reagens wie aktives Tryptophan, schmeckt aber schwach süß wie synthet.-racem. Tryptophan u. brennt etwas auf der Zunge. (Biochem. Ztschr. 6. 272—75. 1/10. [4/8.] Lab. d. L. SPIEGLER-Stiftung; Leiter S. FRÄNKEL.)

Carl Neuberg, Verschiedenes über Tryptophan. (Jodtryptophan. Tryptophansilber. Optisch-inaktives Tryptophan.) 1. Jodtryptophan. (Vgl. NEUBERG, POPOWSKY, Biochem. Ztschr. 2. 357; C. 1907. I. 571; NÜRNBERG, S. 1089.) Entsteht, wenn man Tryptophan in 2 Mol. $\frac{1}{2}$ -n. KOH oder NaOH löst, eine 2 Atome J enthaltende konz. Lsg. von J in KJ hingefügt und 24 Stdn. stehen läßt (aus dem Filtrat fällt nach Zusatz von Essigsäure wenig einer mikrokristallinischen, jodhaltigen Substanz aus) oder wenn man die Jodierung bei Ggw. von 3 Mol. Alkali mit 3 Atomen Jod vornimmt. Die Analysen des hellbraunen, beim Trocknen heller, fast gelblich werdenden, amorphen Prod. wiesen (bis auf einen Fall mit genau auf Dijodtryptophan stimmenden Zahlen) auf ein Gemisch von Mono- u. Dijodtryptophan hin. Es verbrennt unter Verbreitung eines Geruches nach Indol, gibt keine der typischen Tryptophanrkk., ist unl. in W., wl. in A.; kaum l. in Ä., ll. in Alkalien; die ammoniakal. Lsg. gibt Ndd. mit AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und Bleiessig. Der Eintritt des Jods erfolgt anscheinend unter Substitution. — Die gelben Tribalogen-derivate des Tryptophans, z. B. das *Tribromid*, sind früher als Perhalogenide, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$, aufgefaßt worden, den trockensten, reinen Verb. kommt jedoch nicht die Fähigkeit zu, an freie Indolaminopropionsäure Br oder Cl abzugeben. Daher kann diesen Körpern auch die um 2H-ärmere Formel $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2(\text{Hlg})_3$ zukommen. Intermediär treten aber wohl unzweifelhaft Perhalogenide auf.

2. Tryptophansilber. Tryptophan wird unter bestimmten Bedingungen durch Ag-Salze und Alkali gefällt. Um eine reine (von Ag_2O u. basischen Salzen freie) Verb., $\text{Ag}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$, zu erhalten, löst man bei möglichstem Ausschluß von HNO_3 oder Nitraten, 2,0 g Tryptophan in 8 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH und 8 ccm W., fügt 10%ig. AgNO_3 -Lsg. hinzu, bis eine eben bleibende Fällung eintritt, filtriert, fällt nunmehr mit AgNO_3 aus und wäscht den weißen Nd. mit W., A. u. Ä. Er ist bei Schutz vor direkter Belichtung ziemlich beständig. Die Fällung ist nicht vollständig. Durch genaue Ausfällung des Ag durch HCl oder H_2S unter Zusatz von etwas Essigsäure kann Tryptophan völlig rein gewonnen werden. — Die Silberverb. sind klar l. in HNO_3 u. NH_3 , die ammoniakal. Lsg. wird in der Siedehitze unter B. eines Silberpiegels reduziert.

3. Optisch-inaktives Tryptophan. (Vgl. NEUBERG u. POPOWSKY, a. a. O., und ALLERS, das vorsteh. Ref.) Die früher gefundene Linksdrehung ist vielleicht auf einen Begleiter des Tryptophans zurückzuführen. Das achtmal umkrystallisierte Präparat erwies sich als optisch inaktiv. Tryptophan wird leicht, so durch Erhitzen

mit HCl von 25% auf ca. 170°, racemisiert. Die Rkk. des optisch inaktiven Tryptophans sind die gleichen wie die des gewöhnlichen; es verfärbt sich gegen 240° und schm. bei 245–255°. (Biochem. Ztschr. 6. 276–82. 1/10. Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Anton Kailan, *Über die Veresterung der α - und der β -Naphthoesäure durch alkoholische Salzsäure*. Der Vf. hat die Veresterungsgeschwindigkeiten der α - und der β -Naphthoesäure sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und in ersterem etwas langsamer, in letzterem aber wieder rascher als die HCl-Konzentrationen wachsend gefunden. Wie vorauszusehen war, verestert die α -Naphthoesäure (F. 160,5–161°) als o-substituierte Verb. beträchtlich — etwa 2½-mal — langsamer als die β -Naphthoesäure (F. 182–182,5°). Für die letztere wurde in wasserarmem A. eine ungefähr ebenso große, in wasserreicherem A. eine etwas größere Konstante als für die Benzoesäure gefunden. — Die (bezüglich der Äthylchloridbildung vgl. S. 1153 korrigierten) Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der α -Naphthoesäure lassen sich durch nachstehende Formel als Funktionen vom Wassergehalt und der HCl-Konzentration darstellen:

$$\frac{1}{k} = 23,00 + \frac{31,21}{c} + \frac{0,7617}{c^2} + \left(-51,76 + \frac{70,85}{c} + \frac{15,21}{c^2}\right)w + \left(-70,8 + \frac{110,7}{c} + \frac{17,95}{c^2}\right)w^2.$$

Die Formel gilt für Wassergehalte von $w = 0,01$ bis 1,3 und für HCl-Konzentrationen von $c = 0,16$ bis 0,66. — Für β -Naphthoesäure gilt die Formel:

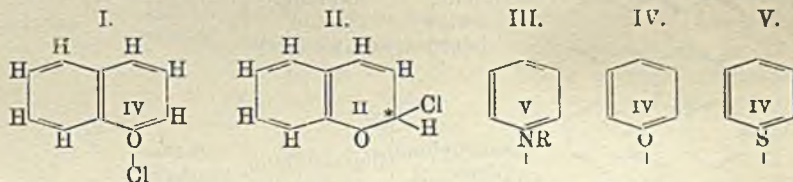
$$\frac{1}{k} = 9,12 + \frac{13,24}{c} + \frac{0,0172}{c^2} + \left(-35,36 + \frac{16,49}{c} + \frac{10,63}{c^2}\right)w + \left(-59,6 + \frac{97,60}{c} + \frac{3,234}{c^2}\right)w^2,$$

und zwar für Wassergehalte von $w = 0,01$ bis 1,3 und für HCl-Konzentrationen von $c = 0,16$ bis 0,67. — Der Vf. weist auch nach, daß beide SS. ein mit dem der früher untersuchten SS. analoges Verhalten zeigen. Im Vergleiche mit den bisher untersuchten o-substituierten Benzoesäurederivaten fällt die relativ große Veresterungsgeschwindigkeit der α -Naphthoesäure auf. (Monatshefte f. Chemie 28. 1069–90. 25/9. August. [4/7.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab. d. Univ.) BLOCH.

Herman Decker und Theodor von Fellenberg, *Über Phenopyrylium und höhere homologe und isologe Pyryliumringe*. (Vgl. S. 1748.) Analog den sauerstofffreien Salzen des Triphenylcarbinols könnte man die Salze des Xanthyliums (BÜNZLY, DECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2932; C. 1904. II. 1142), des Cöroxoniums (LIEBIGS Ann. 348. 220; C. 1906. II. 795) und ihrer Schwefelisologen, die des Binaphthylbioxyliums und des Cörbioxyliums (DECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3069; C. 1906. II. 1437) als Carboniumverb. auffassen. Doch sprechen zwei Gründe für die Oxoniumformulierung. Einmal besteht ein großer Unterschied in der Basizität zwischen den Triphenylcarbinolsalzen und den Derivaten des Phenylxanthenols. Im Gegensatz zu jenen lassen sich letztere leicht mit HCl darstellen und sind noch in 10%iger H_2SO_4 beständig; Cöroxonium- und Cörthioniumsalze erhält man gleichfalls mit verd. HCl. Überall zeigen die Schwefelisologen merklich basischere Eigenschaften als die O-Körper, in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß Thioniumsalze beständiger sind als Oxoniumsalze. Ferner besitzt die Carboniumformel hinsichtlich der Darst. der Phenopyryliumsalze sehr geringe

Wahrscheinlichkeit; während die Oxoniumformel (I.) Eigenschaften, Basizität, Farbigeit dieser Salze verständlich erscheinen läßt, auch die Ähnlichkeit mit den Salzen des quarternären, isologen Chinoliniums erklärlich macht, ist man gezwungen, in Formel II. für das mit Sternchen versehene C-Atom sehr viel stärker basische Eigenschaften anzunehmen als für den Methan-C des Triphenylcarbinols. Es besteht zwischen der Struktur der Triphenylcarbinolsalze und einem nach II. formulierten Körper nichts Gemeinsames, was den Schluß auf das analoge, basische Verhalten des C-Atoms des letzteren rechtfertigen könnte. Wie die Phenopyryliumsalze als Isologe der Chinoliniumsalsze, erscheinen, infolge der Analogie der Eigenschaften, die Salze des Xanthyliums, Thioxanthyliums, Cöroxoniums, Cörthioniums etc. — gleichfalls unter Annahme vierwertigen Sauerstoffs — als Isologe der Acridinium- und Cöramidoniumsalsze. Würde man, umgekehrt, die Cöramidonium- und Acridiniumverbindungen, gleich den Triphenylcarbinolsalzen, als Carboniumverbb. auffassen, so müßte man den Chinolinium- und Pyridiniumsalzen dieselbe Struktur zusprechen. Zwischen den quartären Salzen des Pyridins und den quartären Salzen der aliphatischen Basen, z. B. Tetramethylammonium, besteht jedoch, in bezug auf Eigenschaften und chemisches Verhalten, eine so weitgehende Ähnlichkeit, daß man sie unmöglich zu zwei verschiedenen Körperklassen rechnen kann.


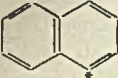
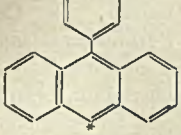
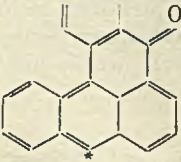

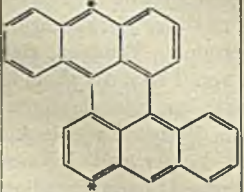

Die untersuchten Reihen enthalten die O- oder S-haltigen Sechsringe des Pyryliums (IV.) u. Thiopyryliums (V.); die Darst. von Verbb., welche den einfachen



Phenopyryliumchlorid. Phenopyranolchlorid. Pyridinium. Pyrylium. Thiopyrylium.

Ring enthalten, gelang vorläufig nicht; höhere komplexe Ringe ließen sich gewinnen. Diese Ringe sind dem Benzolring analog gebaut und dem Pyridin in seinen Salzen isolog. Gleich dem Benzol- und Pyridinring zeichnet sich der Pyryliumring durch seine große Beständigkeit (in saurer Lsg.) aus, sowie durch die Tendenz, sich durch Ringschließung zu bilden. — Bezüglich der Synthese von Phenopyryliumderivaten vgl. S. 1748. Die ausgeführten Oxoniumsynthesen verlaufen, die richtigen Bedingungen vorausgesetzt, außerordentlich glatt. Eine Anzahl Farbenrkk., die Aldehyde, Ketone und Phenole mit H_2SO_4 geben, und die seit langer Zeit bekannt sind, dürften gleichfalls auf derartige Oxoniumsynthesen unter B. von Pyryliumringen zurückzuführen sein. Am vorteilhaftesten für die Isolierung der Oxoniumsalze haben sich die Eisenchloriddoppelsalze erwiesen; dieselben sind meist wl., farbig, gut kristallisiert, besitzen scharfe FF. und lassen sich angenehm analysieren. — Einen Überblick über das ganze Gebiet, wie auch über die Nomenklatur liefert die folgende Tabelle. Dieselbe zeigt eine zunehmende Vertiefung der Farbe der Oxoniumverbb. gegenüber den Ammoniumverbb. u. der Thioniumverbb. gegenüber ersteren, eine Regelmäßigkeit, die in den Reihen der Phenazonium-, Azothionium- und Azoxoniumverbb. wiederkehrt. — In den vertikalen Reihen macht sich eine Verstärkung und Vertiefung der Farbe mit der zunehmenden Anhäufung der Ringe bemerkbar; bei den Cöroxoniumverbb. wirkt außerdem die Ketogruppe farbverstärkend (s. umstehende Tabelle).

Die Verkupplung der Ringe, wie sie im Cörbioxylium (und folgenden Ringen) auftritt, bedingt ein besonders intensives Hervortreten der Farbe, ein Effekt, der durch die Verschweißung der Ringe gleichzeitig durch mehrere Bindungen hervor-

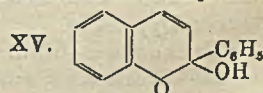
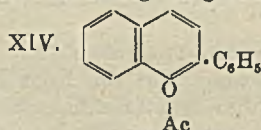
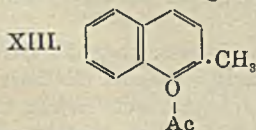
	* = Ringsubstituent	Oxoniumchlorid IV. * = O · Cl	Ammoniumchlorid V. * = N(CH ₂)Cl	Thioniumchlorid IV. * = S	Kohlenwasserstoff * = CH
VI.		Pyrylium, unbekannt	Pyridinium, farblos (Jodid, hellgelb)	Thio- pyrylium, unbekannt	Benzol
VII.		Phenopyrylium, gelb	Chinolinium, farblos (Jodid, hellgelb)	Phenothio- pyrylium, unbekannt	Naphthalin
VIII.		Phenyl- xanthylium, orange, fluoresciert (Jodid, rot)	Phenyl- acridinium, gelb, fluores- ciert (Jodid, rot)	Phenylthio- xanthylium, rot, fluores- ciert (Jodid, schwarzrot)	Phenyl- anthracen, fluoresciert
IX.		Cöroxonium, rot (Jodid, schwarz- violett)	Cör- amidonium, rotorange (Jodid, schwarzrot)	Cörthionium, violett (Jodid, schwarz)	Naphth- anthron, unbekannt
X.		Bixanthylum (WEBNER), gelb	Biacridinium, hochgelb	Bithio- xanthylium, unbekannt	9,9-Di- anthracen
XI.		Cörbioxy- lium, grün [Jodid (schwarz)]	Cörbiamidi- nium, blau [Jodid (schwarz)]	Cör- bithylium, grün (Jodid, schwarz)	unbekannt Bianthra- cylen oder Cöranthren
XII.		Bi- naphthylen- bioxylium, blau	unbekannt	unbekannt	Anth- anthren, unbekannt

gerufen wird. Diese Verhältnisse bei den mehrkernigen, komplexen Ringen finden ihr Gegenstück in den hochmolekularen Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe, wo gleichfalls nicht die Anzahl der Kerne, sondern ihre kompakte Lagerung aneinander, ihre Verschweißung, die Vertiefung der Farbe bedingt.

Phenopyryliumreihe (vgl. S. 1748). Den Verbb. aus der einfachen Pyryliumreihe, über die GAULT (Bull. Soc. Chim. Paris 36. 1273) berichtet, scheint die angenommene Struktur nicht zuzukommen, da sie nicht die Fähigkeit besitzen, Salze zu bilden. — Erhitzt man frisch dargestelltes *Gluco-o-cumaraldehyd* mit konz.

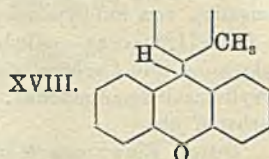
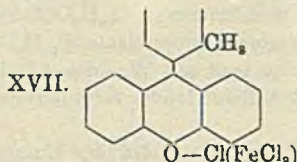
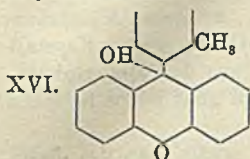
HCl und verdünnt dann mit 15%iger HCl, so enthält die Lsg. das II. *Phenopyryliumchlorid* (VII.). Aus derselben fällt mit festem FeCl_3 das Eisenchloriddoppelsalz, $\text{C}_9\text{H}_7\text{OCl}\cdot\text{FeCl}_3$; gelbes, kristallinisches Pulver; F. 199° (korr.); wl. in HCl, leichter in Eg. Wird das Fe-Salz in wenig Aceton gelöst, mit viel W. versetzt u. erhitzt, so tritt intensiver Geruch nach Fenchel auf. — $\text{C}_9\text{H}_7\text{OCl}\cdot\text{AuCl}_3$, bräunlichgelbe, mkr. Nadeln; F. $198\text{--}200^\circ$ (korr.). — In analoger Weise erhält man Salze des *Methyl-(2)-phenopyryliums* (XIII.) aus Methyl-o-cumarketon (durch Kondensation von Salicylaldehyd und Aceton). $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{OCl}\cdot\text{FeCl}_3$, hellgelbe Nadelchen; F. $118\text{--}119^\circ$ (korr.). — Cadmiumbromiddoppelsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{OBr}\cdot\text{CdBr}_2$, gelbes Krystallpulver. — Die Carbinolbase, die man mit W. oder Alkalien aus den Methylphenopyryliumsalzlsgg. gewinnt, ist äußerst leicht veränderlich und geht leicht in einen Farbatoff über.

Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Cumarin erhält man das *Jodid*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{OJ}$, grünlichbraune Nadelchen mit metallischem Schimmer aus Eg. + HCl; F. $56\text{--}60^\circ$. Die Substanz ist nicht beständig und verliert konstant Jod; mit W. u. SO_2 gekocht, liefert sie Cumarin. — Aus Oxy-(2)-benzalacetophenon (durch Kondensation von Salicylaldehyd mit Acetophenon) gewinnt man *Phenyl-(2)-phenopyryliumchlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OCl}$ (XIV.), sowohl durch Sättigen der äth. oder alkoh. Lsg. mit HCl, als auch, besser, durch einfaches Erhitzen mit konz. HCl mit oder ohne Eg.-Zusatz. Hellgelbe, glitzernde Blättchen; F. $69\text{--}70^\circ$ (korr.); sehr hygroskopisch; beginnt an der Luft schon nach einigen Sekunden infolge von W.-Anziehung und Zers. zu sintern. — $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OCl}\cdot\text{FeCl}_3$, glänzende, gelbe Nadeln aus Eg.; F. $126\text{--}128^\circ$ (korr.) unter vorhergehendem Sintern. — $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OCl}\cdot\text{AuCl}_3$, braungelbe Kryställchen; F. $200\text{--}202^\circ$ unter vorhergehendem Sintern. — Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet braungelbe Nadeln vom F. $183\text{--}185^\circ$. — $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OBr}\cdot\text{CdBr}_2$, braungelbe Nadelchen, die nach vorhergehendem Sintern bei $190\text{--}192^\circ$ schm. — Durch Lösen von Oxybenzalacetophenon in konz. HBr unter Zusatz von etwas Eg. und Versetzen der Lsg. mit Br erhält man das *Perbromid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OBr}\cdot\text{Br}_2$; feinkristallisiertes, orangefarbenes Prod.; F. 122° (korr.); swl. — Das *Perjodid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OJ}\cdot\text{J}_2$, durch Füllen mit J-haltiger HJ und Verdünnen mit HCl dargestellt, besitzt die Farbe des roten P, riecht nach Jod und schm. nach vorhergehendem Sintern bei $147\text{--}148^\circ$. — In orangefarbenen Kryställchen fällt das Jodid aus der w. Lsg. des Chlorids in Eg. durch KJ. — Die gleichen Phenylphenopyryliumsalze ergeben sich, wenn man Magnesiumbrombenzol auf Cumarin wirken läßt. — Gießt man die bei der Synthese erhaltene alkoh. Lsg. des Chlorids in viel W. und stumpft mit NaOH ab, so fällt ein grünlichbrauner, kristallinischer Körper aus, der die Carbinolbase des Oxoniumsalzes, das *Phenyl-(2)-phenopyranol-(2)*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2$ (XV.) enthält. Dasselbe Prod. erhält man beim Übergießen des in äth. Lsg. dargestellten Chlorids mit NH_3 .



Xanthyliumreihe. Die Unterss. über die Derivate des o-Tolyloxanthens sind mitbearbeitet von Fritz Dinner. *o-Tolyloxanthenol-(9)*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (XVI.), durch Einw. der Mg-Verb. des o-Bromtoluols auf Xanton und Fällen des Fe-Doppelsalzes in Aceton mit W. Die Base kristallisiert aus Bzl. mit $\frac{1}{2}$ Mol. Bzl. in feinen, farblosen Nadelchen. Bei 110° verflüchtigt sich das Bzl., und die zurückbleibenden undurchsichtigen Pseudokrystalle schm. bei $150,5^\circ$. — Das Fe-Salz der Oxoniumbase bildet eine kristallinische, olivbraune Masse. — Durch Digerieren dieses Rohsalzes mit w. Eg. erhält man das Fe-Doppelsalz des *o-Tolyloxanthyliums* (XVII.), $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{OCl}\cdot\text{FeCl}_3$. Feinglänzende, gelbbraune Nadelchen aus Eg. + etwas FeCl_3 ;

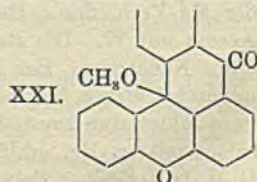
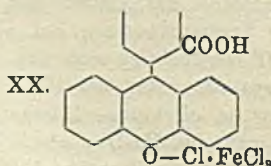
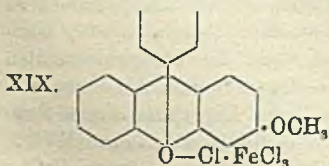
F. 208—209°; es gleicht in seinen Eigenschaften dem früher von BÜNZLY u. DECKER beschriebenen Fe-Doppelsalz des Phenylxanthyliums. — Zieht man das bei der Darst. erhaltene Rohprod. der GRIGNARDSchen Rk. mit PAe. aus, so krystallisiert daraus ein Körper in großen Tafeln vom F. 162°. — In den Mutterlaugen findet man glitzernde Blättchen, die bei 170° schm. — Schließlich erhält man noch einen KW-stoff als weniger l. Teil, wenn man das Rohprodukt in Eg. umkrystallisiert. Krystalle aus A.; F. 214°; sll. in Bzl. — *o*-Tolyloxanthen, $C_{20}H_{18}O$ (XVIII.), erhält



man durch Reduktion von Tolyloxanthenol in sd. Acetanhydrid mittels HJ u. etwas rotem P. Farblose Nadelchen aus A.; F. 119°. Löst sich in w. H_2SO_4 unter Färbung und B. des Oxoniumsalzes.

Die Methoxyphenyl-(9)-xanthylumsalze wurden von Dinner bearbeitet. Das Fe-Doppelsalz des *Methoxyl-(2)-phenyl-(9)-xanthyliums*, $C_{20}H_{15}O_2Cl \cdot FeCl_3$ (XIX.), entsteht durch Fällung der salzsauren Lsg. des Einwirkungsprod. von 2-Methoxyxanthon auf Phenylmagnesiumbromid mit $FeCl_3$. Große, dunkelrote Krystalle aus Eg. + konz. HCl; F. 124°. Mit W. tritt Entfärbung ein unter B. der Carbinolbase, *Methoxyl-(2)-phenylxanthenol-(9)*, $C_{20}H_{18}O_3$; F. 133°; ll. in den C-haltigen Lösungsmitteln; mit Säuren erhält man die tiefroten, fluoreszierenden Lsgg. der Oxoniumsalze. — *Methoxyl-(3)-phenyl-(9)-xanthylum* entsteht analog dem Stellungs-isomeren. $C_{20}H_{18}O_2Cl \cdot FeCl_3$, große Nadeln; F. 154°; die Farbe ist tiefer rot als beim Isomeren. — Derivate der Phenyl-(9) xanthylumcarbonsäure-(11) (von E. Ferrario). Das schwefelsaure Salz des *Fluorans* ist nur in konz. H_2SO_4 beständig; in konz. HCl ist das Fluoran unl. Die Ursache dieser geringen Basicität ist kaum in der sauren COOH-Gruppe zu suchen; vielmehr ist sie durch den Umstand bedingt, daß das zuerst entstehende Carbinol mit der Carboxylgruppe sich sofort unter W.-Austritt zum Lactonring, dem Fluoran, schließt. Im Gegensatz zu den übrigen Phenylxanthylumsalzen ist hier die Sprengung des Lactonringes notwendig, u. dieser Prozeß verlangt die Anwendung einer konz. Säure. — Fe-Doppelsalz des Fluorans, $C_{20}H_{15}O_3Cl \cdot FeCl_3$ (XX.), durch Einw. von HCl + $FeCl_3$ auf Fluoran in h. Essigsäure; gelbe Nadeln; F. 200°. — Zur Darst. von *Dimethylfluoran* erhitzt man p-Kresol, Phthalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ 2 Stdn. auf 210° (BAEYER, DREWSEN). Weiße Krystalle. — $C_{22}H_{17}O_3Cl \cdot FeCl_3$, glänzende, orangegelbe, prismatische Nadeln, F. 215°. Beide Fluoransalze sind an feuchter Luft unbeständiger als die Xanthylumeisendoppelsalze.

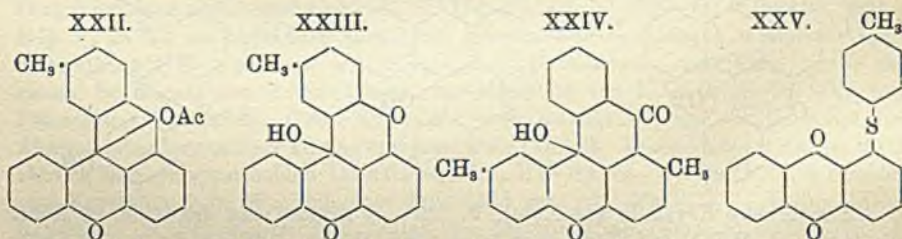
Cöroxonium- und Cörthioniumreihe (IX.). Die Unterss. über die Derivate des Cöroxoniums wurden ausgeführt von Enos Ferrario. Obwohl die Darst. aus dem Phenyläther des Erythrooxyanthrachinons recht gute Ausbeute liefert, ist es für das Arbeiten im Laboratorium weit bequemer, die quantitativ verlaufende Synthese aus Fluoran anzuwenden. — Der *Methyläther des Cöroxanols*, $C_{21}H_{14}O_3$ (XXI.), wird durch Aufkochen des Cöroxanols mit Methylalkohol in farblosen Nadeln



vom F. 133° erhalten. — *n*-Propyläther, $C_9H_{18}O_2$, durch Kochen des Carbinols mit *n*-Propylalkohol; Krystalle; F. 151°. — *Isobutyläther*, $C_{10}H_{20}O_2$; Darst. analog; weiße Krystalle; F. 132°; sehr viel löslicher in Isobutylalkohol als der Äthyläther in A. — Die Äther lassen sich ineinander verwandeln; kocht man z. B. den Äthyläther (F. 148°) mit Methylalkohol, so resultiert Methyläther vom F. 133°. — Versucht man, größere Mengen der Carbinolbase aus Aceton umzukristallisieren, so erhält man ein dunkelrotes Harz, aus dem nach längerem Stehen sich Krystalle abscheiden. Es ist die Verb. $C_{21}H_{42}O_8$, aus Base und Aceton unter Austritt von W. entstanden; F. 146°; ll. in Bzl. und Chlf.; wl. in PAc. Die Lsg. in k. Eg. färbt sich nicht mit HCl; durch Einw. h. HCl oder H_2SO_4 bilden sich die Cöroxoniumsalze zurück.

Derivate des Methyl-(14)-cöroxoniums von Leo Stern. Der *p*-Kresyläther des *Erythrooxyanthrachinons*, $C_{31}H_{44}O_8$ (D. R. P. BAYER & Co.) bildet hellgelbe Nadelchen aus PAe.; F. 128,5°; ist in den meisten Solvenzien leichter l. als das niedrigere Phenolhomologe. — Das Fe-Doppelsalz des *Methyl-(14)-cöroxoniums* (XXII.), $C_{31}H_{42}O_8Cl \cdot FeCl_3$, gewinnt man durch Erwärmen des Anthrachinonderivates mit 65–70%ig. H_2SO_4 , Behandeln mit 15%ig. HCl und Fällen mit $FeCl_3$. Rotbraune, metallisch schillernde, mkr. Kryställchen aus Eg.; F. 232,5–235,5°; wird farblos beim Zusammenbringen mit W. — *Methyl-(14)-cöroxonol*, $C_{31}H_{44}O_8$ (XXIII.), beim Zersetzen irgend einer entsprechenden Oxoniumverb. mit W. oder beim Übergießen des Fe-Salzes mit W. Farblose, glänzende Kryställchen aus Bzl. + PAe.; F. 176°; unl. in W., sonst ll. Liefert mit SS. die dunkelroten Oxoniumsalze zurück. — *Äthyläther*, $C_{28}H_{48}O_8$, beim Umkristallisieren der Carbinolbase aus A.; Nadeln; F. 139°.

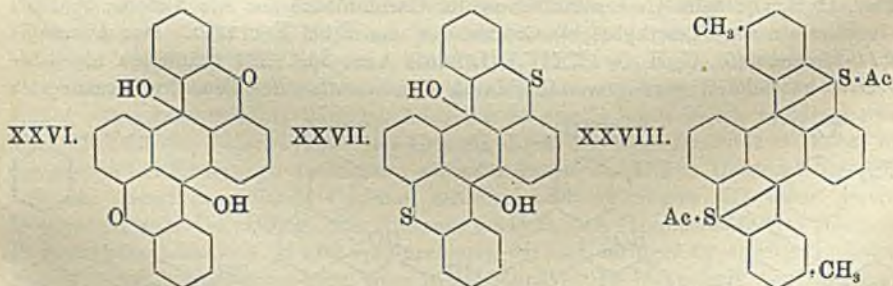
Derivate des Dimethyl-(4,14)-cöroxoniums von Enos Ferrario. Das *Dimethyl-(4,14)-cöroxonol* (9), $C_{29}H_{46}O_8$ (XXIV.) (LIEBIGS Anu. 348. 224 irrthümlich als 3,13-Derivat bezeichnet) wird gewonnen durch Kondensation des Dimethylfluorans von



BAEYER u. DREWSSEN mit einer Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt. Krystalle aus Bzl.; F. 170° (früher 152° angegeben); unl. in W., sonst ll.; Anilin löst blau, Mineralsäuren lösen rot; letztere Farbe verblaßt beim Verdünnen unter 5%. — *Methyläther*, durch Kochen der Base mit Methylalkohol; kleine, farblose Krystalle; F. 105°. — *Äthyläther*, $C_{34}H_{50}O_8$, kleine Krystalle; F. 145°. — Das Carbinol liefert ein Sulfat in roten Krystallen. Das Fe-Doppelsalz, $C_{31}H_{46}O_8Cl \cdot FeCl_3$, ist purpurrot u. schmilzt bei 210°. — Durch Reduktion in Acetanhydrid mit Zinkstaub erhält man das *Dimethyl-(4,14)-cöroxonol*-(10)-acetat, gelbe Krystalle aus Essigsäure; F. 230°.

Derivate des Methyl-(14)-cörthioniums von Würsch. Den *p*-Kresyläther des *Thio*-(1)-anthrachinons, $C_{31}H_{44}O_8S$ (XXV.), gewinnt man am besten aus Nitroanthrachinon, KOH und Thiokresol in A.; orangefote Nadeln aus Eg. oder Bzl.; F. 223–225°. — Durch Erhitzen desselben mit 85%ig. H_2SO_4 gelangt man zu den *Methyl-(14)-cörthioniumsalzen*. — Das Fe-Salz bildet schwarzgrüne Krystalle aus Eg.; F. 240°. — *Methyl-(14)-cörthionol*-(9), $C_{31}H_{44}O_8S$, fast weißes, krystallinisches Pulver aus Bzl.; F. 235°. — Durch Reduktion erhält man *Methyl-(14)-cörthionol*-(10), ($C_{31}H_{44}OS$); gelb; F. 247°; unl. in W.; l. sich in Alkalien als blaugrünes Phenolsalz.

Cörbioxylium u. Isologe (XI). Cörbioxyliumderivate von Enos Ferrario. Die Darstellung geschieht durch Erhitzen eines Diphenyläthers des Anthrarufins mit 65–70%ig. H_2SO_4 , Eingießen in verd. HCl und Fällen mit $FeCl_3$. Das Fe-Salz des Cörbioxoniums, $C_{26}H_{14}O_3Cl_2 \cdot 2FeCl_3$, bildet schwarze Krystalle aus Eg. — Die Salze der Bioxoniumbase sind dunkelgrün; das Sulfat ist ein schwarzgrünes, krystallinisches Pulver; das Hexabromid ein rotbrauner Nd.; das Jodid ein schwarzer Nd. — Cörbioxendiol, $C_{26}H_{16}O_4$ (XXVI.), durch Behandeln des Fe-Salzes mit W. erhalten, ist ein violettes, krystallinisches Pulver. — Cörbioxen, $C_{26}H_{14}O_3$, durch Reduktion einer grünen Cörbioxyliumlg. in Säure; orangerot; die ebenso gefärbten Lsgg. in Ä. und Bzl. fluorescieren intensiv grün; sublimierbar. Durch oxydierende SS. wird das grüne Salz zurückgebildet. — Cörbithyliumderivate, bearbeitet von Würsch. Der nach der Patentschrift von BAYER & Co. hergestellte Diphenyläther des Dithio-(1,5)-anthrachinons, $C_{26}H_{16}O_2S_2$, bildet orangerote Tafeln; F. 247°. — Durch Erhitzen mit 90%ig. H_2SO_4 oder mit H_3PO_4 , Eingießen in verd. HCl und Fällen mit $FeCl_3$ erhält man das Fe-Doppelsalz des Cörbithioniums, $C_{26}H_{14}S_2Cl_2 \cdot 2FeCl_3$; schwarz, krystallinisch; swl.; F. 258–260°. — Das Hexabromid ist ein olivenfarbiger Nd. — Cörbithiendiol (XXVII.), durch reichlichen Zusatz von W. zu der grünen Lsg. der Cörbithioniumsalze; farblose Krystalle aus Eg.; F. 248°. — Durch Reduktion der sauren Salzlsgg. erhält man Cörbithien, orangerot; unl. in verd. SS., W. und Alkalien; ll. in C-haltigen Lösungsmitteln. Das Prod. ist unzersetzt sublimierbar. — Di-p-kresyläther des Dithio-(1,5)-anthrachinons, $C_{28}H_{20}O_2S_2$, durch zweistündiges Kochen von Thiokresol, KOH und Dinitroanthrachinon-(1,5)



in A.; rotbraune Krystalle aus Xylol; F. 249°. — Erhitzt man das Prod. 90 Stdn. mit $H_2SO_4 + H_3PO_4$ auf 200°, gießt in w. verd. HCl u. fällt mit $FeCl_3$, so erhält man glänzende, schwarze Krystalle des Fe-Doppelsalzes von Dimethylbithylium (XXVIII.) aus Eg.; F. 204°. — Mit W. tritt Entfärbung ein unter Bildung von Dimethylcörbithiendiol, $C_{28}H_{20}O_2S_2$. — Das Dimethylcörbithien, $C_{28}H_{18}S_2$, ist gelbrot; die Lsgg. fluorescieren stark grün u. sind leicht zu Cörbithioniumsalzen oxydierbar. — Das Cördiamidin (BAYER & Co.) ist violettrot, die Salze sind blau. Das orange-farbene Reduktionsprod. desselben geht an der Luft leicht in das Cördiamidin zurück; es ist weder in Alkalien, noch in SS. l. — Anlehnend an die Ergebnisse obiger Unterss. erörtert zum Schluß Decker die Theorie der konjugierten Ring-systeme u. der springenden Bindungen. (LIEBIGS Ann. 356. 281–342. 9/10. [19/7.]) JOST.

N. Parravano und A. Pasta, Über einige Dichromate zweiwertiger Metalle mit organischen Basen. Während reine, neutrale Dichromate kaum erhältlich, bezw. sehr unbeständig sind, lassen sich ihre Additionsprod. mit organischen Basen verhältnismäßig leicht gewinnen u. sind beständige Verbb. Die Darst. der Pyridin-, Anilin- und Äthylenverbb. von Cu, Ni, Co, Cd, Zn und Mn geschah in der Weise, daß die organische Base zur äquimolekularen Menge von Kaliumdichromat u. dem

betreffenden Metallsalz (durchweg Sulfat, nur bei Cd das Nitrat) gefügt wurde. Pyridin wurde als wasserfreie Base, Anilin entweder ebenso oder in wss. Suspension, bezw. in alkoh. Lsg., Äthylendiamin in wss., 10%ig. Lsg. oder als wasserfreie Base angewandt. Während die Salze mit Pyridin und Anilin im allgemeinen wl. sind, sind die Verb. mit Äthylendiamin sl.

Experimenteller Teil. *Dichromate*. I. Cu-Salze: $CuCr_2O_7$, 4 *Pyridin*. B. Eine Lsg. von Chromsäure wird mit $CuCO_3$ gesättigt u. mit der berechneten oder überschüssigen Menge Pyridin versetzt. Grüner, pulverförmiger Nd., fast unl. in W. und anderen Solvenzien, ll. in NH_3 . Aus dieser Lsg. scheiden sich beim Verdampfen der Lsg. große, prismatische, schwarze Krystalle der Formel $CuCr_2O_7$, 4 NH_3 , 2 H_2O ab, während bei Zusatz von A. zur Lsg. kleine, grüne Prismen, $CuCrO_4$, 4 NH_3 , ausfallen. Mit W. zers. sich diese beiden Salze. b) $CuCr_2O_7$, 4 *Anilin*, braunes Pulver, mit W. sich zers. c) $CuCr_2O_7$, 2 *Äthylendiamin*, ziegelrote Krystalle (aus W.). — II. Ni-Salze: a) $NiCr_2O_7$, 4 *Pyridin*. B. Aus einer Lsg. äquimolekularer Mengen von $NiSO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ in sehr wenig W. und Pyridin. Hellrote, feine Prismen (aus sd. W. unter geringer Zers.); die wss. Lsg. gibt mit Alkali eine schwache Trübung. b) $NiCr_2O_7$, 4 *Anilin*, ziegelrotes Pulver, bezw. rote Krystallkrusten bei ruhigem Krystallisieren. c) $NiCr_2O_7$, 2 *Äthylendiamin*. B. Aus der Mischung von $K_2Cr_2O_7$ + $NiSO_4$ durch 10%ig. wss. Diaminlsg. (berechnet für 2 oder 3 Mol.). Dunkelrote Krystalle. d) $NiCr_2O_7$, 3 *Äthylendiamin*. B. Bei Zusatz des Gemisches von $K_2Cr_2O_7$ + $NiSO_4$ in möglichst wenig W. zu 3 Mol. Äthylendiamin. Hellrote, prismatische Krystalle (aus W.). e) $NiCrO_4$, 3 *Äthylendiamin*. B. Bei Anwendung eines Überschusses an Diamin entsteht das weit beständigere Chromat, kleine, dunkelgelbe Prismen. — III. Co-Salze: a) $CoCr_2O_7$, 4 *Pyridin*, feine, schwarze Krystalle (aus W.), leicht sich zers. b) $CoCr_2O_7$, 4 *Anilin*. Rotes Pulver, mit W. sich zers. c) $CoCrO_4$, 2 *Äthylendiamin*, lange, gelbe Nadeln. Ein Dichromat war nicht erhältlich. — IV. Cd-Salze: a) $CdCr_2O_7$, 4 *Pyridin*, gelber Nd., wl. in W., am Licht sich allmählich schwärzend. b) $CdCr_2O_7$, 4 *Anilin*. Gelbe Krystalle, mit W. sich zers. c) $CdCr_2O_7$, 3 *Äthylendiamin*. Diese Verb. wurde nur einmal bei Zusatz von 3 Mol. Diamin zur Mischung von $K_2Cr_2O_7$ + $Cd(NO_3)_2$ und Fällung mit A. erhalten. Gelbe Krystalle. — V. Zn-Salze: a) $ZnCr_2O_7$, 4 *Pyridin*. Ähnlich, aber beständiger als das entsprechende Cd-Salz. b) $ZnCr_2O_7$, 4 *Anilin*, H_2O , ähnlich dem entsprechenden Cd-Salz. — VI. Mn-Salze: a) $MnCr_2O_7$, 4 *Pyridin*, rote Krystalle, l. in W., sich aber dann bald zers. b) $MnCr_2O_7$, 4 *Anilin*, kleine Krystalle. — Vff. stellen zum Schluß die Eigenschaften der untersuchten Verb. zusammen. Das Studium der Pyridinverb. unter Heranziehung ihrer Leitfähigkeit — bestimmt wurden $\frac{1}{133}$ -n. Lsgg. — ergab, daß in der Reihe der Metalle, nach der zunehmenden Tendenz zur Zers. geordnet, und zwar in der Reihenfolge: Cu, Ni, Co, Cd, Zn und Mn, die Elektroaffinität und damit zugleich die Löslichkeit vom Cu zum Mn zunimmt, während die Komplexität abnimmt. (Gaz. chim. ital. 37. II. 252—64. 20/9. [20/7.] Rom. Allgem. chem. Univ.-Lab) ROTH-Göthen.

Lucius L. Van Slyke u. Donald D. Van Slyke, *Die Einwirkung verdünnter Säuren auf Casein unter Bedingungen, bei denen keine löslichen Verbindungen gebildet werden*. Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Unterss. wurden in der Absicht ausgeführt, die Menge von Säure zu bestimmen, die sich mit Casein unter B. einer bestimmten, in Wasser unlöslichen Verb. vereinigt. Die angewandte Methode bestand im wesentlichen darin, daß Casein mit verd. SS. bestimmte Zeiten lang geschüttelt, das Gemisch filtriert und die vom Casein aufgenommene Menge der S. aus der Abnahme der Leitfähigkeit nach bestimmten, von den Vff. aufgestellten Formeln berechnet wurde. Die Unterss. erstreckten sich auf HCl, H_2SO_4 , Milch- u. Essigsäure von $\frac{1}{135}$ -, $\frac{1}{500}$ -, $\frac{1}{1000}$ - u. $\frac{1}{5000}$ -n. Konzentration.

Die Einwirkungszeiten schwankten von 5 Minuten bis 48 Stunden, die Temperaturen waren 0, 25 u. 45°. Außerdem wurde das Verhalten des Caseins gegen verd. Lsgg. neutraler Salze (KCl, MgSO₄) untersucht.

Es war zunächst erforderlich, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen Casein mit verd. SS. keine löslichen Verb. bildet. Es zeigte sich, daß Casein bei 0° auch bei mehrstündigem Kontakt nicht gelöst wird, wenn die Lsgg. nicht konzentrierter sind, als $\frac{1}{500}$ -n. bei 0° oder $\frac{1}{1000}$ -n. bei 25°. Die lösende Wirkung wird gesteigert durch Erhöhung der Konzentration, Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Einwirkungsdauer. Sie ist unter den vier untersuchten SS. bei HCl am größten und wird schwächer entsprechend der Reihenfolge: Milchsäure, H₂SO₄, Essigsäure. Die Geschwindigkeit, in der sich Casein in verschiedenen SS. von gleicher Normalität löst, ist nicht der Konzentration der H⁺-Ionen proportional, ist vielmehr bei den schwachen organischen SS. unverhältnismäßig groß. Aus gleichstarken Lsgg. nimmt der gelöste Anteil des Proteids eine größere Menge S. auf, als der ungelöste Anteil.

Auch unter den Bedingungen, bei denen Casein nicht gelöst wird, werden aus den verd. Lsgg. SS. aufgenommen. Schüttelt man z. B. 1 g Casein 3 Stunden lang mit 100 ccm $\frac{1}{1000}$ -n. HCl, so werden der Lsg. nahezu 50% der S. entzogen. Die Menge der so aufgenommenen S. ist keine bestimmte u. wechselt 1. mit der Konzentration der S., 2. mit der Einwirkungsdauer, die zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes erforderlich ist, 3. mit der Intensität des Rührens, 4. mit der Temperatur und 5. mit der Art der S. Etwas S. wird immer aufgenommen, so wenig S. auch vorhanden sein mag, dagegen wird die S. auch bei Ggw. einer sehr großen Menge Casein niemals vollkommen entfernt. Die maximale Menge S., die von 1 g Casein aufgenommen wird, schwankt bei Salz-, Milch- u. Essigsäure innerhalb der angewandten Grenzen ($\frac{1}{195}$ -n. u. $\frac{1}{1000}$ -n.) mit der Konzentration, so daß beim Gleichgewichtszustand das Verhältnis der S. in 1 g Casein zu der S. in 1 ccm der umgebenden Lsg. nahezu konstant ist. Bei Schwefelsäure wächst das Verhältnis mit steigender Verdünnung der S. Wenn 1 g Casein bei 0° mit 100 ccm einer $\frac{1}{500}$ -n. Lsg. behandelt wird, ist die Verhältniszahl beim Gleichgewichtszustande 675 für H₂SO₄, 147 für HCl, 80 für Milchsäure u. 36 für Essigsäure. Das Gleichgewicht wird, je nach Art der angewandten S., der Temperatur und der Art des Rührens in 2–24 Stunden erreicht. Die Hauptmenge der reagierenden S. wird im allgemeinen innerhalb der ersten halben oder ersten Stunde aufgenommen. Erhöhung der Temperatur steigert die Geschwindigkeit, in der der Gleichgewichtszustand erreicht wird, verringert aber die Menge der schließlich aufgenommenen S., wenn bei der höheren Temperatur Casein nicht gel. wird. Die von dem Casein aufgenommene S. wird durch Schütteln mit W. extrahiert. Die Extraktion schreitet so lange fort, bis das Gleichgewichtsverhältnis (Konzentration der S. in 1 g Casein dividiert durch die Konzentration der S. in 1 ccm der umgebenden Lsg.) erreicht ist, und hört dann auf. Neutrale Salze (KCl und MgSO₄) werden von Casein aus verd. Lsg. nicht adsorbiert.

Das Verhalten des Caseins gegen verd. SS., wenn keine Lsg. erfolgt, kann erklärt werden durch die Annahme: 1. der B. einer Adsorptionsverb., 2. einer Lsg. von S. in Casein und 3. der B. eines hydrolysierbaren Caseinsalzes. Bei eingehender Erörterung der drei Hypothesen kommen Vf. zu dem Schluß, daß die erhaltenen Resultate nur mit der Annahme einer Adsorption in Einklang zu bringen sind. Auf Grund dieser Erklärung ist das beim Säuern der Milch ausgefallte Proteid als freies Casein anzusehen, das Milchsäure adsorbiert enthält. (Amer. Chem. Journ. 38. 383–456. Oktober. New-York. Agr. Exp. Station.)

ALEXANDER.

William Sutherland, *Die Chemie des Globulins*. Vf. versucht, die experimen-

tellen Resultate von HARDY und von MELLANBY (Journal of Physiology 33. 251 u. 338; C. 1906. I. 372 u. 688) neu zu berechnen und zu deuten. Für die Löslichkeit von Globulin in Salzlsgg. ergibt die Formel $p(1-q) = Aq(1-p)$ gute Übereinstimmung mit den Verss. Darin ist p der Teil einer Globulinsuspension, welcher durch eine Salzlsg. aufgelöst wird, deren Konzentration der q te Teil der Konzentration C ist, die genügen würde, um die ganze Suspension aufzulösen. A ist eine Konstante für jedes Salz und es ist, (wenn M das Mol.-Gew. des Salzes ist) MA/C annähernd proportional den Summen der Quadrate der Valenzen der einzelnen Ionen des betreffenden Salzes. Das Prod. MA/C ändert sich mit der Temperatur stärker als die innere Reibung η der Lsg.; $\eta MA/C$ hat bei etwa 40° ein Minimum. Vf. betont, daß diese Temperatur gerade die Körpertemperatur der warmblütigen Tiere ist.

Die Fällung von Globulin durch einen Überschuß von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ läßt sich gut durch die Gleichung: $p(1+p) = 28,8(c-0,152)$ ausdrücken, worin p der Teilbetrag von Globulin, der gefällt wird, und c die Konzentration der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. bedeuten. Komplizierter verläuft dagegen die Fällung des Globulins durch SS. aus Neutralsalzlösungen. Vf. nimmt an, daß es sich dabei um drei Globulinverb. handelt, eine Verb. von Globulin mit der S., eine Verb. mit dem Neutralsalz und schließlich eine Verb. mit Neutralsalz und S., die nur stabil ist, wenn die beiden ersten Verb. im Überschuß vorhanden sind. — Die Leitfähigkeiten von Globulinsgg. in HCl, die HARDY gemessen hat, lassen sich dahin deuten, daß die Verb. HCl-Globulin mit wachsender Verdünnung immer mehr dissoziiert, so daß bei unendlicher Verdünnung die Leitfähigkeit mit der von völlig dissoziierter HCl identisch wird. Aus den HARDYSchen Werten für die Jonengeschwindigkeit wird berechnet, daß das Molekulargewicht von Globulin ca. 4000 ist, seine Formel daher $\text{C}_{1758}\text{H}_{1804}\text{N}_{452}\text{O}_{584}\text{S}_{14}$. Dabei ist vorausgesetzt, daß es zweibasisch ist, während sich unter der Annahme eines dreibasischen Moleküls ca. 60000 als Molekulargewicht ergeben würde.

Vf. knüpft an die Berechnung der Löslichkeits- und Fällungserscheinungen Spekulationen über eine „Theorie des kolloidalen Zustandes“, die dieselben erklären helfen soll. Es wird angenommen, daß ein Kolloid aus einem Aggregat von Molekülen besteht, die mittels der für gewöhnlich latenten Valenzen chemisch verbunden sind. Es soll z. B. ein fünfwertiges N-Atom vier negative u. ein positives Elektron enthalten, während ein dreiwertigen N-Atom eines der negativen Elektronen mit dem positiven zu einem unwirksamen Paar vereinigt ist. Dadurch, daß solche Paare zusammentreten, werden die kolloiderzeugenden Valenzen verringert und das Molekülaggregat zerfällt in einzelne Moleküle. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 130—54. 18/4. Melbourne.)

BRILL.

Physiologische Chemie.

L. Lewin, *Über die angebliche Wanderung von Hyoscyamin aus einem Daturapfropfreis auf Kartoffelnknollen*. Verfasser nimmt bezug auf eine in der Arbeit von E. SCHMIDT u. A. MEYER (S. 1177) sich findende Erwähnung seiner eignen Unters. Diese Unters. habe wiederholt das Fehlen mydriatischer Alkaloide in den durch ein Pfropfreis von Datura Stramonium ernährten Kartoffeln erwiesen. Es sei unmöglich, kleinste Mengen von Atropin, wie sie KLINGER nachgewiesen haben will, chemisch überhaupt und so sicher zu erweisen, wie der physiologische Vers. dies leiste. (Arch. der Pharm. 245. 462. 17/10.)

DÜSTERBEHN.

Eng. Charabot und G. Laloue, *Die Verteilung der Riechstoffe in der Pflanze*.

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1032—38. 20/9.—5/10. — C. 1907. I. 904; ROURE-BERTRAND FILS.)
DÜSTERBEHN.

R. A. Allers und S. Bondi, *Über das Verhalten des Calciums im Blute bei experimenteller Säurevergiftung.* Bei experimenteller Säurevergiftung bei Kaninchen (Einführung von $\frac{1}{10}$ Körpergewicht 4-n. HCl in 2 Portionen mit 12 Stdn. Intervall mittels Schlundsonde) ergab sich, daß die Calciumwerte des Blutes sich fast um 100% erhöhten, während die Gesamtbasen des Blutes nur eine Steigerung von ca. 11% erfuhren. (Biochem. Ztschr. 6. 366—72. 14/10. [15/9.] Wien. Chem. Lab. der Allg. Poliklinik.)
RONA.

Hideyo Noguchi, *Über gewisse chemische Komplementsubstanzen.* Vf. erhielt aus Blut, Leber, Niere und Milz von Hund, Kaninchen und Rind durch längere Extraktion mit h. A. eine alkohollösliche, aus verschiedenen Seifen, besonders aus Ölsäureseifen bestehende Fraktion. Dieser Anteil erwies sich nach Befreiung von Neutralfetten, Fettsäuren, Lecithin, Cholesterin und anderen in Ä. l. Substanzen stark hämolytisch. Die Wrkg. ist nicht spezifisch und erfordert keine Intermediärkörper. Diese Seifenfraktion oder das Extraktlysin kann als Komplement wirken; es kann durch halbstündige Erwärmung auf 56° oder durch längeres Stehenlassen bei Zimmertemperatur inaktiviert werden. Die komplementäre Wrkg. bleibt bei 0° aus. Es wird, wie das *Serumkomplement*, inaktiv, wenn man es mit adäquaten Mengen von Erdalkalisalzen starker SS. und jeder stärkeren S. als Kohlensäure vermischt. Alkalien verzögern die Wrkg. des Gemisches. In einer eiweißfreien Lsg. findet eine Fraktionierung durch SS. oder Alkalien, durch Erwärmung auf 56° oder durch Alter oder bei 0° nicht statt. — Bei Verss. mit reinen Präparaten verschiedener Seifen konnten alle die obigen Befunde wiedergegeben werden. — Die eiweißfreien Lsgg. verschiedener Ölsäureseifen sind, in Konzentrationen von $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{800}$ -N., in hohem Maße bactericid, welche Wrkg. durch Serum stark herabgesetzt wird. Unter gewissen Bedingungen wurde bei Mischung von Ölsäureseifen und inaktivierten Immuneris eine vollkommene Zerstörung der Bakterien hervorgerufen als bei Seifen allein. Bezüglich der weiteren Angaben und Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Biochem. Ztschr. 6. 327—57. 14/10. [7/9.] N. Y. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)
RONA.

Emilio Cavazzani, *Mucoferrin.* Durch Fällung neutraler Mucin- und Mucoidlsgg. mit 1% wss. Eisenchloridlsg. erhielt Vf. einen rötlichbraunen, flockigen Nd. Die so gewonnene Substanz, die Vf. *Mucoferrin* nennt, enthält (im Mittel) 0,62% N und hat viel Ähnlichkeit mit dem Carniferrin von SIEGFRIED, enthält jedoch Schwefel und nicht Phosphor. Die Unterss. des Vfs. legen eine Verunreinigung des Carniferrins (oder Eisennucleons) durch gleichzeitige Fällung ähnlicher Substanzen mit niedrigerem N-Gehalt nahe. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 396—400. Juli. Ferrara. Physiolog. Inst.)
RONA.

Giuseppe Moscatti, *Der Glykogengehalt der menschlichen Muskeln und seine Abnahme nach dem Tode.* Die Verss. wurden an operativ entfernten Gliedmaßen unmittelbar nach der Operation angestellt und hatten folgende Ergebnisse: 1. Die menschlichen Extremitätenmuskeln enthalten im Mittel 0,4% Glykogen, die proximalen mehr, als die distal gelegenen. 2. Bei 15° nimmt der Glykogengehalt langsam und kontinuierlich ab; nach Eintritt der Fäulnis erfolgt rascherer Abfall bis zum völligen Verschwinden, während bei 0° die Abnahme nur etwa halb so rasch verläuft. Zusatz von Antiseptics verzögert das Verschwinden des Glykogens um 1—2 Stunden, verhindert es aber nicht. 4. Der Glykogenschwund in den Muskeln

ist vermutlich der Ausdruck eines postmortalen chemischen Processes. 5. Der zeitliche Ablauf des Glykogenschwundes dürfte im Zusammenhang mit anderen Kriterien in forensischen Fällen zur Best. des Zeitpunktes des Todes von Wert sein. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 337—44. Oktober. Neapel. Inst. f. physiol. Chem. u. Ospedale Incurabili.) LÖB.

Stefano Mancini, *Aminosäuren im normalen und im pathologischen Harn*. In Fällen von Typhus, Morbus Basedowi und von progressiver perniciosöser Anämie konnte keine Vermehrung der Aminosäuren gegen die normalen Mengen mittels der Naphthalinsulfochloridmethode nachgewiesen werden. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 332—43. Juni. Siena. Clinica med. gener. della R. Univ.) ROMA.

Roberto Funaro, *Über die Gegenwart von Pentosen im normalen Harn*. Nach den Unterss. des Vfs. ist die Ggw. von kleinen Mengen Pentose ein konstantes Vorkommnis in normalen Harnen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 401—6. Juli. Livorno. Lab. di Chimica e di Anat. patol. dei RR. Ospedali riuniti.) ROMA.

John R. Murlin, *Der Nährwert der Gelatine. 1. Ersatz von Eiweiß durch Gelatine unter Beibehaltung des Hungerstickstoffgleichgewichts*. Hunde, die eine Nahrung erhielten, deren Stickstoffgehalt den Hungerstickstoffwert um $\frac{1}{4}$ überstieg, und deren Zus. aus gleichen Teilen Crackermehl und Casein bestand, blieben nicht im Stickstoffgleichgewicht. Sie verloren Stickstoff trotz reichlichem Calorienwert der Nahrung — die Hälfte der Calorien wurde in Form von Fett verabreicht. Es gelang hingegen, $\frac{1}{3}$ des Eiweißstickstoffs durch Gelatinestickstoff zu ersetzen, wenn der Stickstoffgehalt der verabreichten Nahrung den Hungerwert um $\frac{1}{6}$ überstieg und pro kg Körpergewicht 10 Calorien mehr gegeben wurden, als sonst notwendig waren. Wurde die Hälfte des Nahrungsstickstoffs durch Gelatinestickstoff ersetzt, so fand Stickstoffverlust statt. Wurden bei Abgabe von $\frac{1}{4}$ mehr Stickstoff, als dem Hungerwert entsprach, $\frac{2}{3}$ des Calorienwertes der Nahrung durch Kohlehydrate ersetzt, so war es möglich, 58% des Eiweißstickstoffs durch Gelatinestickstoff zu ersetzen. — Ein Vers. an einem 70 kg schweren Manne führte zu demselben Resultate, wenn 51 Calorien pro kg Körpergewicht zugeführt wurden, die verabreichte Stickstoffmenge 10% mehr betrug, als dem Hungerwerte entsprach, und ferner reichlich $\frac{2}{3}$ der gesamten Calorienzufuhr in Form von Kohlehydraten erfolgte. Unter diesen Bedingungen konnten 63% des gesamten Stickstoffs durch Gelatinestickstoff ersetzt werden. (Amer. Journ. Physiol. 19. 285—313. 1/8. New-York. Physiol. Lab. of the Univ. and Bellevue Hospital Med. Coll.) ABDERHALDEN.

A. J. Carlson, J. R. Greer und F. C. Becht, *Der Mechanismus der Wasserabgabe vom Blut in die tätigen Speicheldrüsen*. Die ruhende Parotis des Pferdes zeigt auch während der Chloroformnarkose Lymphfluß, dasselbe scheint auch bei den Speicheldrüsen des Hundes der Fall zu sein. Bei leichter Äthernarkose beobachtet man während des ruhenden Zustandes der Drüsen ein konstantes Abfließen von Lymphe aus den Halsgefäßen. Der osmotische Druck der Lymphe der tätigen Parotis kann höher oder niedriger als der des Serums sein. Der osmotische Druck der aus den Halsgefäßen des Hundes ausfließenden Lymphe ist meist niedriger als der des Serums und auch niedriger als der der Lymphe des Ductus thoracicus. Der osmotische Druck der in Narkose aus den Halsgefäßen ausfließenden Lymphe kann beim Hund und Pferd soviel geringer sein als der des Serums, daß die Kraft, welche W. von der Lymphe in die Capillaren zieht, den größten hydrostatischen Druck in den Capillaren bei weitem übertrifft. Für die Lymphbildung kann in diesen Fällen weder Osmose, noch Filtration in Betracht kommen. Der osmotische

Druck der Lymphe der Hals- und Kopfreion schwankt stark, ja er kann links und rechts verschieden sein. (Amer. Journ. Physiol. 19. 360—87. 1/8. Chicago. HULL Physiol. Lab. of the Univ.) ABDERHALDEN.

J. J. R. Mauleod, *Der Einfluß des Preßsaftes von Muskeln auf den Herzschlag*. Preßsaft vom Herzmuskel oder von Skelettmuskeln bewirkt, wenn er der Perfusionsflüssigkeit zugesetzt wird, meist Stillstand des Herzens. Vermutlich handelt es sich um die Giftwrkg. der im Extrakt in reichlicher Menge enthaltenen Kaliumsalze, da auch die wss. Lsg. der Asche des Muskelextraktes dieselbe Wrkg. zeigt. (Amer. Journ. Physiol. 19. 426—35. 1/8. Physiol. Lab. Western Reserve Univ.) ABDERH.

Ernst von Czylharz u. Otto von Fürth, *Über tierische Peroxydasen*. Nach einer sehr eingehenden Literaturübersicht stellen Vff. Verss. an über Nachweis u. Verbreitung tierischer *Peroxydasen*, über Messungsmethoden ihrer Wrkg., die sie für *Hämatin* u. *Peroxydasen* quantitativ zu ermitteln suchen. Die Einzelheiten entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe. Die Resultate sind die folgenden: 1. Die bisher zum Nachweis der tierischen Peroxydasen meist benutzte Guajackr. ist wegen der Unmöglichkeit, Gewebe vom Blutfarbstoff vollatändig zu befreien, für diesen Zweck, so weit es sich um Tierorgane handelt, die in ihrem Blut Hämoglobin führen, ungeeignet und führt zur Verwechslung der Peroxydasen mit der peroxydasenähnlichen Wrkg. des Blutfarbstoffs. 2. Bei blutfreien Geweben oder Fl. empfiehlt es sich, das Terpentinöl durch H_2O_2 , das Guajacharz durch reine Guajaconsäure zu ersetzen. 3. Der Nachweis von Peroxydasen in bluthaltigen Geweben wird durch die beschleunigte Zers. einer sauren KJ-Lsg. in Ggw. von H_2O_2 , die Blutfarbstoff nicht katalytisch beeinflußt, ermöglicht. Doch können J-bindende Eiweißkörper in Ggw. auch von Peroxydasen negative Rk. vortäuschen. 4. Echte Peroxydasen konnten so in *Leukocyten*, in *lymphoiden Geweben* (Knochenmark, Milz, Lymphdrüsen) und im *Sperma* mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die Enzyme sind in den zelligen Elementen, denen sie durch Salzlsgg. teilweise entzogen werden. 5. Eiterzellen enthalten keine direkten Oxydasen, da sie auf Guajaconsäure bei Fehlen von Peroxyden nicht reagieren. 6. Die *Wrkg. der Oxydasen* läßt sich durch ein spektrophotometrisches Verf., das auf der B. von Malachitgrün aus seiner Leukobase beruht, messend verfolgen. 7. Bei graphischer Darstellung der Resultate (Zeitwerte als Abszissen, die zugehörigen Mengen des Oxydationsprod. als Ordinaten) werden die durch *Hämatin* katalysierten Rkk. annähernd durch gerade Linien veranschaulicht, während die Kurven für echte tierische *Peroxydasen* nach einem stetigen, mehr oder minder starken Anstieg plötzlich abbiegen, um schließlich der Abszissenachse parallel zu verlaufen. 8. Die *Hämatin*rk. wird durch die Konzentration des katalysierenden Farbstoffs und des Peroxyds in hohem Grade, durch die des Angriffsobjektes (Leukobase) nur wenig beeinflußt. Die *Peroxydasen*rk. dagegen ist von einer Konzentrationsänderung des Angriffsobjektes hinsichtlich des Endzustandes viel abhängiger, als von der des Peroxyds. 9. Die oxydierende Wrkg. des Blutfarbstoffs beruht nicht auf der hydrolytischen Abspaltung von kolloidalem Eisenhydroxyd, da die Katalyse auch in stark saurer Fl. eintritt. 10. Bezüglich der Beziehungen der Peroxydasen zu den *Katalasen* und *glykolytischen Fermenten* weisen Vff. nach, daß sehr kräftig wirksame Katalasepräparate aus Rindsleber und Pferdeblut (Hämase) unfähig sind, die Oxydation von Ammoniumsulfid durch Oxyhämoglobin und von Phenolphthalin durch H_2O_2 zu beschleunigen; daß ferner die Peroxydasen der Leukocyten bei Fehlen oder in Ggw. von Antisepticiis, H_2O_2 , Hämatin nicht die geringste Glykolyse erzielen. Es wirken also weder Katalasen oxydativ, noch ist das glykolytische Blutf ferment mit der Peroxydase der weißen

Blutkörperchen identisch. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 358—89. Oktober. Wien. Univ.) LÖB.

Hedwig Donath, Über Aktivierung und Reaktivierung des Pankreassteapsins. Ein Beitrag zur Frage der komplexen Natur der Fermente. Nach Angabe der einschlägigen Literatur kommt Vf. auf Grund von Verss., die im Original einzusehen sind, zu folgenden Resultaten: 1. Die Aktivierung des *Pankreassteapsins* durch *cholsaure Salze* nimmt bis zu einer Grenze mit der Menge der Cholsäure zu. Oberhalb dieser Grenze bewirkt weiterer Zusatz von Cholsäure keine Steigerung der Aktivität. 2. Beschleunigung der *fermentativen Fettsynthese* aus Fettsäure u. Glycerin durch Cholsäure ließ sich nicht sicher feststellen. 3. Pankreassteapsinpräparate können sich spontan so verändern, daß ihre direkte Wirksamkeit zu-, ihre Aktivierbarkeit durch Cholsäure jedoch abnimmt. 4. Für die Gegenwart einer Steapsin aktivierenden Kinase in der Darmschleimhaut ergab sich kein Anhaltspunkt. 5. *Ricinuslipase* erwies sich durch Cholsäure nicht aktivierbar. 6. Durch Erwärmung (60—63°) inaktiviertes Pankreassteapsin konnte durch n. Pferdeserum zum Teil reaktiviert werden. Nach Erwärmung auf 77—80° bleibt diese Reaktivierung anscheinend aus. 7. Durch Erwärmen auf 70—100° inaktiviertes Pankreassteapsin übt eine Hemmung auf die Wrkg. des gleichen aktives Fermentes aus. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 390—410. Okt. Wien. Physiol. Inst. d. Univ. v. FÜRTH.) LÖB.

Wilhelm Ginsberg, Über die Mengenverhältnisse und die physiologische Bedeutung der Oxyproteinsäurefraktion des Harns. Die Resultate der umfangreichen Unters. sind die folgenden. 1. Die Gruppe der *Oxyproteinsäuren* ist durch Hg-Acetat fällbar und bildet in W. l., in A. unl. Ba-Salze. Auf Grund dieser Eigenschaften wird eine Methode zu ihrer quantitativen Best. im Harn ausgearbeitet. 2. In n. Menschenharnen entfielen 3,1—5% des Gesamt-N auf die Oxyproteinsäurefraktion. Nächst dem Harnstoff bildet sie das Hauptprod. (1,5—3,5 g im l) der N-haltigen, organischen Harnbestandteile. 3. In pathologischen Fällen sind die Verhältnisse etwa die gleichen. 4. Beim Hunde ist das Verhältnis noch konstanter und nahezu unabhängig von dem Ernährungszustande und der Individualität ein solches, daß etwa 2% des Gesamt-N auf die Oxyproteinsäuren entfallen. Es scheint eine Konstanz des Verhältnisses zwischen Eiweißzerfall und Oxyproteinsäureausscheidung zu bestehen. 5. Bei *Phosphorvergiftung* tritt eine Verschiebung dieses Verhältnisses zugunsten der Oxyproteinsäuren auf. 6. Die Substanzen der Oxyproteinsäuregruppe liefern bei der hydrolytischen Spaltung Leucin und wahrscheinlich auch andere Aminosäuren, dialysieren ziemlich leicht und sind als Eiweißabbauprod., vielleicht als *Polypeptide* zu betrachten.

Außer den Oxyproteinsäuren fand Vf. noch eine N-Fraktion im Menschenharn, die in n. Fällen 0,7—2,2% (beim Hunde 0,3—2,1%), bei Phosphorvergiftung bis 5,5% des Gesamt-N betrug. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 411—46. Oktober. [Juli.] Wien. Physiol. Inst. d. Univ. v. FÜRTH.) LÖB.

Paul Saxl, Über die Beziehungen der Autolyse zur Zellverfettung. Gelber P, Organen postmortal zugesetzt, steigert ihre Autolyse. Hierbei findet entgegen den Angaben früherer Autoren keine *Neubildung höherer Fettsäuren* statt; bei der gesteigerten Autolyse von Organen phosphorvergifteter Tiere ist dieselbe auch nach Zuckerezusatz nicht nachweisbar. Ebensowenig konnte bei der durch postmortalen Zusatz von P bedingten Steigerung der Autolyse eine Neubildung von Fett nachgewiesen werden. Durch Injektion einer Aufschwemmung von P in Toluolwasser oder in 1%iger NaF-Lsg. in einen Pfortaderast einer herausgenommenen Leber gelingt es, eine histologisch nachweisbare Zellverfettung zu erzielen, die mit dem

mkr. Bilde der Fettinfiltration bei P-Vergiftung große Ähnlichkeit aufweist. Diese Zellverfettung geht ohne chemisch nachweisbare Fettvermehrung einher; es handelt sich nur um ein histologisches Sichtbarwerden von schon vorhandenem Fett. Dieser Vorgang dürfte mit der durch die Ggw. von P bedingten gesteigerten Autolyse im Zusammenhang stehen. Experimentelle Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 447—61. Oktober. [Juli.] Wien. Physiolog. Inst. der Univ. von v. FÜRTH.) LÖB.

Otto von Fürth und Julius Schütz, *Ein Beitrag zur Methodik der Versuche über Fettresorption aus isolierten Darmschlingen*. Von isolierten Darmschlingen ausgewachsener Katzen werden Stearinsäure und ölsaures Na (Ölseife) sehr schlecht resorbiert, während Ölsäure und Olivenöl weit besser resorbiert werden. Glycerinzusatz wirkt nicht in eindeutiger Weise auf die Resorption, während Gallenzusatz für Stearinseife eher ungünstig als günstig wirkt. Auch für Ölsäure und Olivenöl war eine solche Begünstigung nicht festzustellen. Wurde bei den beiden letztgenannten Substanzen außer Galle noch Pankreaspreßsaft zugesetzt, so trat Verschlechterung der Resorption ein. Auch in den durch Ausspülung von Galle und Pankreassekreten befreiten Darmschlingen erfolgte die *Resorption von Olivenöl* nicht wesentlich schlechter als sonst. Aus den Verss. an isolierten Darmschlingen dürfen bei der relativ geringen Resorption nur mit größter Vorsicht Schlüsse auf die physiologischen Vorgänge im normalen Darm gezogen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 462—72. Oktober. [Juli.] Wien.) LÖB.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Berthold Monasch, *Beleuchtungsmessungen bei diffusem Tageslicht*. Vf. hat die Beleuchtung eines Fensterplatzes durch diffuses Tageslicht vom 1/2.—11/3. 1907 täglich um 12 Uhr gemessen. Sie war am schwächsten, wenn der Himmel dunkelgrau bewölkt war, ebenfalls recht schwach bei blauem, wolkenlosem Himmel. Eine mittlere Beleuchtung wurde gemessen, wenn der Himmel hellgrau, die stärkste, wenn er mit weißen Wolken bedeckt war. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 869—70. 21/9. Berlin.) BUSCH.

Otto Sachs, *Über Tengkawangfett*. Die *Tengkawangfette* oder *Borneotalge* des Handels sind Mischungen der Fette aus den Früchten von 6 verschiedenen Tengkawangbaumarten, von T. toengkoel, T. rambei, T. lajar, T. goentjang, T. madjan und T. terindak. Vf. beschreibt eingehend diese Früchte und geht dann auf die Gewinnung des Fettes ein. Diese geschieht entweder in der Weise, daß die Früchte in Körben so in W. gehängt werden, daß sie ganz davon bedeckt sind, und dann nach Entfernung der Schalen getrocknet werden, oder aber die Früchte werden direkt, eventuell über freiem Feuer, getrocknet, oder schließlich nach einer dritten Bereitungsart werden die Schalen sofort abgeschlagen, das Fruchtfleisch in Scheibchen geschnitten, diese getrocknet und abgepreßt. Das Auspressen geschieht natürlich meist noch auf ganz primitive Weise, nur in Singapur bereits nach europäischem Muster. Borneotalg wird im Handel auch *Pontianak*-, *Saravak*- und *Siaktalg* (öfters auch *Illipefett*) genannt. Das sehr harte Tengkawangfett ist grün, an der Oberfläche oft weiß infolge Zers. (Stearinkryställchen), von angenehmem Geruch und bitterem Geschmack. F. des Fettes 37,5°, E. 22°, Jodzahl 30—31, VZ. 192,4—196, D¹⁰⁰. 0,892, Fettsäuren zwischen 12—22%, in alten Proben bis über 35%, VZ. der Fettsäuren 204, Mol.-Gew. der Fettsäuren 273,5, Jodzahl derselben 31,5, F. der Fettsäuren 53,5°, E. 52°. BJOERKLUNDSche Ätherprobe:

völlig klar l.; FILINGERsche Probe: l. in der Kälte und bleibt klar. Von den Eingeborenen Borneos werden die besseren Sorten zu Speisezwecken, die geringeren für Schiffsantrieb und zur Beleuchtung benutzt. Es dient ferner als Verfälschungsmittel von Kakaobutter, ist beliebt in der Kerzenfabrikation, aber noch wenig in der Seifenindustrie eingeführt, obwohl es gestatten würde, den Prozentsatz der weicheren Pflanzenöle im Fettansatz wesentlich zu erhöhen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 277—79. November.)
ROTH-Cöthen.

Évesque, Verdier und Bretin, *Giftige, sogenannte ungarische Bohnen*. Vf. haben kürzlich eine Probe ungarischer Bohnen untersucht, die in ihrem histologischen Bau alle Merkmale von *Phaseolus vulgaris* zeigten u. sich als stark glucosidhaltig — 1 kg Bohnen lieferte 0,3420 g HCN — erwiesen. Eine morphologische und histologische Prüfung genügt also zur Feststellung der Nicht-Giftigkeit der Bohnen nicht. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 348—49. 16/10. Chem. Untersuchungs-lab. des 14. Armeekorps, Lyon.)
DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Emanosal* ist das von LAQUEUR mit *Radiosal* (S. 352) bezeichnete neue Radiumpräparat der Höchster Farbwerke, welches in 11 Badetafeln zu 30 g, jede eine konstante Emanation von etwa 50000 Volt entwickelnd, in den Handel kommen. — *Subeston* ist doppelt basische, pulverförmige, swl. essigsaurer Tonerde von der Zus. $Al_2(C_2H_3O_2)_2(OH)_4$. — *Tannothymol* ist ein Kondensationsprod. aus Formaldehyd, Thymol und Tannin, weißliches, geschmackloses, in A. u. Alkali l. Pulver von der Zus. $C_{14}H_{10}O_9 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5(OH)(CH_3) \cdot C_6H_7$ und dem F. 235°, welches bei schweren Fällen von Durchfall Anwendung finden soll. — *Euferröl* wird ein nach den Angaben von HAUSCHILD hergestelltes l. Eisenpräparat genannt, welches die wirksamen Bestandteile des Levicowassers enthält. — *Formidin* (C. 1907. I. 1450) besitzt nach ZERNIK nicht die Formel $C_{15}H_{10}O_3J_6$, da es etwa 20% weniger Jod enthält, als dieser Zus. entsprechen würde. — *Injektion-Hirsch* (C. 1906. II. 1211) enthält jetzt nur noch 0,4% Acoin. — *Coeliacin* werden Tabletten aus präparierten Mesenterialdrüsen des Schafes genannt, von denen jede 0,3 g frischer Drüsen entspricht und die bei verschiedenen Formen der Hautverdickung mit Erfolg angewendet worden sind. — *Hydroxycoffein* ist identisch mit der 1·3·7-Trimethylharnsäure von E. FISCHER; es hat sich besonders in Form von Hydroxycoffeinum-Natrium benzoicum als ein sehr wirksames, ungiftiges Diuretikum erwiesen. — *Sorosin* ist eine Lsg. von Kalium sulfoguaajacolicum in Orangensirup, die in Verb. mit Eisen oder Arseneisen als *Sorosinum ferratum*, bezw. *Sorosinum ferrarseuatum* in den Handel kommt. — *Pleacovol* ist im wesentlichen Trikresol, Formalin u. p-Aminobenzoylengenol, welches antiseptisch und anästhesierend wirkt und als Palpaüberkappungs- und Zahnwurzelfüllmaterial Verwendung finden soll. — *Jodglidine* ist ein organisches, nukleinfreies, in W. unl. Jodpräparat, bei welchem das Jod an Pflanzeneiweiß gebunden ist; Jodgehalt 10%.

Metakresolanytol ist eine tiefschwarze, sirupöse, nach Ichthyol riechende, in W. in jedem Verhältnis mit braunschwarzer Farbe l. Fl., welche auf die Schleimhäute nicht ätzend wirkt, sondern nur ein rasch vorübergehendes Brennen erzeugt. — *Ossotan* ist präpariertes, vom fetten Öl befreites Hanfmehl. — *Yohimvetol* ist Yohimbin für Veterinärzwecke. — *Bisol* ist eine Bezeichnung sowohl für ein fl. englisches Pflaster, als auch für Bismutum phosphoricum solubile. — *Dioform* ist Acetylen-dichlorid. — *Resorbol* ist eine in W. und A. in jedem Verhältnis l., die Haut und

Wäsche nicht färbende Verb. von Jod mit höheren Fettsäuren, eine braune Fl., D. 1,072, die 10% Jod enthält. — *Antitulase* ist ein von Pferden, Rindern und Schafen, welche mit verschiedenen Tulasepräparaten behandelt worden sind, gewonnenes Serum, welches beträchtliche, gegen Tuberkulose immunisierende Energie besitzt. — *Euman* ist ein Serum gegen die sogen. GRIPSSche Schweineseuche und die Pneumonie der Kälber. — *Antyase* ist ein Immunisierungsmittel gegen Typhus, *Farase* ein solches gegen Rotz der Pferde, *Tebean* ein solches gegen Menschen- u. Rindertuberkulose. — *Sullacetin* wird als die Kalium-Natrium-Verb. der Brenzcatechinmonoacetsäure u. Guajacolsulfosäure bezeichnet; weißes, geruchloses, wenig bitter schmeckendes Salz. — *Enterinum-Poehl* ist ein opotherapeutisches Präparat aus der Schleimhaut des Zwölffingerdarms und Leerdarms.

Pyocyanase ist eine Mischung von bakteriziden Substanzen und Nukleasen, welche durch Autolyse aus Bakterien gewonnen wird und wie das proteolytische Enzym des *Bacillus pyocyaneus* das Protoplasma verschiedener Bakterien aufzulösen vermag; ist nach ESCHERICH ein vorzügliches Desinfiziens bei Grippe und Genickstarre. — *Spirosal* ist der Salicylsäurenmonoglykolester, eine nahezu farb- und geruchlose, ölige Fl., ll. in A., Ä., Chlf., in etwa 110 Teilen W. und 8 Teilen Olivenöl, leicht mischbar mit Fett und Vaseline. — *Ketyn* ist die nastinfreie Lsg. „K“, welche bei sehr heftig auf Nastin (s. u.) reagierenden Leprakranken Anwendung finden soll. — *Nastin-B* ist eine Kombination des als Nastin bezeichneten Fettkörpers der Leprabazillen mit einer chemisch sehr aktiven, als Komplement im Sinne EHRLICHs zu betrachtenden Substanz; ist wirksamer als das ursprüngliche Nastin und soll an dessen Stelle bei der Behandlung der Lepra Anwendung finden. — *Sic-Serum* wird aus den wirksamen Bestandteilen des Parenchyms u. der Rinde der Nebennierendrüse des Ochsens hergestellt u. als Spezifikum gegen Keuchhusten empfohlen. (Pharmaz. Ztg. 42. 556. 26/6. 585. 13/7. 595. 17/7. 629. 27/7. 647. 3/8. 700. 21/8. 801. 21/9. 841—42. 5/10. 852. 9/10. 880—81. 19/10. 901. 26/10. 914. 30/10.)

DÜSTERBEHN.

Paul Salmon, *Das Atoxyl in der Syphilis*. Vf. untersucht, ob zwischen kristallisiertem und amorphem *Atoxyl*, die chemische Unterschiede nicht zeigen, physiologische Verschiedenheiten nicht nachweisbar sind. Er findet, daß die Wrkg. des kristallisierten Prod. etwas weniger vergiftend ist als die des amorphen. Während ersteres bei hoher Dosierung Abgeschlagenheit erzeugt, ruft letzteres Erbrechen und Kolik hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 684—86. [21/10.])

LÖB.

P. Yvon, *Die Opiumpräparate nach den Beschlüssen der Brüsseler Konferenz*. Auf der Brüsseler Konferenz vom 15.—20. September 1902 ist beschlossen worden, daß bei 60° getrocknetes Opiumpulver 10%, Opiumextrakt 20%, Opiumtinktur, SYDENHAMS Laudanum und DOVERsches Pulver 1%, benzoehaltige Opiumtinktur 0,05% Morphin enthalten sollen. Die vom Vf. ausgeführten Unters. haben ergeben, daß das Opiumpulver und Opiumextrakt den von der Konferenz und dem zukünftigen Kodex geforderten Morphingehalt besitzen werden, wenn sie aus einem im Handel leicht zu beschaffenden Opium hergestellt werden, welches im weichen Zustande 8,55%, also rund 8,50% Morphin enthält. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 337—47. 16/10.)

DÜSTERBEHN.

Wilh. Mühlendorf, *Zur Wertbestimmung von Sinapis alba*. Die Probe des Arzneibuches zur Best. des Allylsenföles läßt sich nicht ohne weiteres bei *Sinapis alba* verwenden, weil das *Sinapalbinsenföl* nicht wie das Allylsenföl unzers. flüchtig ist. Vf. führt 2 Bestimmungsverss. an, die er auf folgende Weise ausgeführt hat: 1. 10 g gepulverter weißer Senf wurden mit Ä. vom fetten Öl befreit, mit W. digeriert, nach einigen Stunden mit Ä. ausgeschüttelt und diese Lsg. ohne Anwendung

von Wärme verdunsten gelassen. Der Rückstand wurde auf dem Wasserbade bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Es blieben 0,1352 g eines braunen, festen Rückstandes, der nicht als reines Senföl betrachtet werden konnte. In A. gel., mit NH_3 und AgNO_3 versetzt und nach der Methode des Arzneibuches geprüft, ergab sich ein Gehalt von 0,495% Acrylsenföl. — 2. 5 g desselben Senfes wurden mit Ä. entfettet, das Pulver nach Abdunsten des Ä. mit 20 ccm W. gemischt und einige Stunden unter häufigem Umschwenken stehen gelassen, 20 g trocknes Na_2SO_4 zugefügt und mit Ä. ausgeschüttelt. Der Rückstand dieses Auszuges in 20 ccm A. gel., mit 10 ccm Salmiakgeist und 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ag-Lsg. versetzt und auf 100 ccm verd. Nach 24 Stunden wurden 50 ccm des Filtrats mit 6 ccm HNO_3 und 1 ccm Ferriammoniumsulfatlsg. versetzt u. mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanlsg. titriert. Es wurden jetzt 0,891% Senföl gefunden, es hatte sich also bei 1 schon bei Wasserbadtemperatur die Hälfte des Senföles zers. Die Rk. auf Ag-Lsg. trat bei beiden Verss. nicht so rasch, wie beim Allylsenföl ein. Vf. hält weitere Verss. darüber für wünschenswert, ebenso in bezug auf die Feststellung der für die Rk. geeignetsten Temperatur. (Apoth.-Ztg. 22. 943. 30/10.)

HEIDUSCHKA.

Mineralogische und geologische Chemie.

Waldemar T. Schaller, *Mineralogische Notizen. Purpurit*. Material aus Süddakota ergab D. 3,40, während früher (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 20. 146; C. 1905. II. 915) nur 3,15 gefunden wurde. Die Analyse dieses Vorkommnisses sowohl wie eines solchen aus Connecticut führte auf die früher gegebene Formel, dabei zeigt sich, daß sich Fe und Mn in weiten Grenzen isomorph ersetzen, der Purpurit also ein Gemenge von $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ist. — *Manganotantalit* fand sich im Mt. Apatite, Maine, in Begleitung anderer Lithium führender Pegmatitminerale. Für $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ wurden 85,35% bestimmt, der Rest kam auf MnO u. nur 0,16 auf FeO. Nach D. 7,14 überwiegt Ta_2O_5 weit die Nb_2O_5 . — *Evansit*. Von Goldberg, Idaho, wurde dichtes, sehr sprödes Material mit muscheligen Bruch untersucht. Dasselbe hat Härte 3, die Farbe ist gelb, weiß, dunkelrot bis braun, mitunter fehlt auch jede Färbung. D. schwankt namentlich nach dem Gehalt an Fe, das reine Material dürfte 1,86 haben. In Alabama kommt lichtgelber Evansit in Begleitung von Kohle vor. — Der bekannte *Turmalin* von Elba mit D. 3,04–3,05 ergab die Zahlen unter 1, woraus das gut mit dem von PENFIELD vorgeschlagenen übereinstimmende Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 20$ folgt. — *Zinnwaldit* aus Alaska hat die Zus. 2, darin ist $\text{O} : \text{Si} = 3,06 : 1$, so daß das Mineral als Metasilicat aufzufassen ist.

	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ti_2O_3	FeO	MnO	CaO	Na_2O
1.	37,89	10,28	43,85	—	0,04	0,11	0,11	0,07	2,43
2.	46,80	—	24,50	0,50	—	6,35	1,38	0,24	1,73
		K_2O	Li_2O	H_2O	F	Summe	ab O = F		
1.		—	1,66	3,47	0,10	100,01	0,04		
2.		9,20	3,73	0,88	8,63	103,94	3,63		

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 152–58. August.)

ETZOLD.

W. F. Hillebrand und W. T. Schaller, *Die Quecksilberminerale von Terlingua, Texas: Klevit, Terlinguit, Eglestonit, Montroydit, Kalomel, Quecksilber*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1180–94. — C. 1907. II. 1350.)

ETZOLD.

O. Wienecke, *Über die Arsenerzlagerstätten von Reichenstein*. Aus den Arsen. XI. 2.

131

nikal- und Arsenkiesen wurde früher das Gold, später bloß Arsen, jetzt neben diesem wieder Gold gewonnen. Pro Tonne enthielten an Gold in Grammen: Die graukammigen Erze (Leukopyrite) der Grube Reicher Trost 28,6, die Serpentinzerze (Löllingite) 23,7, die Arsenkiese aus dem Gange der 4. Sohle 34,8, die Arsenkiese aus dem Fürstenstollen 5,2. Bezüglich der Genesis ist Vf. folgender Meinung: Ein in der Tiefe sitzendes Granitmassiv hat Pegmatite u. Aplite in die Glimmerschiefer ausgestrahlt, seine mit Metallen beladenen gas- und dampfförmigen Mutterlaugen drangen an Spalten am massigen dolomitischen Kalk empor, verwandelten den Dolomit teilweise in Diopsid und schieden unter Vermittlung des Kalkes ihren Metallgehalt ab. Die Leukopyrite, Titanite, Diopside u. Feldspäte kristallisierten gleichzeitig aus. Später, als die Abkühlung bereits eingesetzt hatte, drangen erzbildende Stoffnachschiebe in Gestalt h. Quellen empor, verdrängten den nicht metamorphisierten Dolomit, teilweise auch das Diopsidgestein, indem sie das Mg-Ca-Carbonat unter Abscheidung von CaCO_3 in Serpentin verwandelten, und setzten gleichzeitig ihren Metallgehalt ab. Die Löllingite gelangten mit Magneteisen, Pyrit, reichlichem Magnetkies, mit den beiden letzteren am Ende der Nachschiebe auch Kalk- u. Flußspat zur Abscheidung. Die Leukopyrite und die Löllingite sind also nicht gleichalterige BB. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 273—85. 27/9.) ETZOLD.

F. Thiess, *Das Erdölvorkommen der Insel Tscheleken*. Die an der Ostküste des Kaspischen Meeres gelegene Insel ist reich an Ablagerungen von Erdwachs (Kir) und wie kaum eine andere Gegend an natürlichen Ölquellen, deren Öl entweder ohne Gasausbruch (ruhende Quellen) oder in Begleitung von schwefeligen Gasen und KW-stoffen (stürmische Quellen) zutage tritt. Die Eingeborenen machen diese natürlichen Quellen nutzbar, große Gesellschaften gewinnen das Öl aus nur 85—128 m tiefen Bohrbrunnen. Dasselbe enthält dann 5% Paraffin, während es in größerer Tiefe (300 m und darüber) paraffinfrei und dem von Baku ähnlich ist. Die Gewinnungskosten betragen nur 0,70 Mark pro 100 kg oder halb so viel wie bei Baku. Selbst auf dem Meeresboden scheinen dort Ölquellen vorhanden zu sein. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 920—22. 5/10. Wilmersdorf.) ETZOLD.

G. Magri, *Einige Betrachtungen über den Ursprung der roten Ockererden, die von den Thermalwässern der Bagni di Lucca abgesetzt werden*. Man hat die gelben oder roten Ockererden der Thermalwässer „pseudoorganische Materie“ genannt. Bei den in Rede stehenden Ockern kann man den Ursprung ziemlich sicher herleiten: Das sauerstoffhaltige W. löst aus den Pyriten, die die Erde jener Gegend durchsetzen, Ferrosalze, die sich mit den gel. Carbonaten umsetzen und beim Entweichen der Kohlensäure unter teilweiser Oxydation abgesetzt werden; neben dem Entweichen der Kohlensäure spielt die hohe Temperatur, die das W. annimmt, eine ausschlaggebende Rolle. Der Schlamm der Bäder von Lucca (heiße Quelle, Doccione) enthält auf die bei 100° getrocknete Substanz umgerechnet 2,8 g N in Form einer organischen Verb. (wahrscheinlich Krenothrixprotoplasma). Der Vf. hat früher gezeigt, daß der Schlamm As u. radioaktive Substanzen enthält (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 699; C. 1907. I. 661).

Der Vf. macht eingehende Verss. über die *Hydrolyse von Ferrosulfat* in reinem und in Thermalwasser. Ganz verd. Lsgg. bleiben auch bei längerem Stehen klar, geben aber keine Ferrork., so daß alles Eisen als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kolloidal gel. ist. Der Ockerabsatz vieler Quellen beruht einfach auf der Hydrolyse der gel. Eisensalze. In Wässern, welche Mikroorganismen enthalten, existieren neben dem positiv geladenen Eisenhydroxydkolloid noch die negativ geladenen kolloidalen organischen Stoffe; deren Ladungen heben sich auf u. beide Kolloide fallen aus. Das W. von Lucca enthält noch überschüssiges negatives Kolloid. Neben dem organischen

Kolloid wirken die gel. Salze und die anorganischen negativen Kolloide (Arsen- u. Siliciumverb.) fällend, ferner die gelösten radioaktiven Stoffe. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 16. II. 400—8. 15/9. Pisa. Inst. f. allgem. Chem. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

Jean Meunier, *Über die Analyse von Gemischen aus Luft und brennbaren Gasen oder Dämpfen*. Der vom Vf. konstruierte neue Apparat, welcher eine direkte Entnahme des zu untersuchenden Gases und die Herst. beliebiger Gasgemische gestattet, besteht aus einer graduierten Glasröhre von 300 ccm Rauminhalt. Der Boden dieser Röhre wird von einem mit Leder bekleideten Kolben gebildet, der durch eine Schraube nach unten bewegt werden kann und mit einer Schicht Hg bedeckt wird. Der obere Teil der Röhre ist schwach eingeschnürt und konisch abgeschliffen, derart, daß er mit einer Glaskappe verschlossen werden kann, welche in ein enges Röhrchen ausläuft. Man entnimmt das zu untersuchende Gas den fraglichen Räumen mit Hilfe dünner, biegsamer, im Handel erhältlicher Kupfer- röhren von 1 mm innerem Durchmesser, die mit dem Röhrchen der Kappe in Verbindung gebracht werden, nachdem zuvor das Hg in das letztere hineingedrückt worden ist. Durch Herabschrauben des Kolbens führt man das Gas in den App. hinein. Die Arbeitsweise ist die übliche. Eine Figur im Text erläutert die Konstruktion des App. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 622—25. [14/10.*])

DÜSTERBEHN.

Nestor Gréhan, *Neue Vervollkommnung, welche einen raschen Nachweis und eine rasche Bestimmung des Grubengases oder Methans ermöglicht*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 555; C. 1907. I. 1510.) Während bei Methan-Luft- Gemischen, welche nur 1—5% Methan enthalten, 200, 400 und mehr Stromdurch- gänge zur vollständigen Verbrennung des KW-stoffs notwendig sind, genügt ein einmaliges Erhitzen des Pt-Drahtes auf helle Rotglut, wenn dem Gasgemisch zuvor eine gewisse Menge von auf elektrolytischem Wege gewonnenem Knallgas zugesetzt wird. So wurden bei einem Gemisch von 52 ccm Luft, 2 ccm Methan und 16 ccm Knallgas 1,83 ccm, bei einem solchen aus 49 ccm Luft, 1 ccm Methan und 10 ccm Knallgas 1,03 ccm Methan gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 625—26. [14/10.*])

DÜSTERBEHN.

Ch. Fribourg, *Analyse der Aschen. Studie über verschiedene Methoden der Bestimmung des Aluminiums, Eisens und Mangans*. Vf. beschreibt die Erfahrungen, die er bei der Best. und Trennung der genannten Metalle nach verschiedenen bekannten Methoden gesammelt hat. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 25. 149—63. Juli-August.)

MEISENHEIMER.

Hermann Grossmann u. Bernhard Schück, *Eine neue Bestimmungsmethode des Nickels und ihre Anwendung zur Trennung von Kobalt und Zink*. Der Inhalt dieses Vortrages vor dem Verein Deutscher Chemiker in Danzig ist bereits nach Chem.-Ztg. S. 183. 742 u. 1356 referiert. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1642—44. 20/9. [11/6. 24/5.*])

BLOCH.

Erich Richter, *Untersuchungen über die Maumenésche Probe und die Jodzahlen einiger Öle*. Für die Ausführung der MAUMENÉSchen Probe wurde ein neuer App. konstruiert, er unterscheidet sich von dem JEANSchen Thermeläometers in der Form des H₂SO₄-Behälters, der es ermöglicht, daß immer gleiche Mengen H₂SO₄ ausfließen.

Er ist auf den Ölbehälter aufgesetzt, letzterer hat in der Mitte eine kugelförmige Ausbauchung, damit ein Übersäumen verhindert wird. Die Ausführung einer Erhitzungsprobe geschah wie folgt: 10 ccm H_2SO_4 (92,5%) wurden in den Säurebehälter gebracht und dieser auf den Ölbehälter, in dem vorher eine bestimmte Menge Öl eingewogen worden war, aufgesetzt. Dann wurden die Gefäße in Wolle verpackt, in ein Becherglas gesetzt, das durch ein Wasserbad auf 25—26° erhalten wurde. Sobald das Rührthermometer im Inneren des App. 25° zeigte, wurde die H_2SO_4 in den Ölbehälter eingeblasen und gut umgerührt.

Vf. führt nun folgende Theorie an: Da eine bestimmte Menge H_2SO_4 nur eine ganz bestimmte Menge von im Öl enthaltenen ungesättigten Verbb. zersetzen kann, so wird bei Erreichung dieser Mengenverhältnisse ein Maximum der Erwärmung eintreten. Von diesem Punkte ab muß die aufgetretene Wärmemenge konstant bleiben und: Gewichtsmenge des Öles \times Temperaturerhöhung (\times spez. Wärme) = Konstant. Die gefundenen Werte ergaben bei einigen Ölen eine ziemlich gute Übereinstimmung mit dieser Theorie. Die Unters. wurde ausgeführt: 1. an *Oliveneröl* mit folgenden Konstanten: D. 0,910 (20°), VZ. 194,3, SZ. 2,75, Jodzahl 84,4; das Maximum trat bei Verwendung von 25 und 30 g Öl ein u. betrug 51°. — 2. *Mohnöl*, D. 0,9186 (20°), VZ. 192,1, SZ. 2,98, Jodzahl 138,2. Das Maximum trat bei 50 g Öl ein und betrug 73,5°. — 3. *Rüböl*, D. 0,905 (20°), VZ. 175,6, SZ. 7,13, Jodzahl 104,1. Das Maximum trat bei 20 u. 30 g Öl ein und betrug 53,5°. — 4. *Arachisöl*, D. 0,918 (20°), VZ. 196,6, SZ. 5,5, Jodzahl 87,4. Das Maximum trat bei 25 u. 30 g ein und betrug 52°. Vf. stellte ferner noch fest, daß die Behauptung von ARCHBUTT richtig ist, daß die Ausgangstemperatur für einen MAUMENÉschen Vers. nicht weit von 20° entfernt liegen soll, eine Verschiebung derselben um wenige Grade ist unwesentlich. Öl u. H_2SO_4 müssen dieselbe Temperatur haben. Bei Gemischen von Olivenöl mit Mohnöl, Rüböl u. Arachisöl zeigte sich folgendes: Die Temperaturerhöhung fiel zuerst unter das Maximum des Olivenöles, und zwar betrug das Minimum bei Mohnöl 46,5° bei einem Zusatz von 5%, bei Rüböl 46,5° bei 10%, bei Arachisöl 43,7° bei 5%. Bei weiterem Zusatz der Öle stieg die Temperaturerhöhung wieder und näherte sich mehr und mehr dem Maximum des betreffenden zugesetzten Öles. Ganz im Gegensatz zu diesen Zahlen stehen M. TORTELLI (Boll. Chim. Farm. 43. 193; C. 1904. I. 1424) Ergebnisse. Vf. bemerkt dazu, daß TORTELLI 2 prinzipielle Fehler bei seinen Ausführungen begeht, u. zwar 1. kümmert er sich nicht darum, bei welchem Punkte die Rk. immer in der gleichen Weise verläuft, und 2. berücksichtigt er nicht die Anfangstemperatur.

Vf. bestimmte die SZ. von Gemischen von Olivenöl mit Mohnöl, und es zeigte sich ein Parallelismus mit den Temperaturerhöhungen derselben Gemische. Es ergibt sich, daß 15% Mohnöl, dem Olivenöl zugemischt, eine Temperaturerhöhung zeigen, die fast diejenige des reinen Olivenöles erreicht; das Analoge zeigt sich bei der SZ. Ferner wurde festgestellt, daß schon beim Mischen von Olivenöl mit Mohnöl eine geringe Temperaturerhöhung eintritt.

In bezug auf die *Jodzahlbest.* gibt Vf. folgendes an. Sie werden am besten in nachstehender Weise ausgeführt: 0,1—0,3 g Öl werden bei Anwendung von WALLERScher Jodlsg. mit 10 ccm $CHCl_3$, bei WIJSScher Jodchloridlsg. mit 10 ccm CCl_4 u. 25 ccm Jodlsg. angesetzt. Die Titration des überschüssigen J hat unter Zusatz von 20 ccm KJ-Lsg. (10%) und von 3—400 ccm W. zu erfolgen. Weiterhin haben folgende Regeln zu gelten. 1. Bei Verwendung der WALLERSchen Lsg.: Arbeiten in trocknen Gefäßen, Anwendung eines Mindestüberschusses von 160% J (bezogen auf die adierte J-Menge) und ca. 6stündige Einwirkungszeit. 2. Bei Vers. nach WIJS: Einwirkungszeit 2 Stunden, ein J-Überschuß über 240% wirkt schädlich. — Bei beiden Verff. übt das Licht einen großen Einfluß aus, keinen nennenswerten Einfluß hat das Arbeiten bei Temperaturen zwischen 15 und 25° auf die Jodzahl. — Die Jod-

zahlbestat. bei Ölgemischen ergab, daß die Jodzahlen zunächst zu hoch, bei stärkerem Zusatz, speziell von Mohnöl zum Olivenöl, aber zu tief ausfallen. Einige Verss. machen es wahrscheinlich, daß bei der J-Einw. auf Gemische eine Art katalytischer Vorgang eintritt, und die Öle in viel kürzerer Zeit als sonst Halogene addieren. Man kann also nicht ohne weiteres aus der Jodzahl oder aus der MAUMENÉschen Probe, oder aus beiden die Menge eines trocknenden Öles bestimmen, die einem anderen zugesetzt worden ist.

Zum Schluß gibt Vf. noch die Temperaturerhöhungen von Glycerin 65°, Triolein 48° und Ölsäure 47° an. Es wurden auch hier 30 g und 10 ccm konz. H_2SO_4 angewendet, Anfangstemperatur war 25°. Die Jodzahlen, nach WALLER bestimmt, betragen für *Triolein* 88,4—88,7, bei *Ölsäure* 90,2—90,3. Bei Gelegenheit der Darst. des *ölsauren Cu* zeigte es sich, daß dieses Salz in Stäbchen krystallisierte, die sich wie fl. Krystalle, im Sinne O. LEHMANNs, verhielten. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1605—14. 13/9. [14/5.] Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)
HEIDUSCHKA.

O. Girol, *Notiz über die Löslichkeit der Saccharose in Wasser bei Gegenwart von Invertzucker*. Aus den Verss. von PELLET u. FRIBOURG (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 24. 304; C. 1906. II. 1722) wird abgeleitet, daß die Aufg. von Rohrzucker und die von Invertzucker voneinander unabhängig vor sich gehen, daß der Invertzucker als der leichter l. mit seiner größeren Affinität zum W. sich zuerst löst und damit einen bestimmten Teil des W. für sich in Anspruch nimmt; der verbleibende Rest von W. löst dann seinerseits den Rohrzucker. Aus der von PELLET u. FRIBOURG aufgestellten Tabelle über die Löslichkeit von Rohrzucker in Invertzuckerlsgg. verschiedener Konzentration ergibt sich bei Zugrundelegung obiger Annahme die Löslichkeit des Invertzuckers bei 29° zu 8,88 Teilen in 1 Teil W., das ist genau viermal so hoch als die des Rohrzuckers. Mit Hilfe dieser Zahl wird für den Rohrzuckergehalt der Nachprodd. der Zuckerfabrikation bei der Temperatur von 25—30° die Formel aufgestellt: $S = QE - 0,25 G$, wobei S den Rohrzuckergehalt, Q den Löslichkeitskoeffizienten nach den HERZFELDSchen Tabellen, E die Wassermenge u. G den Gehalt an Invertzucker bedeutet. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 120—24. Juli—August.)
MEISENHEIMER.

L. Pellet, *Über die Bestimmung der reduzierenden Zucker, besonders der Glucose und Lävulose*. Vf. hält es für zweckmäßiger, an Stelle der von BROWN vorgeschlagenen Glucose als Ursabstanz, auf deren Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGScher Lsg. das der anderen reduzierenden Zuckerarten bezogen werden soll, den Invertzucker zu nehmen, weil er am leichtesten in reinem Zustande zu erhalten ist — Kennt man von einem Gemenge zweier reduzierender Zucker das Reduktionsvermögen, verglichen mit Invertzucker, und das Drehungsvermögen im Vergleich zu dem des Rohrzuckers, so kann der Gehalt an beiden Zuckerarten nach einer einfachen Formel berechnet werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 125—27. Juli—August.)
MEISENHEIMER.

H. Pellet, *Über die Fällung der Lävulose mit basischem Bleiacetat in Gegenwart fremder organischer und anorganischer Substanzen in der Rohr- und Rübenzuckermelasse*. Gegenüber MINZ stellt der Vf. fest, daß er schon früher exakt nachgewiesen hat, daß *Lävulose* u. in geringerem Maße auch Glucose bei Ggw. von anorganischen Salzen oder aus Zuckerrohrsaften durch Bleiessig niedergelassen wird. Ein neuer Versuch ergibt wiederum einen Verlust von 25% reduzierendem Zucker in Zuckerrohrmelasse nach der Fällung mit Bleiessig. In Rübenzuckermelassen ist die Fällung mit Bleiacetaten überhaupt geringer und daher auch der Verlust an redu-

zierendem Zucker weniger beträchtlich. Die Menge reduzierenden Zuckers, welche bei der Bleiessigfällung mit niedergerissen wird, ist von dem Aschengehalt und den organischen Verunreinigungen der Melasse abhängig u. daher sehr starken Schwankungen unterworfen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 102—5. Juli—August. [1/7*.] MEISENHEIMER.

H. Pellet, *Über den Einfluß des Nichtzuckers der Zuckerrübenmelassen auf die Anzeigen nach Brix bei der Verdünnung. Erfahrungen mit verschiedenen Rückständen der Weindestillation und Zuckerraffinerie.* Beim Auflösen von Zucker in W. tritt ebenso wie beim Mischen von A. mit W. eine Kontraktion ein, welche natürlich bei der Aufstellung der Saccharometertabellen berücksichtigt ist. Die Melassen enthalten aber neben Zucker auch andere organische Substanzen u. Asche in beträchtlicher Menge, welche sich beim Auflösen und Verdünnen mit W. anders verhalten als der Zucker. Daher weicht der z. B. in Graden nach BRIX abgelesene Gehalt (scheinbarer Brix) solcher Lsgg. von dem durch Best. des Trockenrückstandes gefundenen (wahrer Brix) nicht unwesentlich ab. Es fragte sich nun, ob nicht bei der Analyse von Melassen der scheinbare Brix erheblich von dem Grade der Verdünnung abhängig sei. — Bei der zur Entscheidung dieser Frage vorgenommenen Prüfung dreier so gut wie zuckerfreier Weindestillationsrückstände, deren Zus. der der Melasse vergleichbar ist, ergab sich in der Tat ein geringer Einfluß der Verdünnung auf die Saccharometeranzeige; je stärker die Lösung verd. wird, um so mehr wächst der scheinbare Brix. Doch ist der dadurch veranlaßte Fehler so gering, daß er die mit den üblichen Saccharometern gewonnenen Resultate nicht merklich beeinflußt. Eine entzuckerte Melasse ließ sogar überhaupt keine Veränderung des Verhältnisses von wahren zu scheinbarem Brix bei der Verdünnung erkennen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 107—12. Juli—August.)

MEISENHEIMER.

W. D. Horne, *Die Klärung mit trockenem Bleiessig.* Vf. weist die neuen Einwände PELLETs (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 473; C. 1907. I. 510) gegen sein Verf. (vergl. Bull. des l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 1409; C. 1906. II. 823) zurück. Wenn der Bleiniederschlag Zucker zurückhielte oder absorbierte, so müßte der ihm anhaftende Teil der Fl. zusammen mit dem im Nd. enthaltenen, durch gründliches Auswaschen daraus gewinnbaren Zucker mehr Zucker auf 1 Teil W. enthalten als das Filtrat. Der Vers. ergibt aber gerade im Gegenteil, daß sich in der den Nd. umhüllenden Lsg. zwar etwas mehr Invertzucker, aber weniger Gesamtzucker als im Filtrat befindet. Mit Hilfe einer künstlichen Lsg., bereitet durch Auflösen von reinem Zucker im W. unter Zusatz von organischen Substanzen, die aus Melasse durch Fällern mit Bleiessig und Zerlegen des Nd. mit H_2S isoliert waren, wird ferner nachgewiesen, daß entsprechend der Ansicht des Vf. die Polarisation einer Zuckerlsg. beim Fällern mit Bleiessig genau entsprechend dem Volumen des Bleiniederschlags erhöht wird; die Methode der trockenen Klärung ist mithin vollauf gerechtfertigt. — Basisches Bleiacetat nimmt beim Lösen in W. nur 0,22 seines Gewichtes an Raum ein; da außerdem bei richtiger Ausführung des Verf. nur eine ganz geringe Menge in Lsg. geht, so hat die daher rührende Verdünnung der Fl. keinen merkbaren Einfluß auf die Polarisation der Lsg. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 133—38. Juli—August. [5/4*.]

MEISENHEIMER.

J. Gailhat, *Abänderung der Methoden zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs und -stickstoffs des Harns.* 1. Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs. Das gravimetrische Verf. von DESGREZ (Bull. d. Sciences Pharmacol. 1901. 345) läßt sich leicht in ein volumetrisches umwandeln, wenn man die gebildete CO_2 in titriertem, überschüssigem Barytwasser auffängt und den Überschuß des letzteren

zurückmißt. Ebenso ist die CrO_3 besser durch Mangansuperoxydhydrat zu ersetzen, weil man in diesem Fall den Rückstand der Operation zur Best. des Gesamt-N verwenden kann. Die Arbeitsweise ist folgende: An den DESGREZschen App. hängt man eine MEYERSche Absorptionsröhre mit 10 Kugeln und an diese eine DURANDSche 250 ccm-Flasche und beschickt beide zusammen mit 100 ccm gesättigtem Barytwasser. In den Kolben gibt man 5—6 g $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, läßt durch einen Tropfrichter 5—10 ccm Harn und 20 ccm mit $\frac{1}{4}$ Vol. W. verd. H_2SO_4 hinzufließen und erhitzt das Gemisch vorsichtig. Nach beendiger CO_2 -Entw. überführt man den Inhalt der Absorptionsröhre in die DURANDSche Flasche, spült erstere mit W. nach und füllt auf 250 ccm auf. In einem zweiten 250 ccm-Kolben verd. man 100 ccm desselben gesättigten Barytwassers auf 250 ccm und titriert nach dem Absetzen 100 ccm der beiden Fl. mit $\frac{1}{4}$ -n. H_2SO_4 . Die mit 2,5 multiplizierte Differenz gibt die in dem Vers. entwickelte CO_2 -Menge an. Die im Harn enthaltenen Chloride müssen zuvor durch die berechnete Menge AgNO_3 ausgefällt werden, ohne daß es jedoch nötig ist, das AgCl durch Filtration zu entfernen. — Der Rückstand des Kolbens enthält den gesamten N des Harns in der Form von Ammoniumsalz und kann zur Best. des N auf gasometrischem Wege dienen.

2. Bestimmung des Gesamt-N. Die vollständige Umwandlung des Harnstoff- und Harnsäure-N in NH_3 wird erst durch 40, bezw. 30 Minuten langes Kochen mit dem 65 Vol.-% H_2SO_4 enthaltenden $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisch erreicht, während dieselbe bei der Hippursäure und dem Eiereiweiß bereits nach 20 Minuten langem Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 beendet ist. Eine vollständige Hydratation des Harnstoffs und der Harnsäure ist jedoch unnötig, da beide Körper durch NaOBr vollständig zersetzt werden. Man verfährt daher, wenn man nicht von dem Rückstand der Kohlenstoffbest. ausgeht, wie folgt: Man versetzt 10 ccm Harn mit der berechneten Menge konz. AgNO_3 -Lsg., gibt 5—6 g MnO_2 , darauf 5 ccm reine H_2SO_4 hinzu, kocht 20 Minuten lang am Rückflußkühler, zersetzt den MnO_2 -Überschuß durch tropfenweisen Zusatz einer konz. Oxalsäurelsg., gießt die Fl. in einen 100 ccm-Kolben, spült nach und füllt nach dem Erkalten auf 100 ccm auf. Nachdem sich das AgCl abgesetzt hat, gießt man 50 ccm der klaren Fl. in einen 100 ccm-Kolben ab, neutralisiert genau mit NaOH , gibt einen genügenden Überschuß von Na_2CO_3 hinzu, füllt auf 100 ccm auf und filtriert. 20 ccm des Filtrats = 1 ccm Harn behandelt man sodann in üblicher Weise in einem Nitrometer und kontrolliert die Best. mit einer annähernd das gleiche N-Volumen liefernden, ebenfalls auf 20 ccm verd. reinen Harnstofflsg. — Um einer möglichst vollständigen Entw. des N sicher zu sein, setzt man der Lsg. nach GARNIER und MICHEL (Journ. Pharm. et Chim. [6] 12. 53; C. 1900. II. 502) im Laufe des Verf. 2 ccm einer 25%ig. Glucoselsg. zu. — Verwendet man den Rückstand der Kohlenstoffbest. zur N-Best., so kontrolliert man das Resultat durch eine 4,714%ig. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1016—25. 20/9.—5/10. Bordeaux. Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. der med. Fak.)

DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. (Yohimbin.)* Unter den Eigenschaften der freien Base hebt Vf. die Schwerlöslichkeit in Bzl. und die Eigenschaft, sich im Gegensatz zum Chlorhydrat am Licht und unter dem Einfluß der Atmosphäre gelblich zu färben, hervor. Das in W. selbst beim Sieden swl. Chlorhydrat, das Vf. zu den Rkk. verwendet, wird beim Verreiben mit k. H_2SO_4 , ohne daß Lsg. eintritt, durchsichtig farblos, der Rückstand nach dem Verdunsten firnisartig; die Rk.-Fl. verteilt sich in Tropfen und Streifen, es bildet sich eine kristallinische, farblose Randmasse; an dem nach Entfernung der überschüssigen H_2SO_4 erhaltenen Rückstand sind hellblaue, daneben gelbbraune Fluoreszenzfarben zu sehen, Färbung tritt in der Kälte mit konz. H_2SO_4 nicht ein, beim Erwärmen

Blaufärbung, die beim Erkalten in schmutziges Graublau übergeht. — Beim Verreiben von Yohimbinchlorhydrat mit 25%ig. farbloser HNO_3 tritt intensive Gelbfärbung ein, keine Lsg., scheinbar körnige, voluminöse MM., die nach dem Verdunsten der Fl. nadelförmige Kryställchen hinterlassen; zugleich nimmt die gelbe Farbe an Stärke ab; beim Erwärmen verschwindet der Trockenrückstand zum Teil, der Rest wird grünlichgelb; nach dem Erkalten kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. Die gelbe Farbe ist vielleicht das Resultat von Oxydationsvorgängen. — Beim Verreiben des Salzes mit KOH sieht man zuerst voluminöse MM.; hält man die lufttrockne Platte gegen Licht, Prismen, die den aus Morphinsalzlsgg. gefällten ähnlich sind; die Unlöslichkeit des Yohimbins ist hier unterscheidend. Die alkal. Rk.-Fl. u. die im Trockenrückstand befindlichen Krystalle zeigen besonders u. Mk. violette und hauptsächlich blaue Fluoreszenzfarben. — Fügt man auf einer Glasplatte zu einer minimalen Menge des Alkaloidsalzes Kaliumdichromat, zu einer anderen molybdänsaures Ammonium, verreibt mit einem Tropfen W. u. läßt dann verdunsten, erhält man bei der Chromatmischung einen gelben Trockenrückstand, der sich allmählich, meist ohne weiteren Zusatz von W., blau färbt; der Rand bleibt gelb; besonders u. Mk. ist das Bild sehr charakteristisch; bei wagerechter oder schwach schräger Richtung erscheint er als blaue Innenfläche mit gelbem Rand, umgekehrt, wenn die Platte so geneigt wird, daß der Reduktionsflecken innerhalb der Zone totaler Reflexion liegt. Bei der molybdänhaltigen Mischung ist die Rk. ähnlich. Die Chromatbläuung durch W. ist eine für den gerichtlichen Nachweis geeignete Rk. Fügt man zu den Trockenrückständen je 1 Tropfen konz. H_2SO_4 , so bildet sich eine fast farblose Lsg., verdünnt man diese mit W., trinkt damit Filtrierpapierstreifen u. trocknet diese bei gelinder Wärme, so färbt sich der molybdänhaltige tiefblau, der andere bräunlich.

Fügt man zu einem Gemenge von Kaliumferrocyanid und dem Alkaloidsalz einen Tropfen W., so erscheint der Rand bläulich infolge von Fluoreszenz; der Trockenrückstand zeigt bei totaler Reflexion des Lichtes den Rand als silberweißglänzendes Band mit schwach bläulichem Metallschimmer, das Innere weniger glänzend, stellenweise eine Mischung von Rot u. Violett u. eine goldigschimmernde Fläche; nach 24stündigem Stehen ist das charakteristische, ebenfalls für den gerichtlichen Nachweis geeignete Bild unverändert. Durch Zufügen von 25%ig. HCl erhält man eine M., die auf wagerecht gehaltener Glasplatte bläulichweiß, schräg grauschwärzlich, u. Mk. als tintenschwarze Krystallmasse mit feinen Umrissen des farblos erscheinenden, in auffälligen Formen krystallisierenden, ferricyanwasserstoffsäuren Yohimbins erscheint. — Mit Kaliumferricyanid und W. erhält man nach dem Verdunsten einen gelben Trockenrest: u. Mk. torfmoosähnliche, sehr charakteristische Krystalle, die allein für den gerichtlichen Nachweis des Yohimbins genügen; mit einem Tropfen 25%ig. HCl erhält man nach dem Trocknen einen gelblichgrünen, meist ringförmigen Rückstand; u. Mk. sieht man, daß die Krystalle verschwunden sind, die Randzone erscheint grünlich, am äußersten Rand dunkelgrün schwärzlich. — Mit nitroprussidwasserstoffsäurem Na u. Yohimbinchlorhydrat und W. erhält man nach dem Verdunsten einen weißlichen Rückstand, der unter der Lupe schräg gehalten eine schwach silberglänzende Oberfläche zeigt; bald verschwindet der Glanz, und es tritt ein schwach bläulicher Farbenton auf. Das mkr. Bild zeigt keinen Unterschied von dem des reinen Nitroprussidnatriums. Cocain-salze dagegen rufen in Nitroprussidnatriumlsgg. Fällung hervor u. unterscheiden sich dadurch vom Yohimbin. (Pharm. Zentralhalle 48. 755—61. 12/9.) BUSCH.

Ch. Fribourg, *Analyse einer Probe von Mastix „Genre Serbat“*. Die neu analysierte Probe enthält dieselben Bestandteile wie die früheren (S. 1551), aber in etwas anderen Mengenverhältnissen, nämlich 10% Öl, 25% MnO_2 , 13,75% Fe_2O_3 ,

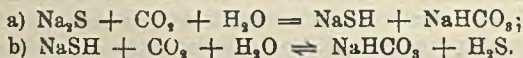
1,25% Al_2O_3 , 20% SiO_2 u. 30% BaSO_4 . (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 163—64. Juli-August.)
MEISENHEIMER.

Technische Chemie.

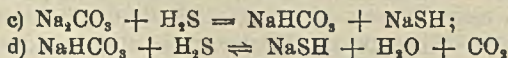
E. Berl u. A. Rittener, *Über die Einwirkung von Kohlensäure auf die Sulfide des Natriums und des Calciums und von Schwefelwasserstoff auf Natriumcarbonat.* Die in der Rohsodalauge des LE BLANC'schen Verfahrens enthaltenen Verunreinigungen, wie Natriumsulfid, Natriumsilicat u. Natriumaluminat, werden durch das Carbonisieren (oder Carbonatieren) der Rohlauge in Salze der Kohlensäure umgewandelt. Über die Zers. von Natriumsulfid durch CO_2 nahm man früher an, daß entsprechend der Gleichung: $\text{Na}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ zur vollständigen Zerlegung des Na_2S auf 1 Mol. Na_2S nur 1 Mol. CO_2 zu wirken brauche, um allen H_2S zu entfernen, wobei Na_2CO_3 gebildet werde. LUNGE wies dagegen nach, daß schon erhebliche Mengen von NaHCO_3 gebildet erscheinen, trotzdem noch nicht aller H_2S vertrieben ist und schließt, daß CO_2 u. H_2S fast gleich starke SS. seien und daß die Rkk. durch die Massenwirkung der einen oder der anderen S. beeinflußt werden. LUNGE'S Anschauung wird durch die nachstehend beschriebenen Verss. bestätigt, wie auch durch Erfahrungen der Praxis, wonach vollständige Zers. des Na_2S , auch wenn schon viel Bicarbonat in der Lsg. sich befindet, nur schwer zu erreichen ist, so daß die vollständige Entfernung der Schwefelverb. bisweilen durch Digestion mit Zinkverb. vorgenommen wird.

Die Vff. führten nun folgende Verss. aus in einer Versuchsanordnung, die so getroffen war, daß aus einem im Thermostaten geschüttelten Versuchskolben zu beliebigen Zeiten Proben der Fl. u. des Gases zur Analyse (nach LUNGE, RITTENER, Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1849; C. 1906. II. 1874) entnommen werden konnten:

A. Verss. mit durchströmenden Gasen. *Einw. von CO_2 auf Natriumsulfid* bei 14° und bei 80° . Die Resultate sind: Auch in jenen vorgeschrittenen Stadien des Prozesses, in denen fast vollständig das Na als Bicarbonat (bei höherer Temperatur infolge sekundärer Rk. teilweise als Carbonat) vorhanden ist, entweicht noch immer H_2S ; die Umwandlung der Sulfide, resp. Sulphydrate ist erst dann vollständig geworden, wenn alles Na als Bicarbonat vorhanden ist. Die Einw. verläuft in zwei Teilreaktionen:

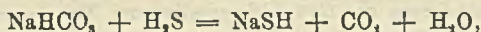


Einw. von H_2S auf Na_2CO_3 bei 17° , 52° und 90° . Die Einw. verläuft ebenfalls in 2 Stufen c) und d), von denen d) identisch ist mit b) bei Einw. von CO_2 ,



auf Na_2S , weshalb diese Rk. umkehrbar ist. Bei 52° und bei 90° treten neben NaHCO_3 schon Na_2CO_3 , neben NaSH schon Na_2S auf, was in der Umwandlung dieser Salze bei höherer Temperatur bedingt ist. — Bei gleicher Zus. der Gasphase befinden sich umso weniger Salze der CO_2 in Lsg., je höher die Temperatur steigt.

B. Verss. im einseitig geschlossenen Kolben. *Einw. von H_2S auf Na_2CO_3 , resp. NaHCO_3 und von CO_2 auf Na_2S .* Erfolgt die Bk.:



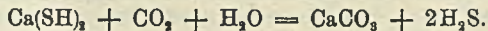
$$\text{so mu\ss: } \frac{[\text{NaHCO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{NaSH}] \cdot [\text{CO}_2]} = K \text{ oder: } \frac{\frac{[\text{CO}_2] \text{ L\ddot{o}s.}}{[\text{H}_2\text{S}] \text{ L\ddot{o}s.}}}{(\text{CO}_2)} = K \quad . \quad . \quad . \quad (e).$$

$$\frac{x}{1-x}$$

Durch Anwendung der Aviditätsformel auf die Unters. erhält man:

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} = \frac{3,04 \cdot 10^{-7}}{5,7 \cdot 10^{-6}} = 2,31,$$

worin $\frac{x}{1-x}$ das Teilungsverhältnis von NaOH zwischen den schwachen SS. H_2CO_3 und H_2S , k_1 und k_2 die Dissoziationskonstante für H_2CO_3 ($k_1 = 3,04 \cdot 10^{-7}$) und für H_2S ($k_2 = 5,7 \cdot 10^{-6}$) sind. Es zeigt sich also qualitative Übereinstimmung mit dem bei 18° gefundenen Mittelwerte 1,96. — Die Konstante K wird mit steigender Temperatur immer kleiner. Der mit zunehmender Temperatur sich steigende Zerfall des Bicarbonats gemäß $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ erfolgt in stärkerem Maße, als der des Sulphydrats nach $2\text{NaSH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$ in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen. — *Einw. von CO_2 auf Calciumsulphydrat.* $\text{Ca}(\text{SH})_2$ wurde durch Einw. von H_2S auf CaS erhalten und die Lsg. in einer H_2S -Atmosphère aufbewahrt. Der Ablauf der Rk. erfolgt nach:



Von technischer Bedeutung ist der Umstand, daß es gelingt, durch Einw. von CO_2 auf $\text{Ca}(\text{SH})_2$ ein hochprozentiges H_2S -Gemisch (71–44% H_2S) zu erzeugen, dessen Gehalt erst dann plötzlich herabsinkt, wenn fast alles $\text{Ca}(\text{SH})_2$ in Carbonat u. Bicarbonat umgewandelt ist. Eine Verbrennung läßt sich noch bei dem niedrigeren Gehalt der technischen Abgase durchführen. Bei Einw. von CO_2 auf Na_2S -Lsgg. wurde bei Verwendung von reinem CO_2 , nur in den ersten Stadien des Prozesses ein Gas mit mehr als 20% H_2S erhalten, bald aber sank der Gehalt unter jene Grenze, wo H_2S noch annähernd quantitativ mit Luft zu S u. H_2O verbrannt werden kann. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1637–42. 20/9. [2/8.] Zürich. Techn.-chem. Lab. des eidgenoss. Polyt.)

BLOCH.

Bernhard Osann, *Zur Frage der Entstehung von Bodensauen und Graphitansammlungen in Hochofengestellen.* Die Eikenklotze — Bodensauen —, welche in Hochfofen die Stelle des zerstortesten und verschlackten Bodensteins einnehmen, sind nicht einheitlich zusammengesetzte Körper, haben aber stets einen niedrigeren C-Gehalt als das erzeugte Roheisen, oft sind sie geradezu „schmiedbares Eisen“. Jeder Bodenstein, auch die Kohlenstoffsteine, unterliegt einer mechanischen Zerstörung, am haltbarsten erweisen sich noch die deutschen Dinassteine. Die Vorgänge in der 100 u. mehr Tonnen schweren, an Stelle der Bodensteine getretenen, unbewegten, gegen Abkühlung gut geschützten, meist tiefer als die Stichlochfoffnung liegenden Eisenmasse studierte Vf. mit Hilfe eines Tiegelofens, der genau beschrieben und abgebildet wird u. bis 100 kg Metall aufnehmen konnte. Nachdem der Ofen mit Koks angeheizt war, wurden Braunkohlenbriketts aufgelegt, noch etwas geblasen und dann sämtliche Foffnungen geschlossen und sorgfältig mit Lehm verschmiert. Auf diese Weise wurde eine ganz langsame Abkühlung erzielt. Beschiecht wurde der Ofen mit Roheisen, Pottasche und gemahlenem Glase. Es gelang, was noch nicht bekannt ist, bei Spiegeleisen eine starke Graphitbildung durchzuführen, u. zwar wanderten die Graphitkristalle zum Teil so durch die Schmelze, daß sie später abgeschüttelt und -geburstedet werden konnten. Am günstigsten für die Graphitbildung wirkte die aus 1 Pottasche auf 9 gemahlene Glas ent-

standene Schlacke, weil dieselbe bereits im Beginn der Erstarrung war, wenn die Graphitausscheidung einsetzte. Man konnte dann deutlich infolge kräftiger Rk. weit in die Schlacke eingedrungene Graphitblätter von feinem, zwischen Schlacke und Eisen sitzendem Graphit unterscheiden. Die Graphitbildung ließ sich sowohl beim Spiegel-, wie beim Gießereirohisen und Thomasrohisen nachweisen u. fand beim ersten bis jetzt ihre Grenze beim C-Gehalte von 3,9%, wo weißes Bruchgefüge mit grauen Punkten von Temperkohle konstatiert wurde. Die kohlenstoffärmste Partie lag in den Eisenkönigen ein wenig unter dem Zentrum. Der Befund beim Spiegeleisen beweist, daß Mn die Graphitbildung nicht unterdrückt. Letzteres scheint lediglich die Unterkühlung zu begünstigen und dadurch Sprödigkeit zu bewirken, denn bei langsamer Erkaltung ohne Unterkühlung wurde das Spiegeleisen sehr fest, was also auch durch den anwesenden Graphit nicht gehindert wurde. Die Verss. im Tiegel lehrten auch die direkte B. von weichem, schmiedbarem Eisen kennen. Solches bildete sich nämlich, wenn pulverförmiger Koks innig mit dem Feinerz und Flußmittel gemischt wurde, dagegen ergab sich bei Benutzung nußgroßer Koksstücke Rohisen. Ähnliches findet im Hochofen statt, wo sich im Kohlensack die feinen MM. sammeln und Flußeisen niedertropft, wenn jene MM. beim Niedergehen die zum Schmelzen nötige Temperatur erhalten haben. Auch die Graphitausscheidung zeigt sich in der Bodensau genau wie im Tiegel, das Eisen dringt in jede Fuge ein, Graphitblätter scheiden sich aus, es findet eine Volumenvergrößerung statt, die nicht selten Deformationen des Hochofens verursacht. (Stahl u. Eisen 27. 1491—96. 16/10. 1529—36. 23/10. Clausthal.) ETZOLD.

Claasen, *Versuch über die Rückführung der Abwässer in die Diffusion* (vgl. S. 105). Bei dem Verf. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1906. 260; C. 1906. I. 1193) erhält man einen Diffusionsaft von größerer Reinheit, weil mehr Nichtzuckerstoffe ungel. bleiben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 139—42. Juli-August.)

MEISENHEIMER.

J. Zamaron u. José Sanchez Gongora, *Vergleichende Studien über die Resultate, die mit verschiedenen Produkten der Zuckerfabrikation aus Zuckerrohr beim Klären und Entfärben mit Bleizucker und mit Chlorkalk erhalten wurden*. Zuckersäfte, die mit Bleizucker geklärt sind, weisen stets ein schwächeres Drehungsvermögen auf als solche, welche mit Chlorkalk entfärbt sind. Der Unterschied ist am kleinsten bei frisch aus Zuckerrohr abgepreßten Säften, er wächst mit der weiter-schreitenden Verarbeitung, d. h. mit der Zunahme des Gehaltes an reduzierendem Zucker. Der Verlust der Zucker durch die Behandlung mit Bleizucker steigt z. B. von etwa 1% im frischen Saft auf über 6% in gekochtem Saft. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 127—32. Juli-August.)

MEISENHEIMER.

Gimel und Pique, *Das Lactoformol in der Brennerei*. Das Lactoformol (vergl. FRITSCH, DRP. Nr. 179915; C. 1907. I. 913) ist eine Verb. von Formaldehyd mit Casein im bestimmten Verhältnis, 200 cem 40%_{ig} Formol auf 1 l Milch; das Casein läßt sich ganz oder teilweise durch 1. Eiweißstoffe aus der gelben Lupine und ähnlichen ersetzen. Bei der Anwendung als Antiseptikum in der Brennerei hat es den großen Vorzug, daß es auf Milchsäure- und Buttersäurebakterien viel giftiger als auf Hefe wirkt. Hefe gewöhnt sich leicht an 5%_o Lactoformol, während schon 3%_o hinreichen, die säurebildenden Bakterien zu unterdrücken. Die Hefe wird sogar durch den Zusatz von Lactoformol zu schnellerer Vergärung angeregt; die Alkoholausbeute wird erhöht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 145—49. Juli-August.)

MEISENHEIMER.

Guido Goldschmidt, *Über ein bei der technischen Gewinnung von Benzoesäure*

aus Steinkohlenteer beobachtetes Produkt. Bei dem Verf. zur Gewinnung von Benzoesäure aus dem Steinkohlenteer nach DRP. 109 122 (C. 1900. II. 359) beobachtete EDUARD HÜBNER in Angern bei Wien ein Prod., welches er dem Vf. zur Unters. einsendete. Zur Verwendung gelangte von Phenolen möglichst befreites „Handelschwerbenzol“ vom Kp. 165–205°, das sich der Hauptmasse nach zusammensetzt aus ca. 80% Cumol (Kp. 165–172°) und ca. 20% neutralem Naphthalinöl neben wenig Xylol. Das Prod. wurde durch k. Laugen vorher möglichst von Phenolen befreit, enthält jedoch noch geringe Mengen von Phenol, resp. Kresol. Es resultierte an Benzoesäure ca. 0,5%, an dem übersandten Prod. 0,015%. Nachdem die Verseifung vollendet war, wurde die Lsg. des benzoesauren Na mit S. zerlegt, die resultierende rohe, geschleuderte Benzoesäure der Dest. unterworfen, wobei nach der Benzoesäure ein über 260° sd., fl. Destillat erhalten wurde, das durch Filtration von ausgeschiedener Benzoesäure durch k. Auslaugen mit ca. 15%iger NaOH von laugenlöslichen Stoffen befreit wurde. — Bei der Unters. des Prod. waren aus 32 g isoliert worden: Phenole im freien Zustand 2,5 g, Benzoesäure im freien Zustand 1,1 g, Phenole durch Verseifung 13,5 g, Benzoesäure durch Verseifung 15,3 g, Cumaron Spuren. Die Substanz besteht im wesentlichen aus Benzoesäureestern von Phenolen. Bei der Dest. geht der größte Teil von 206–208° über; ist swl. in W., gibt mit FeCl₃ eine blau Färbung u. gibt bei der Kalischmelze unter Anwendung von PbO₂ neben wenig Salicylsäure 4-Oxyisophtalsäure, entstanden aus 1,3,4-Xylenol; das Estergemisch enthält also vorzugsweise 1,3,4-Xylenolbenzoat. Seine Entstehung erklärt sich wohl so: Das technische Rohmaterial für die Gewinnung von Benzoesäure („Handelschwerbenzol“) enthält trotz der Behandlung mit Alkalien noch eine kleine Menge von Phenolen, welche nach der Verseifung des Benzonnitrils beim Ausäuern der Fl. frei gemacht werden; die in W. ll. Phenole gehen dabei offenbar in die wss. Lsg., während die wl. u. zwar vorzugsweise 1,3,4-Xylenol bei der ausgefallten Benzoesäure bleiben; bei der Dest. derselben sind die Bedingungen für die Esterbildung wegen des kolossalen Überschusses an S. sehr günstig. (Monatshefte f. Chemie 28. 1091–98. 25/9. August. [11/7.*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.)

BLOCH.

Adolf Frank, *Über Gewinnung und Verwendung von Torf zu Heizzwecken und zur direkten Kräfteerzeugung.* Gegenüber der gewaltigen Entw. des Kohlenbergbaues zeigt sich beim Torf nicht nur kein Fortschritt, sondern eher ein Rückgang der Produktion wie des Konsums. Dies beruht 1. auf der im Verhältnisse zum Volumen geringen Heizkraft, 2. auf der bisher ungenügenden Verwertung der Bestandteile des Torfes, welche, wie der N, nicht zur Wärmeentw. beitragen, u. 3. auf der Umständlichkeit der Torfgewinnung und Trocknung. Die Verdichtung des Brennstoffes im Torf hat man durch verschiedene Verf. der Verkohlung, bezw. Verkokung zu bewirken versucht. Die Resultate ZIEGLERS in dieser Richtung verdienen Beachtung und Anerkennung, doch ist kaum zu hoffen, daß sich dieses Verf. zu einer wirklichen Großindustrie mit entsprechender Massenverwertung des Torfes ausbilden wird, weil nicht nur dabei ein gutes, aschefreies Rohmaterial, sondern auch die vorbereitende Gewinnung von Formtorf erst nötig ist.

Für die Massenverwertung hält der Vf. für allein brauchbar und aussichtsvoll die vollkommene Vergasung der Torfmasse mittels großer Generatoren in Verb. mit der modernen Großgasmaschine und der Elektrizitätserzeugung durch Dynamomaschinen. Er gründet seine Ansicht auf folgende Tatsachen: Es hat sich gezeigt, daß nicht nur Dowsongas, sondern auch die noch minderwertigeren Hochofengase für Gasmaschinen verwendbar sind. LUDWIG MOND ist es gelungen, Generatoren zu konstruieren, die es ermöglichen, unter gleichzeitiger Gewinnung von (NH₄)₂SO₄ Kraft- und Heizgas aus bisher auf die Halden gestürzten Kohlenabfällen zu er-

zeugen. Weiter ist eine bedeutende Verbesserung des Generatorenbetriebes von N. CARO gemacht worden, sein Verf. bewirkt die Vergasung geringhaltiger Brennstoffe in einem Gemisch von Luft und hoch erhitztem Wasserdampf. Eingehende Verss. in Stockton (England) haben gezeigt, daß man nach diesem Verf. sogar Torf mit einem Wassergehalt von 50—55%, bei gleichzeitiger Steigerung der Ausbeute an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verarbeiten kann. 100 kg wasserfreier Torf, mit einem N-Gehalt von etwas über 1%, ergaben 2,8 kg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 250 cbm Kraftgas mit einem Heizwert von 1300 Cal. Weitere Verss. werden im Frühjahr in Deutschland unternommen werden.

Anschließend berichtet noch N. Caro über weitere Verss., die in letzter Zeit in Waddington (England) gemacht worden sind. Vergast wurde ein italienischer Torf, dessen Zus. in wasserfreiem Zustande der Hauptsache nach folgende war: Asche 15,2%, flüchtige Substanzen 43,8%, N 1,62%, Gesamt-C 56,3%, fixer C 34,2%, und der Heizwert betrug 5620 Kilocalorien. Der Torf (meist mit 40% Wassergehalt verwendet) ergab per Tonne Trockensubstanz 1780 cbm Gas von 1360 Kilocalorien und 55 kg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1592—95. 13/9. [3/5.] Charlottenburg.)

HEIDUSCHKA.

Patente.

Kl. 1a. Nr. 190615 vom 30/12. 1905. [29/10. 1907].

Henry Livingstone Sulman, Hugh Fitzalis Kirkpatrick Picard und John Ballot, London, *Verfahren zur Aufbereitung von Erzen auf Grund des verschiedenen Verhaltens der Mineralien gegenüber der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten*. Dieses Verf. beruht, wie eine Reihe schon bekannter, auf dem verschiedenen Verhalten der Mineralien gegenüber der Oberflächenspannung von Fl., wobei das Gut in einer rotierenden Trommel, in der eine seichte Flüssigkeitsschicht mit einer schwachen Längsströmung steht, dieser Strömung entgegen, unter wiederholtem Heranheben an die Flüssigkeitsoberfläche, bzw. Herausheben über und Wiederaufbringen in diese gefördert wird; dabei kann nun die Trennung verschiedenartiger Erzteilchen voneinander oder von der Gangart durch Einstellung der Fördergeschwindigkeit der Erzmischung oder durch Einstellung der Oberflächengröße der Flüssigkeitsschicht und durch Bemessung der Eingabemenge der Mischung je nach der Natur der zu trennenden Bestandteile geregelt werden. So beanspruchen z. B. verschiedene Mineralien einer und derselben Mischung, wie Blende und Bleiglanz, verschiedene lange Zeit, um nach dem Herausheben aus dem W. durch Trocknen bzw. durch Berührung mit Luft ihre Schwebefähigkeit zu erhalten. Blende erfordert eine längere Trockenzeit als Bleiglanz; es ist daher zwecks derer Trennung erforderlich, daß die Bleiglanzteilchen in solcher Menge vorhanden sind, daß sie die gesamte zur Verfügung stehende Wasseroberfläche einnehmen und die leichter sinkenden Blendeteilchen verdrängen, da sonst einzelne Blendeteilchen auf dieser Oberfläche schweben bleiben und den Bleiglanz verdrängen. Soll daher ein schon angereichertes Gemenge, welches wenig Bleiglanz und mehr Blende enthält, getrennt werden, so ist die Schwebefläche verhältnismäßig klein zu wählen.

Kl. 6c. Nr. 187376 vom 1/8. 1905. [16/9. 1907].

Leopold Sarason, Hirschgarten bei Berlin, *Verfahren zur Gewinnung unvergorener, eingedickter Traubenmoste und sonstiger Fruchtsäfte*. Most u. dgl. läßt sich durch Eindicken vor dem Vergären schützen; da es aber zur Zeit der Traubenlese

unmöglich ist, allen Most einzudicken, so wird nun durch einen geringen Zusatz von *Ameisensäure* (1—2%) die Gärung der vorhandenen Mostmassen hintenangelassen u. dann nach Bedarf vorteilhaft im Vakuum eingedickt, wobei die Ameisensäure wieder vollständig entweicht, so daß man einen von irgend welchen Konservierungsmitteln freien, aber infolge seiner hohen Konzentration nicht mehr gärfähigen Most, bzw. Fruchtsaft erhält.

Kl. 6e. Nr. 190619 vom 8/8. 1906. [2/11. 1907].

H. Dechert, Schweinfurt, *Verfahren zur Herstellung von Essig nach dem Orleansverfahren*. Um das *Orleansverfahren*, bei welchem mehrere zu einer Gruppe vereinigte, auf gleicher Ebene stehender, mittels Heber verbundener Bottiche oder Fässer von dem Essiggut stetig durchströmt werden, praktischer zu gestalten, wird die Verb. der Bottiche durch Heber nun derart bewirkt, daß der Wein oder die Essigmaische mittels der Heber oben aus den nahezu vollen Bottichen, jedoch von unterhalb der Oberfläche des Essiggutes entnommen und mittels einer Rohrleitung in den je nächsten Bottich in die Nähe von dessen Boden übergeführt u. daselbst verteilt wird. Dabei kann gleichzeitig etwas Luft zur Beschleunigung der Essiggärung mittels der Heber eingesaugt werden.

Kl. 8a. Nr. 189659 vom 18/10. 1906. [16/10. 1907].

Siegmond Kapff, Aachen, *Verfahren zum Durchfärben von dichten Geweben oder von Filzen*. Um ein möglichst vollständiges *Durchfärben dichter Stoffe* zu erzielen, imprägniert man nun die Ware auf einer Klotz-, Breitfärbe- oder sonstigen Maschine mit der betreffenden Farblösung, führt sie dann in ganzer Breite über eine *Absaugmaschine*, wodurch die Lsg. durch die ganze Dicke der Ware hindurchgesaugt und jede Faser auch im Innern mit der Lsg. durchtränkt wird. Hierauf erst beginnt der eigentliche Färbe- und Fixierungsprozeß, indem man die Ware auf den üblichen Stückfärbemaschinen kocht, und eventuell auch durch folgendes Durchsaugen des Fixierungsmittels fixiert. Beim *Färben mit Indigo* wird schon durch das Durchsaugen der Küpe so viel Luft mit hindurchgehen, daß der Vergrünungsprozeß gleichzeitig erfolgt; auch kann man nach dem Säuern u. Spülen nochmals durchsaugen.

Kl. 8i. Nr. 190140 vom 29/12. 1906. [25/10. 1907].

Max Haase, Berlin, *Alkalisuperoxydpatrone*. Um *Alkalisuperoxyd* (*Natriumsuperoxyd*) als Waschmittel im Haushalt verwendbar zu machen, muß man dasselbe vor Zersetzung etc. schützen; dies soll nun dadurch erzielt werden, daß man das Natriumsuperoxyd in einen *Hohlkörper aus Stearin* einfüllt und die Stearinhülle mit einem *Stearinstopfen* verschließt, den man mit der Hülle verschmilzt. Zum Schutz gegen Beschädigungen kann man dann noch die gefüllte Hülle mit einem Seifenblock umschließen. Beim Einbringen in h. W. schmilzt die Umhüllung, und es bildet sich Sauerstoff (*Bleichmittel*) und Alkalihydrat, welches sich mit dem Stearin zu Seife, als zusätzlichem Waschmittel verbindet.

Kl. 8m. Nr. 189468 vom 11/3. 1906. [17/10. 1907].

Wilhelm Epstein, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Schwarzfärben von Chromleder*. Das Verf. besteht darin, daß man die chromgaren Felle mit angesäuerten Lsgg. von *Bichromat* oder *Chromsäure* und von *Anilinsalz* oder Salzen der Homologen des Anilins behandelt, welche das Bichromat, bzw. die Chromsäure in der für die Färbung erforderlichen Menge, das Anilinsalz dagegen in einem solchen Überschuß über die in konzentrierter oder stark angesäuertem Lsg. nötige Menge von 2 Mol. auf 1 Mol. Bichromat enthalten, daß bei der zur Anwendung kommenden

Verdünnung des Färbebadcs noch glatte Schwarzbildung u. vollständige Reduktion der Chromsäure eintritt.

Kl. 10 b. Nr. 190623 vom 29/4. 1906. [25/10. 1907].

Samuel Börlin-Seiler, Binningen bei Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von festem Petroleum mittels Magnesia*. Besser als Kieselgur und natürliche Magnesia eignet sich nun auf künstlichem Wege hergestellte Magnesia in Stücken zur Herstellung eines festen Brennstoffes aus Petroleum (*festes Petroleum*); solche Magnesia saugt das Vierfache ihres Gewichtes an Petroleum auf und hellt dasselbe sehr fest.

Kl. 12 a. Nr. 188636 vom 6/1. 1903. [30/9. 1907].

Walther Feld, Hönningen a. Rh., *Verfahren zur gegenseitigen Einwirkung von Flüssigkeiten und Gasen oder Dämpfen, bei welchen die Flüssigkeit durch die Zentrifugalkraft gehoben und wagerecht zerstäubt wird*. Bei diesem Verf. zur gegenseitigen Einw. von Fl. und Gasen oder Dämpfen wird die Fl. durch die Zentrifugalkraft gehoben und wagerecht zerstäubt, was dadurch erreicht wird, daß man einer oder mehreren übereinander angeordneten, auf einer stehenden Welle aufgezogenen, wagerecht umlaufenden, wagerechten oder geneigten offenen Zerstäuberscheiben durch ein in der Mitte an der Scheibe angebrachtes, zur Welle konzentrisches, nach unten gerichtetes und in die darunter befindliche Fl. eintauchendes Rohr die Fl. nach der Mitte der Scheibe zuführt. Von dieser wird die Fl. mit großer Geschwindigkeit an der Peripherie der Scheibe tangential und horizontal abgeschleudert, während das Gas um den Scheibenrand herum aufsteigt und den gebildeten Flüssigkeitsnebelmantel durchdringen muß.

Kl. 12 a. Nr. 189830 vom 5/4. 1906. [9/10. 1907].

Franz Brandenburg, Lendersdorf bei Düren, Rhld., *Vorrichtung zum Absorbieren, Kondensieren oder Reinigen von Gasen, sowie zur Durchführung von Reaktionen zwischen Flüssigkeiten und Gasen*. Auch bei dieser Vorrichtung wird durch Zentrifugalkraft ein Flüssigkeitsring oder dergl. gebildet, den das danach zu behandelnde Gas durchdringen muß. Dabei wird das Prinzip benutzt, daß, wenn in ein rotierendes, zylindrisches oder konisches, unten geschlossenes Gefäß W. oder eine breiige Fl. eingetragen wird, der Inhalt des Gefäßes bald infolge der Zentrifugalkraft an den Gefäßwandungen emporsteigt, so daß der Boden des Gefäßes frei wird, u. die Fl. die Form eines schwebenden und rotierenden Ringes annimmt. Wird in dieses rotierende Gefäß noch ein zweites festes, d. h. unbewegliches zylindrisches Gefäß so eingehängt, daß die Wandungen des rotierenden Gefäßes sich von denen des feststehenden in einem gleichmäßigen und angemessenen Abstand befinden, so wird dieser ringförmige Zwischenraum sehr bald durch den oben erwähnten Flüssigkeitsring ausgefüllt. Diese schwebende Flüssigkeitsmenge kann nun dazu benutzt werden, Gase, Luft etc. mit der betreffenden Flüssigkeit in möglichst fein verteilter Zustände und für längere Zeit in Berührung zu bringen. Zu diesem Zwecke wird das innere Gefäß mit einem Boden versehen und durch diesen das Gas eingeführt. Das letztere tritt alsdann von unten her in den Flüssigkeitsring ein, nimmt an der Rotation teil und steigt durch die Fl. empor.

Kl. 12 a. Nr. 190625 vom 4/12. 1906. [26/10. 1907.]

Gebr. Körting, Akt.-Ges., Linden b. Hannover, *Verfahren zur Ausscheidung von Beimengungen aus Gasen mittels einer Absorptionsflüssigkeit*. Nach diesem Verf. zur Reinigung von Gasen, welche Beimengungen in Gas- oder Dampf-, fl. oder außerdem auch solche in Staubform enthalten, wird das zu behandelnde Gas

mittels einer durch eine geeignete Absorptionsflüssigkeit betriebenen Strahlpumpe durch einen in bekannter Weise durch Berührung des Gases mit fein verteilter Fl. wirkenden Reiniger gesaugt u. in der Strahlpumpe von den letzten Beimengungen befreit, wobei die aus der Strahlpumpe austretende Fl. nach Trennung von dem Gase zum Betriebe des Reinigers weiter benutzt wird.

Kl. 12e. Nr. 191104 vom 1/12. 1905. [5/11. 1907].

Carl Malmendier u. Martin Stühler, Köln, *Verfahren und Vorrichtung zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen*. Zum Sättigen von Fl. mit Gasen dient ein mit Gas gefülltes Mischgefäß, in welches die zu sättigende Fl. als Strahl eintritt, u. zwar derart, daß der abwärts gerichtete Flüssigkeitsstrahl mit voller Kraft den Gasraum und weiterhin die durch Ansammlung der Fl. entstandene Flüssigkeitsäule durchschlägt, so daß die hinabgestoßene, dann seitlich und wieder aufwärts getriebene Fl. unter B. eines trichterförmigen Strudels in den Kernstrom zurückfällt und so einen ununterbrochenen Kreislauf beschreibt.

Kl. 12r. Nr. 188899 vom 14/6. 1906. [28/9. 1907].

Georg Erlwein, Berlin, und **Ernst Marquardt**, Charlottenburg, *Vorrichtung zur regulierbaren Beschleunigung der Verdampfung verflüssigter Gase in wärme-geschützten Gefäßen* (z. B. *Dewarschen Flaschen*). Zur Beschleunigung der Gasentw. aus leichtsiedenden, fl. oder festen Körpern wie *Sauerstoff*, *Kohlensäure* etc. in gut gegen Außenwärme geschützten Gefäßen (*Dewarschen Flaschen*), werden in die die Verdampfungsflüssigkeit enthaltenden Gefäße Wärme gut leitende Körper, wie z. B. Metalldrähte, Stäbe oder Röhren gesenkt, deren Querschnitt und Oberfläche so bemessen sind, daß der aus dem Verdampfungsgefäß herausragende Teil die zur gewünschten Verdampfungsgeschwindigkeit nötige Außenwärme durch Strahlung u. Zuleitung aufnehmen kann und ebenso der im Verdampfungsgefäß befindliche Teil diese Wärmemenge wieder abgibt. Ferner ist die Verdampfungsgeschwindigkeit noch durch Variation der Eintauchtiefe des in das Verdampfungsgefäß hineinragenden Teiles in engeren Grenzen regulierbar. Um Unregelmäßigkeiten, bezw. Verminderung der Verdampfung durch Betauen oder Beeisung des der Außenwärme exponierten Teiles des Metallkörpers vorzubeugen, kann letzterer Teil desselben in geeigneter Weise durch teilweises Einbetten des kältesten oder durch Umbüllen des ganzen Teiles, z. B. mit einer Glashaube geschützt werden.

Kl. 12r. Nr. 189832 vom 9/12. 1906. [17/10. 1907].

Alfred Stock, Berlin, *Verfahren zur Erhaltung der Eigentemperatur von Stoffen aller Art*, z. B. *zur Aufbewahrung von flüssiger Luft mittels eines doppelwandigen, wärmeisolierenden Gefäßes*. An Stelle der *Dewarschen* und *Weinholdschen Flaschen* werden nun zur *Aufbewahrung fl. Luft* oder dergleichen dieselben doppelwandigen Gefäße benutzt, deren Mantelraum mit einem leicht kondensierbaren Gase, z. B. *Schwefeldioxyd* gefüllt ist. Sobald fl. Luft oder dergleichen in das Gefäß eingefüllt wird, kondensiert sich das im Mantelraum befindliche Gas am Innenteil, und es entsteht ein wärmeisolierendes Vakuum. Die Gefäße haben außer der viel leichteren Fabrikation noch den Vorteil, daß im Mantelraum bei Nichtgebrauch Atmosphärendruck herrscht, so daß etwa vorhandene kleine Undichtigkeiten weniger schädlich wirken, als wenn der Mantelraum evakuiert ist.

Kl. 12g. Nr. 188503 vom 3/1. 1906. [27/9. 1907].

M. Neumann, Crouberg i. Th., *Verfahren zur Herstellung platinierter Kontaktkörper*. Zur Herst. dieser platinierter Kontaktkörper werden beliebig geformte *Kontaktträger* von möglichst dichter Beschaffenheit, aber immer noch aus-

reichender Aufsaugefähigkeit, wie gesinterte Ton- oder Porzellankugeln, Körner aus scharf calcinierten oder geschmolzenen wasserlöslichen Salzen, auch aus wasserunlöslichen, basischen Schwermetallsalzen, Kugeln aus calcinierten Mischungen aus Ton, Gips etc. mit Wasserglas etc., zuerst mit der Lsg. eines Reduktionsmittels (*Eisenvitriollsg.*) oder eines Alkali (Natriumcarbonat) imprägniert und hierauf bei einer je nach der Wahl des Reduktionsmittels mehr oder weniger erhöhten Temperatur mit einer alkal. *Platinchloridlösung*, bezw. mit einer mit einem Reduktionsmittel versetzten *Platinchloridlösung* behandelt, infolge dessen im Augenblick der Berührung der *Platinchloridlösung* mit dem Kontaktträger eine sofortige Reduktion des Platins stattfindet, wodurch eine äußerst dünne Schicht von ausgeschiedenem Platin gebildet wird. Das Verf. kann des öfteren wiederholt werden, doch ergibt sich immer noch eine große Platinersparnis, welche bei dem sehr ähnlichen Verf. nach Pat. 4566 nicht erzielt wird.

Kl. 12g. Nr. 189238 vom 26/4. 1903. [3/10. 1907].

Olga Niederführ geb. Chotko, Halensee b. Berlin, *Verfahren zur Durchführung von Gasreaktionen in großen geschlossenen Räumen beliebigen Querschnittes*. Zur Durchführung von *Gasreaktionen* in großen geschlossenen Räumen beliebigen Querschnittes, beispielsweise zwecks *Darst. von Schwefelsäure in Bleikammern*, werden nun die erwärmten und einen möglichst großen Auftrieb besitzenden Gasen oder Dämpfen durch die Räume von oben nach unten, und zwar derart hindurchgeleitet, daß, zweckmäßig unter Benutzung von turmähnlich gebauten Räumen und Kammern, die Gase oder Dämpfe durch zentral oder symmetrisch in der Decke des Raumes belegene Eintrittsöffnungen eingeführt, und, nachdem sie ohne Zuhilfenahme mechanischer Mischvorrichtungen irgendwelcher Art sich in dem Raume ausgebreitet haben, am Boden desselben durch ebenfalls zentral oder symmetrisch belegene Austrittsöffnungen wieder abgeführt werden, zum Zwecke, selbst bei vor der Kammer, bezw. dem Reaktionsraum angeordnetem Zugerreger eine gleichmäßige Verteilung über den ganzen Querschnitt zu erzielen.

Kl. 12h. Nr. 188231 vom 19/7. 1904. [27/9. 1907].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität der norwegischen Patentanmeldung vom 14/9. 1903 gewährt.)

Aktieselskabet det norske Kvaestofkompagni, Kristiania, *Verfahren zur Behandlung von Gasen in einem Magnetfeld mit elektrischen Entladungen unter Verwendung von Wechselstrom*. Um bei der Behandlung von Gasen in einem Magnetfeld mit elektrischen Entladungen unter Verwendung von *Wechselstrom* (BIRKELANDSche Öfen) der Neigung der Flamme zum Erlöschen beim Passieren des Nullpunktes der Stromkurve durch eine gleichzeitige Verminderung des Widerstandes um diesen Zeitpunkt entgegenzuwirken, wird nun ein *mit den Phasen des Wechselstromes synchron pulsierendes Magnetfeld* benutzt.

Kl. 12h. Nr. 188900 vom 31/1. 1907. [28/9. 1907].

Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg, *Apparat zur elektrolytischen Herstellung und getrennten Auffangung von Gasen*. Das wesentliche Merkmal dieses App. zur *elektrolytischen Herst. und getrennten Auffangung von Gasen*, bei welchen die Gase durch über die Elektroden gestülpte Glocken aufgefangen und diese durch Schirme voneinander getrennt werden, besteht darin, daß die aus leitendem Material gefertigten Glocken mit den Elektroden

leitend verbunden und die Schirme gleichzeitig so tief in den Elektrolyten eingesenkt werden, daß eine Gasentwicklungen an den Wandungen der Glocken nicht stattfindet.

Kl. 121. Nr. 188524 vom 27/4. 1906. [20/9. 1907].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von beständigem, festem Calciumhypochlorit*. Zur Darst. von trockenem Chlorkalk mit 80—90% wirksamem Chlor geht man nun nicht mehr, wie bisher allgemein üblich, von dem trockenem, gelöschten Kalk aus; man verwendet vielmehr als Ausgangsprod. *Kalkmilch*, in die man unter beständigem Umrühren Chlor so lange einleitet, bis der Kalk nahezu gesättigt ist. Die so erhaltene *Chlorkalklösung* wird filtriert und alsdann derart eingedampft, daß die Zers. des Hypochlorits auf ein möglichst geringes Maß beschränkt bleibt. Dies kann z. B. dadurch geschehen, daß man die Lsg. bei niedriger Temperatur im Vakuum konzentriert, oder auch, da die Zersetzungsgeschwindigkeit eine Funktion der Zeit ist, indem man die Eindampfoperation bei hoher Temperatur in geeigneten App. außerordentlich schnell vornimmt. Hierbei fällt *Calciumhypochlorit* in kristallisiertem Zustande aus, das von dem in Lsg. bleibenden Chlorcalcium durch Abnutzen u. Auswaschen leicht getrennt u. dadurch vollständig beständig gemacht werden kann, daß man es nach der Trennung von der Mutterlauge u. entsprechendem Auswaschen durch irgend einen schnell oder bei niedriger Temperatur verlaufenden Trockenprozeß, am besten z. B. im Vakuum, von seiner Feuchtigkeit vollständig und von ihrem Krytallwasser zum größten Teil befreit. Man erhält so ein trockenes, äußerst beständiges Prod., das sogar haltbarer ist, als der auf dem bisher üblichen Wege hergestellte Chlorkalk. Die Vorteile dieses neuen Verfahren liegen auf der Hand.

Kl. 121. Nr. 189224 vom 1/5. 1906. [27/9. 1907].

Herman Lewis Hartenstein, Constantine (Michigan, V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung von Carbid*. Zur Herst. eines grobkörnigen, weniger hygroskopischen Prod. werden nunmehr bei der Darst. von Carbid die Gußformen, in welche das gargeschmolzene Material aus dem Schmelzofen abläuft, künstlich abgekühlt. Bei dem bisherigen, allmählichen Erkalten der Gußmasse wurde eine feinkristallinische und poröse M. erhalten, die infolgedessen während des Zerkleinerns und Verpackens bereits viel Feuchtigkeit aus der Luft aufnahm und Gas entwickelte, das verloren ging, gesundheitsschädlich für die Arbeiter war und sich auch innerhalb der Packungen noch häufig gefährlich ansammelte. Ferner lieferte das Zerkleinerungsverf. des Schmelzprod. eine ziemlich große Menge unverkäuflichen, feinkörnigen Abfalls, was nun, wie die übrigen Übelstände, durch das neue Verf. vermieden wird.

Kl. 121. Nr. 189320 vom 12/9. 1906. [30/9. 1907].

Erich von Seemen, Paris, *Verfahren zur Herstellung von für die keramische Industrie, sowie als Füllmittel für Farben u. dgl. geeignetem Magnesiumsilicat*. Zur Herst. von für die keramische Industrie, sowie als Füllmittel für Farben u. dgl. geeignetem *Magnesiumsilicat* wird nun eine Mischung von *Magnesia* und *Kieselsäure* oder deren natürliche Rohmaterialien, *Magnetit* und *Quarz*, im elektrischen Ofen in leichtflüssigen Zustand übergeführt. Von den bisher angewendeten Verf., welche denselben Zweck verfolgen, unterscheidet sich das neue Verf. dadurch, daß kein künstliches Flußmittel, wie Borsäure etc., zur Vereinigung der beiden Komponenten angewendet wird, welches die charakteristischen Eigenschaften des Endprod. beeinträchtigen würde.

Kl. 121. Nr. 189330 vom 14/4. 1905. [27/9. 1907].

Olga Niedenführ, geb. Chotko, Halensee bei Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Kammerprinzip unter Verwendung von gegebenenfalls mit Füllkörpern oder anderen Widerständen ausgesetzten, röhrenähnlichen Reaktionsräumen.* Um bei der Darstellung von Schwefelsäure in solchen Röhrenelementen die gleiche Reaktionswrkg. zu erreichen wie in dem großen Raum der Bleikammern, also eine möglichst lange Einw. der einzelnen Reagenzien aufeinander zu erzielen, werden nun die Gase, bezw. Dämpfe, von oben her in die Röhrenelemente eingeleitet. Infolge des durch die Gestaltung der Elemente als hohe, schmale Röhren vermehrten Auftriebes werden die Gase auf diese Weise gezwungen, ziemlich lange in jedem einzelnen Element zu verweilen, da sie ihrem Herabsinken einen bedeutenden Widerstand entgegensetzen und daher nur langsam und schichtenweise nach unten strömen können. Diese Art des Einleitens der Gase in die Röhrenelemente gewährt weiterhin den Vorteil, daß sich das entstehende Kondensat besser als bisher aus den Gasen abtrennen u. herunterfließen kann. Die aus keramischem Material, Blei o. dgl. gefertigten Röhren werden zur Erzielung großer Produktionen in beliebiger Anzahl parallel geschaltet, so daß beispielsweise die in den den Reaktionsraum bildenden, röhrenförmigen Elementen umzusetzenden, h. Gase, Dämpfe o. dgl. aus einer gemeinsamen Leitung, beispielsweise aus Kiesöfen, in ein System von mit den oberen Enden der senkrecht angeordneten, röhrenförmigen Elemente verbundenen Verteilungsröhren gelangen. Ebenso können die unteren Enden der röhrenförmigen Elemente in Sammelröhren einmünden, die dann wieder in ein weiteres Reaktionsrohr oder in ein System paralleler Rohre treten, usf., bis sie schließlich mit dem Gay-Lussacapparat verbunden sind.

Kl. 121. Nr. 189472 vom 16/1. 1906. [30/9. 1907].

Nordyke & Marmon Company, Indianapolis, V. St. A.), *Vorrichtung zur Erzeugung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aus Ammoniak und Luft.* Zur Herst. von insbesondere zum Bleichen von Getreide zu verwendenden Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aus Ammoniak und Luft, wobei das Ammoniakgas-Luftgemisch durch eine aus einem metallischen Katalysator (z. B. Platin) hergestellte Röhre geleitet wird, wird nun der Kontaktrohre eine gewundene Gestalt gegeben, zum Zwecke, die durch Erhitzen der Röhre eingeleitete katalytische Rk. selbsttätig ohne äußere Wärmezufuhr durch die auftretende Reaktionswärme aufrecht zu erhalten, da bei gewundener Form der Röhre durch die Wärmestrahlung zwischen benachbarten Windungen der Temperaturabfall vermindert wird. Durch die schrauben- oder spiralförmige Form der Röhre wird ferner den Gasen eine Wirbelbewegung mitgeteilt, welche eine innige Berührung aller Gasteilchen mit der inneren Röhrenfläche bewirkt und auf diese Weise offenbar gleichfalls das Eintreten der katalytischen Wrkg. begünstigt.

Kl. 121. Nr. 189822 vom 4/8. 1906. [11/10. 1907].

George François Jaubert, Paris, *Verfahren zur Herstellung von reinem Kaliumsuperoxyd oder eines an Kaliumsuperoxyd reichen Gemisches.* Zur Herst. von reinem Kaliumsuperoxyd oder eines an Kaliumsuperoxyd reichen Gemisches wird entweder eine Legierung des Kaliums mit z. B. Blei, Zinn oder Natrium, wie sie z. B. bei der Elektrolyse von Kaliumchlorid mit Bleikathoden in der Hitze erhalten wird, bei langsamer Luftzuführung mäßig erwärmt oder zunächst in einer fl. Mischung von Kalium u. Natrium durch Behandeln mit Luft bei gewöhnlicher Temperatur das Kalium in Kaliumoxyd übergeführt und dieses dann nach Abtrennung

weiter oxydiert. Eine andere Ausführungsform des Verf. besteht darin, daß bei sehr kaliumreichen Kalium-Natrium-Legierungen die ganze Legierung bei möglichst niedriger Temperatur in Superoxyd übergeführt wird, wobei zunächst das Kalium u. dann das Natrium oxydiert wird, so daß eine Mischung der beiden verschiedenen Superoxyde entsteht, von welcher das Kaliumsuperoxyd im Bedarfsfalle abge sondert werden kann.

Kl. 121. Nr. 189833 vom 26/7. 1905. [19/10. 1907.]

Henry Noel Potter, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Siliciummonoxyd durch unvollständige Reduktion von Siliciumdioxyd.* Das Verf. beruht auf der Reduktion von Siliciumdioxyd zu Monoxyd in einem elektrischen Ofen und wird zweckmäßig in der Weise ausgeführt, daß man ein *Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle* oder einem anderen kohlenstoffhaltigen Material in dem erforderlichen Mengenverhältnis in einem nur mit inerten Gasen erfüllten geschlossenen elektrischen Widerstandsofen so unterbringt, daß es die elektrische Wärmequelle (den Graphitstift) gerade bedeckt, mithin den Ofen nur zum Teil ausfüllt. Es werden dann die während der Erhitzung der Reaktionsmasse bestehenden Dämpfe aufsteigen und sich das dampfförmige *Siliciummonoxyd* an dem unbedeckten Teile der Ofenwandung als braunes Pulver ablagern. Durch Evakuieren des Ofens vor und während des Reaktionsverlaufs wird das erzeugte Monoxyd noch schneller aus dem Reaktionsfelde entfernt. An Stelle eines Gemenges von Siliciumdioxyd u. Kohle kann auch ein solches aus ersterem u. *Siliciumcarbid* oder von Siliciumdioxyd u. *Carborundum sand*, welcher neuerdings als ein Gemisch von Siliciumcarbid, Silicium, Kohlenstoff und Verb. von Silicium, Sauerstoff u. Kohlenstoff der allgemeinen Formel $Si_x C_x O_y$ erkannt wurde, verwendet werden. Das Siliciummonoxyd ist viel weniger l. in Flußsäure als das Siliciumdioxyd und leichter l. in Alkalilauge als dieses. Ferner verbrennt es beim Erhitzen im Sauerstoffstrom u. wird leichter von Röntgenstrahlen durchdrungen als das Dioxyd. Das Pulver ist außerordentlich voluminös und daher der schlechteste mineralische Wärmeleiter. Sein D. ist 2,24.

Wegen seiner gefälligen braunen Färbung und großen Feinheit kann das Siliciummonoxyd als *Farbstoff* entweder allein oder in Verb. mit anderen Farbstoffen verwendet werden. Die M. kann ferner auch zu Ziegeln gepreßt und dann zu einer fest zusammensinternden M. gebrannt werden, u. zwar mit oder ohne Zusatz von Ton oder anderen Substanzen, zur Herst. von *Schleifrädern* oder zu anderen nützlichen Zwecken. Das Siliciummonoxyd stellt ein Schleifmittel von solcher Härte u. Feinheit dar, daß es besonders wertvoll zum Polieren von Metall ist. In glasförmigem Zustande, der sich während des Verf. des öfteren bildet, ist das D. des Monoxyds ebenfalls 2,24, u. es besitzt die gleichen chemischen Eigenschaften wie in Pulverform; auch ist es dann so hart, daß es Glas ritzt.

Kl. 121. Nr. 189834 vom 9/1. 1907. [12/10. 1907.]

Olga Niedenführ, geb. Chotko, Halensee b. Berlin, *Runde Schwefelsäurekammer.* Um eine bessere Durchmischung der Gase und eine völlige Ausnutzung des Raumes in *runden Schwefelsäurekammern* zu erzielen, sind im Inneren der Kammern *nach Kurven, zweckmäßig nach einer Spirale verlaufende Scheidewände*, die noch durchlässig sein können, angeordnet. Die Gase werden beim Eintritt in eine runde Kammer je nach dem Winkel, welchen sie beim Einströmen mit dem Radius bilden, das Bestreben haben, entweder von der Mitte der Kammer heraus oder von den Seitenwandungen her spiralähnliche, teils nach einer Kreisvolventenspirale verlaufende Bahn zurücklegen, und sind aus diesem Grunde die

Scheidewände eben annähernd spiralförmig angeordnet. Die spiralförmige Scheidewand kann sowohl von der Wandung ausgehen, als auch in einem gewissen Abstand von der Wandung beginnen und entweder in der Mitte enden oder auch außerhalb der Mitte der Kammer aufhören. Die Scheidewände selbst werden aus mit Durchgangsöffnungen versehenen Füllkörpern geeigneter Gestaltung aufgebaut; so haben sich beispielweise die bekannten sogenannten *Meißner Schalen*, welche aus durch eine wagerechte Scheidewand in einen oberen und unteren tellerförmigen Körper geteilten und oben mit seitlichen Einschnitten versehenen zylinder- oder kegelförmigen Körpern bestehen, als sehr zweckmäßig zur Herst. der Scheidewände erwiesen.

Kl. 121. Nr. 189 863 vom 19/5. 1904. [15/10. 1907].

Otto Dieffenbach, Darmstadt, *Verfahren zum Konzentrieren von Schwefelsäure über 60° Bé. hinaus*. Um das beim Eindampfen von Schwefelsäure über 60° Bé. hinaus bekanntlich stattfindende Entweichen säurericher Dämpfe und das Eindampfen der aus diesen Dämpfen durch Kondensation erhaltenen verd. S. zu vermeiden, werden nunmehr die beim Sieden entweichenden *Säurewasserdämpfe* durch mit indirekter Kühlung arbeitende Deplegmationsvorrichtungen auf solche Temperaturen gebracht, daß sie sich in entweichenden Wasserdampf einerseits und in den Destillierapparat zurückfließende säurereichere Fl. andererseits spalten.

Kl. 121. Nr. 189 864 vom 13/9. 1904. [17/10. 1907].

Demetrio Helbig, Rom, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aus atmosphärischer Luft oder anderen Stickstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen mittels des elektrischen Lichtbogens*. Das mit einem elektrischen Flammenbogen von geringer Spannung bei verhältnismäßig hoher Stromstärke arbeitende Verf. beruht auf der bekannten Tatsache, daß gewisse Metalloxyde, insbesondere die Oxyde von Calcium und Magnesium die Eigenschaft haben, im hocherhitzten Zustande die elektrische Leitfähigkeit in der Nähe befindlicher Gase außerordentlich zu erhöhen. Umschließt man nämlich den zwischen den Elektroden in einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch brennenden Flammenbogen mit einem Mantel aus *Magnesiumoxyd* oder *Calciumoxyd*, so ist zur Erhaltung des Flammenbogens nur mehr die außerordentlich geringe Spannung von 300—600 Volt erforderlich, obwohl sich die Stromstärke gleichzeitig stark erhöht. Dabei verändert die elektrische Flamme ihr Aussehen. Sie verbreitert sich und füllt den durch das Metalloxyd begrenzten Reaktionsraum so vollständig aus, daß das hindurchgeführte Gas ganz gleichmäßig erhitzt wird. Dabei ist die Flamme auch gegen Gasströmungen viel weniger empfindlich geworden und reißt, mit genügender Stromstärke unterhalten, auch beim Hindurchströmen eines sehr raschen Gasstromes nicht mehr ab. Hierdurch wird es ermöglicht, in einem verhältnismäßig kleinen Reaktionsraum unter vorteilhafter Ausnutzung der elektrischen Energie große Gasmassen in der Zeiteinheit zur Reaktion zu bringen; dabei werden gleichzeitig infolge der Möglichkeit, mit einer viel kleineren Anzahl von Reaktionsflammen auszukommen, die Verluste durch Strahlung etc. vermindert. Da sich die Flammenzone durch den ganzen Reaktionsraum erstreckt, wird ferner eine bisher nicht erreichte hohe Erhitzung der den Gasraum durchströmenden Gasmasse gewährleistet, infolgedessen der Prozentgehalt der abziehenden Gase an Stickoxyd erheblich höher ist, als für die bisher bekannten Verfahren angegeben wird. Bei der guten Leitfähigkeit der verwendeten Metalloxyde, namentlich des Magnesiumoxyds für Wärme, würden auch die äußeren Wandungen des Ofens sich bald sehr stark erhitzen u. durch Strahlung zu erheblichen Wärmeverlusten führen, wenn nicht durch geeignete Kühlung

einer zu starken Erhitzung vorgebeugt würde. Diese Kühlung kann sehr zweckmäßig in an sich bekannter Weise dadurch erfolgen, daß die Zufuhr der frischen, kalten Gase durch in Ofen angebrachte Kanäle im Gegenstrom gegen die abziehenden heißen Gase geschieht. Die abziehenden heißen Gase geben hierbei unter Vermittlung des Ofenmaterials als Wärmeüberträger den größten Teil ihrer Wärme an die zugeführten Gase ab, welche so eine ausgezeichnete Vorwärmung erfahren. Man erreicht hierdurch außer dem Schutze des Ofens auch noch eine gute Ausnutzung der Wärme.

Kl. 12i. Nr. 189 865 vom 19/12. 1905. [24/9. 1907].

Oskar Boeters, Charlottenburg, und Richard Wolfenstein, Berlin, *Verfahren zur Konzentration von Salpetersäure mittels wasserbindender Salze*. Die bisher zur Konzentration von Salpetersäure benutzten wasserbindenden Salze, wie Chlorcalcium, Chlormagnesium, Natrium- bzw. Calciumsulfat, haben sich aus verschiedenen Gründen als für diesen Zweck nicht geeignet erwiesen; gemäß vorl. Verf. sollen nun an Stelle derselben *Nitrate*, z. B. *Calciumnitrat* und *Magnesiumnitrat* verwendet werden. Zu dem Ende wird z. B. Calciumnitrat bei 150—200° entwässert und nach dem teilweisen Erkalten mit der zu konzentrierenden Salpetersäure übergossen. Dadurch wird bei dem erneuten Anwärmen die Salpetersäure entwässert, sie destilliert konzentriert über, indem das Calciumnitrat wieder wasserhaltig wird. Steigert man dann die Temperatur wieder auf etwa 150—200°, so gibt das zurückgebliebene Calciumnitrat das gebundene W. (4 Mol.) wieder ab, wird wasserfrei u. ist zu einer neuen Wasserentziehung aus Salpetersäurelösungen wieder gebrauchsfähig. Ein besonderer Vorteil der Verwendung von Calciumnitrat ist der, daß sich dieses Salz sehr porös aufbläht und so der Salpetersäurelösung eine große Oberfläche darbietet. Das Verf. wird zweckmäßig nach dem Prinzip des Gegenstroms ausgeübt, event. unter Zuführung von Luft und auch unter Arbeiten im luftverdünnten Raum. Als vorteilhafte Arbeitsbedingungen haben sich z. B. bei einer Konzentrierung der 63%igen Salpetersäure die Gewichtsverhältnisse erwiesen, daß man auf 1 kg Salpetersäure etwa $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ kg Calciumnitrat nimmt.

Kl. 12i. Nr. 190 450 vom 30/9. 1906. [19/10. 1907].

Gebrüder Seyboth, München, *Verfahren zur Herstellung von Phosphormetallen*. Das bekannte Verf. zur Herst. von Phosphormetallen durch Einwirkenlassen von Phosphor auf Metalloxyde in Ggw. eines organischen Klebstoffes wird nun in der Weise ausgeführt, daß man ein trockenes Metalloxyd mit *armorphem Phosphor*, *Dextrin*, *Salmiak* und *Kolophonium* zusammenreibt, worauf man aus dem erhaltenen Gemisch Blöcke preßt, wobei die Rk. schon in der Kälte von statten geht.

Kl. 12i. Nr. 190 626 vom 24/2. 1906. [26/10. 1907].

Fritz Ratig, Neu-Staßfurt, *Verfahren zur Darstellung von Chloraten durch Elektrolyse angesäuertes Alkali- oder Erdalkalichloridlösungen*. Es ist bekannt, daß bei der elektrolytischen *Chloraterzeugung* die sog. Wasserzersetzungsverluste (Stromverluste) durch das Arbeiten mit sauren Elektrolyten vermindert werden; das neue Verf. beruht nun auf der Beobachtung, daß ein Zusatz von *Bromwasserstoffsäure* zum Elektrolyten diese Verluste sehr stark herabsetzt. Die Bromwasserstoffsäure kann natürlich auch erst im Elektrolyten erzeugt werden, ferner kann auch, um die Verluste durch wieder entstehende Reduktion des gebildeten Chlorats herabzusetzen, dem Elektrolyten gleichzeitig ein diese Reduktion verhinderndes Mittel zugesetzt werden. Die günstige Wrkg. der Bromwasserstoffsäure beruht darauf, daß die wachsende Hypochloritkonzentration im Elektrolyten (bei der Elektrolyse bildet

sich das meiste Chlorat über Hypochlorit) stets von einem Anwachsen des „Wassersetzungsverlustes“ begleitet ist, und daß die *Hypochloritkonzentration* beim Ansäuern mit Bromwasserstoffsäure etwa zehnmal tiefer liegt als bei Salzsäureausäuerung des Elektrolyten, was dadurch begründet ist, daß die *Umsetzungsgeschwindigkeit von Hypochlorit zu Chlorat* bei Ggw. von Bromwasserstoffsäure sehr viel größer ist als bei Ggw. der anderen Halogenwasserstoffsäure.

Kl. 57b. Nr. 187289 vom 21/12. 1905. [20/7. 1907].

Arthur Traube, Charlottenburg, *Verfahren zur Umwandlung von Silberbildern in reine Farbstoffbilder unter Anlagerung von organischen Farbstoffen an die das Bild bildenden Metallverbindungen*. Aus Pat. 161406 (vergl. C. 1905. II. 870) ist bereits das bloße Anfärben von Silberbildern nach Umwandlung des Silbers in den photographischen Bildern in andere Metallverb. bekannt; dieses Verf. wird nun benutzt, um *Silberbilder in reine Farbstoffbilder* umzuwandeln. Zu dem Zweck wird das gewöhnliche Silberbild in bekannter Weise in ein solches aus *Jodsilber* verwandelt, da dieses sich absolut echt mit *basischen Farbstoffen* (z. B. *Chinolinrot*) anfärbt, so daß nach Entfernung des überschüssigen Farbstoffes ein weiteres Auswaschen desselben absolut ausgeschlossen ist. Das so erhaltene Jodsilberbild, welches in Anbetracht der Transparenz selbst der tiefsten Schatten für Projektionszwecke ausgezeichnet verwendbar ist, muß nun für die Zwecke der *Mehrfarbenphotographie*, welche völlig durchsichtige Teilbilder verlangt, einem Fixierprozeß (*Natriumthiosulfat*) unterworfen werden, der die Silberverb. aus dem Bilde entfernt. — Man erhält dann ein unl. Farbstoffbild. Das Wesentliche des neuen Verf. besteht also darin, daß die Metallverb. des photographierten Bildes nach dem Anfärben durch Filtriermittel beseitigt werden, nachdem die Metallverb. vor dem Anfärben in zur Beseitigung durch solche Mittel geeignete Verb. übergeführt sind.

Kl. 57b. Nr. 188164 vom 16/5. 1906. [29/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 187289 vom 21/12. 1905; vgl. vorstehend.)

Arthur Traube, Charlottenburg, *Verfahren zur Umwandlung von Silberbildern in reine Farbstoffbilder unter Anlagerung von organischen Farbstoffen an die das Bild bildenden Metallverbindungen*. Es wurde gefunden, daß sich bei dem Verf. des Hauptpat. nicht nur basische, sondern Farbstoffe beliebiger Art zur Anfärbung des Silberbildes verwenden lassen, wenn man dem Fixiermittel (Natriumthiosulfatlg.) solche Stoffe zusetzt, welche mit dem zur Anfärbung benutzten Farbstoff unl. gefärbte Salze oder Lacke geben. So setzt man bei Verwendung basischer Farbstoffe dem Fixierbade Gerbstoffe, bei Anwendung saurer Farbstoffe Metallsalzzg. zu. Andere Farbstoffe bilden unl. oder wl. jodwasserstoffsäure Salze, so daß ein Zusatz von Jodkalium zur Fixierlg. ein Farbstoffbild zurückläßt. In allen Fällen handelt es sich darum, dem Fixierbade (Lösungsmittel für Jodsilber oder andere Silberverb.) solche Stoffe zuzusetzen, welche mit dem zum Anfärben benutzten Farbstoff unl. gefärbte Verb. ergeben.

Kl. 78a. Nr. 190422 vom 23/11. 1906. [5/11. 1907.]

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

Julius Benk, Nikolassee, Kr. Teltow, *Präparate für photographische Belichtung*. *Blitzlichtpulver* geben plötzlich ein grelles Licht, und die im Dunkeln vergrößerte menschliche Pupille kann dem plötzlichen Übergang aus dem Dunkel in die Helle nicht folgen, um normal festgehalten zu werden; infolgedessen zeigen die Personen bei Personenaufnahmen mittels Blitzlichts ein starres Aussehen. Man benutzt daher zur Vermeidung dieses Übelstandes das Verf. des Hauptpat., um *photographische*



Beleuchtungspräparate herzustellen, welche aus zwei oder mehreren in loser oder brikettierter Form nebeneinander gelagerten Leuchtsätzen von verschiedenem, sich steigendem Lichteft be stehen. So werden z. B. in langgestreckter Form nebeneinander gepackt 1. ein Pulver aus 30% Permanganat, 10% Zink, 10% Magnesium und 50% Eisen, 2. ein Pulver aus 30% Salpeter, 30% Eisen, 20% Magnesium u. 20% Aluminium, 3. ein Pulver aus 33 $\frac{1}{3}$ % Bariumsperoxyd, 33 $\frac{1}{3}$ % Magnesium u. 33 $\frac{1}{3}$ % Aluminium; wird nun die erste Mischung entzündet, so pflanzt sich die Verbrennung zuerst langsam, dann schneller werdend fort, anfangs ein mildes, schließlich aber ein grell weißes Licht verbreitend, so daß die Pupille dieser Lichtsteigerung folgen kann u. „starre“ Aufnahmen verwieden werden.

Bibliographie.

- Cross, C. F., and Bevan, E. J., *Textbook of Paper-Making*. 3. edition, in part re-written, with collaboration of J. F. BRIGGS. London 1907. 8. 422 pg. with figures. cloth. Mark 13.
- Fuhrmann, F., *Vorlesungen über Bakterienenzyme*. Jena 1907. gr. 8. VII und 136 SS. mit 14 Figuren. Mark 8,50.
- Jahrbuch, *Technisch-chemisches*, 1905. *Berichte über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie*. Herausgegeben von R. Biedermann. Jahrbuch 28. Braunschweig 1907. 8. XII u. 650 SS. mit 43 Figuren. Leinenband. Mark 20.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG u. H. KOPP, herausgegeben von W. Kerp und J. Troeger. Für 1901. Heft 1. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 1—240. Mark 12.
- Lehmann, K. B., u. Neumann, R. O., *Atlas und Grundriß der Bakteriologie und Lehrbuch der speziellen bakteriologischen Diagnostik*. 4., umgearbeitete und vermehrte Auflage. 2 Teile. München 1907. 8. XCII und 744 pg. mit 79 Farbdrucktafeln. Leinenband. Mark 18.
- Müller-Pouillet, *Lehrbuch der Physik und Meteorologie*. 10., ungearbeitete und vermehrte Auflage, herausgegeben von L. PFAUNDLER, unter Mitwirkung von O. LUMMER, K. DRUCKER, J. HANN u. a. (4 Bände.) Band III: Wärmelehre, chemische Physik, Thermodynamik und Meteorologie von L. Pfaundler, K. Drucker, A. Wassmuth u. J. Hann. Braunschweig 1907. gr. 8. XIV und 923 SS. mit 1 kolorierten Karte und 499 Figuren. Mark 16.
- Ruer, B., *Metallographie in elementarer Darstellung*. Hamburg 1907. gr. 8. XII und 312 SS. mit 5 Tafeln und 127 Figuren. Mark 10.
- Settimi, L., *Caoutchouc e Guttaperca*. Milano 1907. 12. 253 pg. c. figure. Mark 2,50.
- Spitta, E. J., *Microscopy. Construction, Theorie und Use of the Microscope*. London 1907. 8. 20 and 468 pg. with 17 plates and 215 illustrations. cloth. Mark 12,80.
- Stange, A., *Die Zeitalter der Chemie in Wort und Bild*. Leipzig 1907. gr. 8. XIII u. 528 SS. mit vielen Bildnissen u. Figuren. Mark 16.
- Stollwerck, O., *Der Kakao u. die Schokoladenindustrie*. Jena 1907. gr. 8. 102 SS. Mark 3.