

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

80. JAHRGANG (5. FOLGE. 13. JAHRGANG) 1909. I.

ERSTES QUARTAL. JANUAR BIS MÄRZ.
SEITE 1—1132.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1909.

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band I.

Nr. 1.

6. Januar.

Apparate.

Alfred Stock, *Die Quecksilberwanne, ein zu wenig bekanntes, nützliches Hilfsmittel bei gasanalytischen Arbeiten.* Die in französischen Laboratorien sehr verbreitete, durch BERTHELOT eingeführte Quecksilberwanne macht fast alle gasanalytischen Apparate entbehrlich. Sie besteht aus einem ausgehöhlten, rechtwinkligen Steinblock (Kalkstein oder, besser, poliertem Marmor) von 40×55 cm Grundfläche und 35 cm Höhe und ruht auf einem kräftigen, verschiebbaren Holztisch, der eine breite Rinne zum Sammeln verspritzten Quecksilbers enthält. Zum Schutz ist das Gefäß mit einem verschließbaren Deckel versehen. Für die Füllung sind etwa $12\ 1 = 180$ kg Quecksilber (ca. 1000 Mark) erforderlich; Gewicht mit Tisch ca. 7 bis 8 Zentner; Preis der Wanne aus Kalkstein ca. 100 Mark (Marmor 50—100% teurer). — Das Innere der Wanne ist mit einer Anzahl verschieden gestalteter und verschieden tiefer Höhlungen versehen, welche bei Ersparnis an Quecksilber eine mannigfaltige Verwendung gestatten (im Original durch Abbildungen und Schnitte erläutert). Am oberen Rand einer Längsseite ist eine Glasscheibe eingekittet; sie dient zum Ablesen; unmittelbar hinter ihr befindet sich eine besonders tiefe Ausbuchtung. Man füllt die Wanne so weit mit Hg, daß es an den seichten Stellen 2—3 cm hoch steht.

Vf. beschreibt eingehend die verschiedenen, beim Arbeiten mit der Quecksilberwanne vorkommenden Operationen. Es sind nur sorgfältig gereinigte, nicht zu schwachwandige Gefäße zu benutzen; die Verwendung von A. u. Ä. zum Trocknen ist zu verwerfen, weil die Wandungen dabei leicht mit einer geringen, störenden Fetthaut überzogen werden. Zur längeren Aufbewahrung von Gasvorräten empfiehlt Vf. Flaschen mit Quecksilberverschluß (Fig. im Original), deren Fällung, wie überhaupt das Umfüllen von Gasen (auch von über W. aufgefangenen) genau beschrieben wird. Bei Operationen, welche das Hg angreifende Reagenzien erfordern, muß das Gas in eine Gasbürette oder einen anderen gasanalytischen App. übergeführt werden, wozu man sich des umgekehrten Hebers oder einer Hahnglocke (Fig. im Original) bedient. — Vor dem Ablesen taucht man das Meßrohr 1—2 Min. unter das Hg; die große Metallmasse überträgt ihre stets einheitliche Wärme schnell; andererseits bewirkt die Handwärme eine rasche Steigerung der Temp., weshalb selbst bei dicht aufeinanderfolgenden Beobachtungen die Temp. jedesmal abzulesen ist. — Da man meist den Feuchtigkeitsgehalt des Gases nicht kennt, empfiehlt es sich, dieses mit Wasserdampf zu sättigen, zu welchem Zweck man das Gas vor dem Überführen ins Meßrohr einige Minuten in einem Rohr beläßt, dessen Wände mit W. benetzt sind.

Das Trocknen eines Gases erreicht man durch Überführen in ein mit H_2SO_4 benetztes Gefäß oder durch mindestens $\frac{1}{2}$ -stdg. Einw. eines Stückchens KOH. — Für die durch die störende Wrkg. der Capillarität erforderlich werdende Korrektur gibt Vf. ein empirisches und ein rechnerisches Ermittlungsverf. an. — Die analytische Unters. der Gase erfolgt in üblicher Weise durch aufeinander-

folgende Anwendung fl. oder fester (auch gasförmiger) Reagenzien; man führt die fl. Absorptionsmittel am zweckmäßigsten ein mittels Pipette mit umgebogenem Rohrende (Fig. im Original). Vor dem Ablesen empfiehlt es sich, das Reagens zu entfernen und durch W. zu ersetzen, eine häufig anzuwendende Operation (auch beim Einführen eines neuen Absorptionsmittels), die Vf. eingehend erläutert (Fig. im Original). Nach dieser Methode arbeitet man auch, um ein Gas zu trocknen, indem man das W. durch H_2SO_4 oder festes KOH ersetzt. — Gleichfalls mit Hilfe einer Figur beschreibt Vf. die Darst. völlig luftfreien Wassers, das häufig gebraucht und in einer Gasvorratsflasche aufbewahrt wird. Verwendet man nur luftfreie Lsgg., so erzielt man beim Arbeiten mit der Quecksilberwanne genauere Resultate, als mit anderen gasanalytischen Methoden. — Feste Reagenzien müssen zuvor geschmolzen werden. — Für das Erhitzen von Gasen verwendet man Rohre, die in einem stumpfen Winkel gebogen sind. — Mehrere Figuren zeigen Anordnungen für das Durchfunken der Gase zwecks Zers., spektroskopischer Unters. oder Einleitung der Explosion. — Zum Schluß spricht Vf. über das Reinhalten des Quecksilbers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3834—49. 21/11. [13/10.] 1908. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

A. Leroux, *Friedrichs Kryptol- und Platinreagensrohröfen für Kleinversuche und kleinere Schmelzarbeiten verschiedener Art*. Der Vf. beschreibt zwei elektrisch geheizte Widerstandsöfen (Tiegelöfen) von FRIEDRICH, auf welche schon früher (Metallurgie 4. 1; C. 1908. I. 1658) hingewiesen wurde. Ausführlichere Angaben sind im Original nachzusehen. Beide, sehr kompensiöse Öfen sind nach Zwischenschaltung entsprechender Widerstände direkt an die Starkstromleitung (110, bezw. 220 Volt) anzuschließen. — Mit dem durch *Kryptol* geheizten Ofen erreicht man rasch Temp. über $1300-1600^\circ$ unter Vermeidung von Oxydation. Der Platinreagensrohröfen (Heizung mit Platindraht) ist zu verwenden, wenn längere Zeit konstante Temp. (bis 1300°) einzuhalten oder Substanzen gleichmäßig und allmählich zu erhitzen sind. Sie sind gesetzlich geschützt und von den vereinigten chem.-metallurg. u. metallograph. Laboratorien Berlin, Adlerstr. 7, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 32. 1137—38. 21/11. 1908.) BLOCH.

Ph. Schneiderhöhn, *Über Bodenventile*. Beschreibung neuer Ventile, welche für die Anbringung am Boden von Gefäßen, Bottichen etc. in allen Metallen und anderen Materialien hergestellt werden. Näheres siehe Original. (Chem.-Ztg. 32. 1128—29. 18/11. 1908. Wiesbaden.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Keller, *Die Wirkung des Äthers auf die Materie als Ursache der allgemeinen Anziehung*. Vf. gibt den Entwurf einer Schwerkraftstheorie unter der Annahme, daß durch die unablässigen Bewegungen der Atome und besonders der Uratome (atomule) auf den Ä. Strahlungsdrucke ausgeübt werden. Diese Drucke sind unveränderlich und bewahren ihre Energie, so daß die Materie selbst Ursache und Gegenstand der allgemeinen Anziehung ist, der Ä. aber das wirkende Medium. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 853—56. [9/11. 1908.*]) LÖB.

G. Cook, *Über geschmolzene, krystallwasserhaltige Salze als Lösungsmittel für die Gefrierpunktmethode*. MORGAN u. BENSON (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 261; C. 1907. II. 1471) glaubten in dem Salze $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ein Lösungsmittel gefunden zu haben, durch das das Mol.-Gew. des W. annähernd dem theoretischen nahe bestimmbar ist.

Vf. fand aber bei Wiederholung der Verss., daß die Autoren anscheinend durch Rechenfehler getäuscht worden sind. Die vom Vf. gefundenen Zahlen schwanken zwischen 144—152, wobei auch Verss. mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ berücksichtigt sind. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 191—92. 17/11. [25/9.] 1908. Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)
MEUSSER.

A. Lottermoser, *Über das Ausfrieren von Hydrosolen.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 60. 462; C. 1908. I. 89.) Mit Bezug auf BOBERTAG, FEIST, FISCHER, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3675; C. 1908. II. 1798) teilt Vf. einige Beobachtungen über anorganische Hydrosole mit. Frisch dargestellte Hydrosole mit bedeutendem Elektrolytgehalt (Kieselsäure, Ferrioxyd) sind nach dem Ausfrieren und Wiederauftauen nicht ausgeflockt u. haben auch keine Zustandsänderung erfahren. Unterwirft man dagegen die Hydrosole der Dialyse, so tritt von einem bestimmten Reinheitsgrade an durch Ausfrieren Gelatinierung ein, die mit abnehmendem Elektrolytgehalte schließlich vollständig wird. Hierbei nimmt auch die spezifische Leitfähigkeit ab, aber nicht konstant; sie erfährt bei sehr elektrolytarmlen Hydrosolen, über Null, eine Zunahme nach dem Ausfrieren. Bei dem GRAHAM'schen Eisenoxydhydrosol tritt diese Zunahme nach der Gelbildung sofort ein und wächst mit fortschreitender Reinigung durch Dialyse. Aus diesem Grunde geben Lsgg. von Al-Acetat und Natronwasserglas nach dem Ausfrieren keine Ausfällung, da der große Elektrolytgehalt die Ausflockung der Kolloide verhindert. Indessen dürfte Elektrolytschutzwirkung nicht vorliegen.

Ausschlaggebend für das Ausfallen der Kolloide ist nicht die Größe der Temperaturerniedrigung, sondern das vollkommene Erstarren der Lsg. zu einer krystallinischen Eismasse, da die Erscheinung durch Entziehung des Lösungsmittels hervorgerufen wird. Das zwischen Fließpapier getrocknete *Gel der Kieselsäure* erscheint trocken, läßt man es aber längere Zeit in einer Kältemischung, so erhält man beim Auftauen W. und ein Magma von schimmernden Blättchen. Da nach VAN BEMMELEN die letzten Reste Wasser in den Gallerten sehr fest gehalten werden, so dürfte der zum mechanischen Auspressen desselben erforderliche große Druck durch die krystallinisch erstarrende Lsg. bewirkt werden; daher die Blättchenform der ausgeschiedenen Kolloidteilchen. Vielleicht läßt sich dieses Verhalten der Gallerten für die analytische Chemie nutzbar machen, da hier zur Kornvergrößerung amorpher Ndd. bisher nur Temperaturerhöhung angewendet wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3976—79. 21/11. [10/11.] 1908. Dresden. Lab. f. Elektrochem. u. Phys. Chem. d. Kgl. Techn. Hochsch.)
JOST.

Heinrich Rausch von Traubenberg, *Über einige Phänomene bei Gasen, welche Funken und Lichtbögen ausgesetzt wurden.* (Vorläufige Mitteilung.) Der Vf. resumiert: Es wurden Leuchtgas, Acetylen, Wasserstoff, carburierter Wasserstoff, Luft, Kohlensäure und Sauerstoff kurze Zeit Entladungsfunken unter Verwendung verschiedener Elektroden ausgesetzt und die Leitfähigkeit dabei und hernach gemessen. Die große, beim Ausarbeiten des Funkens oder Bogens vorhandene Leitfähigkeit blieb bei Leuchtgas u. Acetylen ganz oder teilweise stundenlang erhalten, während sie bei den anderen Gasen in bekannter Weise bald wieder verschwand. Die Leitfähigkeit war im hohen Maße vom Elektrodenmaterial und von der Entladungsform abhängig. Sie wuchs unter Umständen noch stark an und war vom angelegten Potential sehr abhängig. Strich das aktivierte Gas vor der Unters. durch Watte oder starke elektrische Felder, so wurde die Leitfähigkeit mitunter vernichtet. Die leitenden Gase enthielten einen feinen Staub, der Fäden bildete, bei deren Zerstörung das Leitvermögen zurückging. Die Leitfähigkeit war meist unipolar. Der Elektrizitätstransport wird vielleicht durch schwer bewegliche Ionen,

durch Staubteilchen und durch Brücken aus solchen Teilchen bewerkstelligt. Im letzteren Fall tritt keine Unipolarität mehr auf. Vielleicht bilden sich bei der extrem hohen Temp. im Gase instabile chemische Verb., die unter Ionenabgabe zerfallen. (Physikal. Ztschr. 9. 713—26. 25/10. [21/9.] 1908. Leipzig. Theoret.-phys. Inst.)
W. A. ROTH-Greifswald.

A. Eucken, Über den Einfluß der Ionenreaktionsgeschwindigkeit auf die Gestalt der Stromspannungskurven. Die Berechnung der Stromspannungskurven (Abhängigkeit der Stromstärke u Spannung voneinander) darf als eine der wichtigsten Aufgaben der theoretischen Elektrochemie angesehen werden. Vf. will die Rechnung für den Fall durchführen, daß die Rk. dem elektrischen Vorgang vorangeht, und hat dafür die Dissoziation von AgCy_2 in Ag' und $2\text{Cy}'$ gewählt. Von besonderem Interesse war es bei der Berechnung der allgemeinen Stromspannungskurve, den Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit zu ermitteln, um womöglich aus experimentell gefundenen Kurven die absolute Geschwindigkeit einer Ionenrk. zu berechnen. Vorausgesetzt wird: die Polarisation erfolgt allein durch die Ag-Ionen, die Anode ist unpolarisierbar, die Abgabe der elektrischen Ladung der Ionen an der Elektrode erfolgt unendlich rasch, der Potentialabfall im Trog ist verschwindend klein, wenn ein gleichioniges Salz im Überschuß hinzugefügt ist, die Konzentration der Ag-Ionen ist im Vergleich zu den AgCy_2 -Ionen sehr klein, die Depolarisation durch undissoziierte KAgCy_2 -Moleküle, also die Rk. $[\text{KAgCy}_2] \rightarrow \text{K}' + [\text{AgCy}_2]'$ soll nicht berücksichtigt werden.

Die Berechnung der Stromspannungskurve bei Depolarisation durch $[\text{AgCy}_2]$ zeigt, daß bei geringem Überschuß von KCy und geringer Spannung als Gestalt der Stromspannungskurve eine Exponentialfunktion mit positiven Exponenten zu erwarten ist, bei wachsender Spannung aber eine mit negativen Exponenten. Die Annahme, daß die Form der Kurven schon als ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit gelten könne, ist somit hinfällig. Vielmehr ist der die Gestalt der Kurven entscheidend beeinflussende Faktor das bei der Rk. entstehende Nebenprodukt, das nicht durch die Elektrolyse abgeschieden wird, sondern in die Lsg. diffundiert. Eine endliche Reaktionsgeschwindigkeit macht sich in erster Linie im Grenzgebiet geltend: Je kleiner die Reaktionsgeschwindigkeit, desto geringer ist die Intensität des Grenzstromes. Die Berechnung der Stromspannungskurve wurde durch Vers. mit KAgCy_2 bestätigt. Die absolute Geschwindigkeit der Dissoziation eines Komplexions konnte bisher noch nicht quantitativ ermittelt werden; für die Dissoziationsgeschwindigkeit des $[\text{AgCy}_2]'$ -Ions wurde eine untere Grenze berechnet ($k = 7,5 \cdot 10^{20}$). Bei den verschiedenen Anionen des Kaliumkupfercyanids wurden qualitativ die Erscheinungen einer Dissoziationsgeschwindigkeit festgestellt. Aus früheren Beobachtungen wurden provisorisch die Dissoziationsgeschwindigkeiten einiger organischer SS. berechnet. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 562—80. 10/11. [Juli.] 1908. Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.)
LEIMBACH.

A. P. Laurie, Die elektromotorische Kraft von Jodkonzentrationsketten in Wasser und Alkohol. In einer Zelle, die aus einem Pt-Draht in einer Lsg. von viel Jod in Jodkaliumlg. einerseits u. einer Lsg. von wenig Jod in derselben KJ-Lsg. und einem Pt-Draht andererseits, besteht, läßt sich eine elektromotorische Kraft zwischen den Pt-Drähten erhalten, mit der starken Jodlg. als positivem, der schwachen als negativem Pol. Die Rkk. in der Zelle rühren von der Übertragung des Jods aus der starken in die schwache Lsg. her, was die B. von 1 Mol. Kaliumjodid in der starken Lsg. und die Zers. von 1 Mol. Kaliumjodid in der verd. Lsg. involviert. Die E.K. der Zelle wird in erster Linie durch die verschiedenen osmotischen Drucke des Jods an den beiden Polen der Zelle bedingt, da sich aber auch KJ,

bildet in Abhängigkeit vom Massenwirkungsgesetz $\frac{K \cdot J \cdot J_2}{K \cdot J_3} = C$, so muß auch trotz ursprünglich gleicher Konzentration der KJ-Lsg. auf beiden Seiten der osmotische Druck der Jodionen an beiden Polen der Zelle in Rechnung gezogen werden. Es ist dann: $E = 0,0291 \left(\log \frac{P}{p'} - \log \frac{P''}{p'''} \right)$.

Die Versuchsergebnisse stimmen mit den berechneten Werten sehr gut überein, wo die Jodkaliummenge weit im Überschuß ist, bei den anderen Lsgg. aber nur annähernd. Temperaturerhöhung auf 75° liefert keine Anzeichen für eine erhebliche Änderung der $\frac{K \cdot J \cdot J_2}{K \cdot J_3}$ -Verteilung. — Des weiteren wurde die E.K. von Jodkonzentrationszellen in absol. A. untersucht und gefunden, daß die NERNSTsche osmotische Gleichung der E.K. auch für alkoh. Lsgg. von Jod u. Jodkalium gilt, und die erhaltene E.K. auf die B. von KJ_3 in solchen Lsgg. hindeutet. Aus Verss. mit wss. A. bei 0° u. 25° ist zu schließen, daß die E.K. der absol. Temp. proportional ist, daß die Dissoziation von Jodkalium in Gemischen von A. und W. bei 25° größer ist als bei 0°, was in Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsmessungen steht, und daß Gemische von A. und W. bei 0° ein geringeres Dissoziationsvermögen für Jodkalium besitzen als sowohl reines W. wie reiner A. Setzt man eine Lsg. von Jod u. Jodkalium in W. gegen eine gleich starke in A., so erhält man eine erhebliche E.K. mit der wss. Lsg. als positivem Pol. Jod wandert von der wss. zur alkoh. Lsg., Jodkalium umgekehrt. Die Hauptquelle für die Stromenergie, die von den Jodkonzentrationen unabhängig ist, wird wohl in den verschiedenen Lösungsdrucken von Jod in W., bzw. A. zu sehen sein.

Eine Fehlerquelle bei der Best. der E.K. in absol. alkoh. Zellen ist in der Ggw. und Absorption von W. zu suchen. Der Fehler ist gering, wenn die Absorption auf beiden Seiten gleich ist, kann aber schon den Betrag 0,002 Volt für einen Überschuß von 1% W. auf der einen Seite erreichen. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 615—28. 10/11. [4/5.] 1908. Edinburgh. HERIOT-WATT College.) LEIMBACH.

Léon und Eugène Bloch, *Ionisation durch Phosphor und Phosphoreszenz*. Beim Überleiten von Luft über P wird jene nicht nur ionisiert (Ann. Chim. et Phys. [8] 4. 25; C. 1905. I. 491), sondern es tritt auch Phosphoreszenz und Ozon auf, wenn der Luftstrom genügend beschleunigt wird. Die Phosphoreszenz trennt sich nach und nach vom P. Phosphoreszenz, Ionisation und Ozon treten in derselben Region auf. Es scheint demnach, daß O_3 und Phosphoreszenz nicht durch direkte Oxydation des festen P entstehen, sondern durch die einer Emanation des P, die vom Luftstrom fortgeführt wird. Diese Emanation scheint das Anhydrid der phosphorigen S. zu sein, das sich in lebhafter Verbrennung in das Anhydrid der Phosphorsäure umwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 842—44. [9/11.* 1908.]) LÖB.

Harry C. Jones und C. A. Jacobson, *Die Leitfähigkeit und Ionisation von Elektrolyten in wässrigen Lösungen, abhängig von Temperatur, Verdünnung und Hydrolyse*. Untersucht wurden 28 anorganische Salze und 6 organische Säuren: Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Lithiumnitrat, Lithiumsulfat, Natriumnitrat, Dinatriumphosphat, Kaliumsulfocyanat, Kaliumchromat, Kaliumdichromat, Calciumnitrat, Strontiumchlorid, Strontiumnitrat, Strontiumformiat, Bariumbromid, Bariumnitrat, Bariumformiat, Bariumacetat, Magnesiumsulfat, Cupribromid, Chromchlorid, Chromnitrat, Ferrichlorid, Ferrinitrat, Nickelsulfat, Nickelacetat, Kobaltsulfat, Kobaltacetat, Bleinitrat, Trichloressigsäure, Traubensäure, Pikrinsäure, Propionsäure, o-Nitrobenzoe-

säure, *m*-Nitrobenzoesäure. Nebenstehende Kurventafeln (Fig. 1—3) geben die

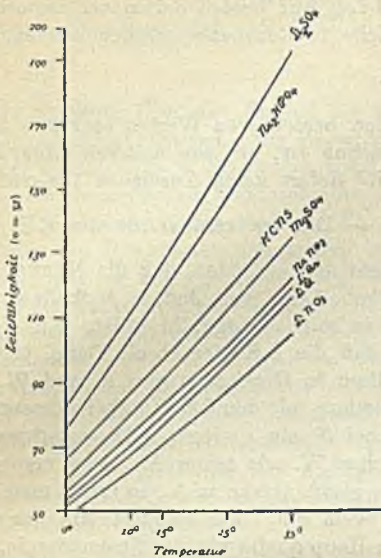


Fig. 1.

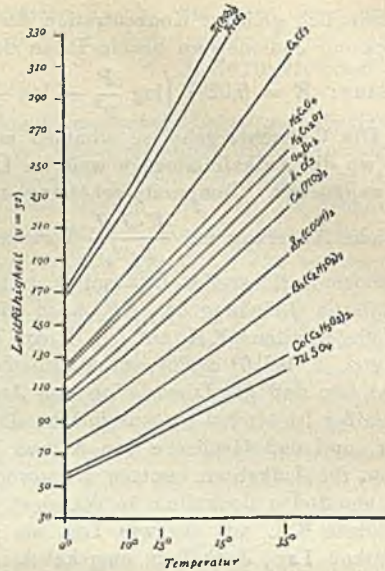


Fig. 2.

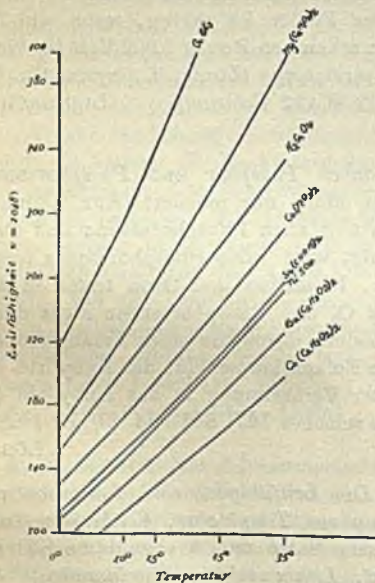


Fig. 3.

Leitfähigkeitswerte bei den Temp. zwischen 0 und 35° und einer Verdünnung $v = 32$ wieder. Im übrigen muß aber für die Einzelheiten der experimentellen Unters. auf die zahlreichen Tabellen des Originals verwiesen werden, aus denen sich die Änderung der Leitfähigkeit u. der prozentualen Dissoziation bei Änderung der Konzentration ($v = 2, 8, 16, 32, 128, 512, 1024, 2048$) und Temp. (meist 0, 15, 25 und 35°) leicht ersehen läßt.

Folgende Punkte sind durch die vorliegende Arbeit bestätigt oder neu aufgefunden worden: Die molekulare Leitfähigkeit von Elektrolyten in wss. Lsg. wächst als eine parabolische Funktion der Temp. von 0 bis 35°. Die Leitfähigkeit wächst mit wachsender Verdünnung. Mit wachsender Verdünnung wächst die Dissoziation bis zu einem Maximum, wo sie vollständig ist. Hydrolyse ist eine gefährliche Irrtumsquelle, wenn man den wahren Wert für μ_{∞} und daraus die wahre Dissoziation erhalten will. Sieht man von der Wrkg. der Hydrolyse ab,

so nimmt die Dissoziation mit steigender Temp. ab. Die Leitfähigkeit des W. ist eine lineare Funktion der Temp. Salze, welche in Lsg. stark hydratisiert sind, zeigen ein stärkeres Anwachsen der Leitfähigkeit mit steigender Temp., als die

schwach hydratisierten Salze. Die Temperaturkoeffizienten, ausgedrückt in Leitfähigkeitseinheiten, wachsen mit steigender Temp. Diejenigen organischer SS. bilden Ausnahmen. Die Temperaturkoeffizienten, in Prozenten ausgedrückt, werden kleiner mit steigender Temp. Die Temperaturkoeffizienten von Verb. mit ähnlichen Eigenschaften variieren in ähnlicher Weise wie Temperaturänderung. (Amer. Chem. Journ. 40. 355—410. Okt. [Mai] 1908. JOHNS HOPKINS Univ. Physikal.-chem. Lab.) LEIMBACH.

A. Dufour, *Normale und anormale Veränderungen einiger Emissionsspektrallinien von Molekülen verschiedener Körper im gasförmigen Zustande unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes.* Ausführliche Darlegung der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 757; 146. 118—229; C. 1908. I. 3. 926. 1024) kurz veröffentlichten Resultate. Die Arbeit enthält außer einer historischen Einleitung die Angaben über die optische Technik, die Messungen und Fehlergrenzen, die Lichtquellen, sowie an Hand photographischer Spektralbilder die Diskussion der Spektren von CaF_2 , CaCl_2 , SrF_2 , SrCl_2 , BaF_2 , BaCl_2 u. SiF_4 , sowie von H_2 , hauptsächlich in bezug auf das Zeemanphänomen. — (Le Radium 5. 291—306. Oktober. [2/8.] 1908. Physik. Lab. d. höheren Normalschule. Paris.) LÖB.

Burritt S. Lacy, *Einige Versuche über das Leuchten der Bunsenflamme.* Gegen die Deutung, welche HABER u. RICHARDT (Ztschr. f. anorg. Ch. 38. 5; C. 1904. I. 342) den Vorgängen im Innenkegel einer mit starkem Primärluftzusatz brennenden Bunsenflamme gegeben haben, wendet sich EMIL BAUR (5. Bd. von BREDIGS Handbuch der angewandten physikalischen Chemie, Kurzer Abriß der Spektroskopie u. Colorimetrie, Leipzig 1907), in dem er zwar die Ansicht teilt, daß ein Temperaturunterschied für das starke Leuchten des Innenkegels der Bunsenflamme nicht verantwortlich zu machen ist, aber betont, daß der Unterschied in der Zus. der Gase in der Explosionszone und der folgenden Zwischenzone die Verschiedenheit des Leuchtens bei gleicher Temp. erklären könnte. Vf. hat nun zeigen können, daß das Methan, entgegen BAUR, das grünliche Leuchten der inneren Explosionszone nicht verursacht, wenn es lediglich auf hohe Temp. erhitzt wird, sondern daß es notwendigerweise verbrennen muß, um Leuchtkraft zu haben.

Im Zusammenhang mit diesen Verss. hat Vf. das Zwischengas der gespaltenen Bunsenflamme auf seinen Methangehalt geprüft und 0,4% Methan dicht über der Spitze des Innenkegels, erheblich oberhalb aber nur Hundertstelprozent gefunden. Die Gleichgewichtskonstante für die vier Gase Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff, Wasserdampf über dem Innenkegel der Bunsenflamme $K = \frac{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}}{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2}$ fand Vf. zu 3,6 bei Gasabnahme dicht über der Spitze des grünen Innenkegels, und zu 3,4 bei der Gasabnahme in höheren, kälteren Gebieten. Beide Werte, ebenso wie der von HABER u. RICHARDT (l. c.) gefundene 3,7 liegen innerhalb der Fehlergrenze. Wurde gleichzeitig dicht über dem Innenkegel mittels des gekühlten Pt-Röhrchens und in dem 300° kälteren Gebiete mit einer Porzellanröhre Gas abgenommen, so betrug die Konstante nur noch 2,9—3,0. Offenbar handelte es sich um eine katalytische Beeinflussung des Gleichgewichtes durch das Pt-Rohr, obwohl dieses an keiner Stelle glühte. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 633—40. 10/11. [8/8.] 1908. Karlsruhe i. B. Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie d. techn. Hochsch.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

B. F. Weinland und Ferdinand Reischle, *Über ein Jodoxyfluoridhydrat, über fluorierte Jodate und über fluorierte Jodverbindungen.* WEINLAND, LAUENSTEIN u.

KÖPPEN (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 30 u. 22. 256; C. 99. I. 816 u. 1900. I. 91) hatten gefunden, daß in den Alkalijodaten ein O durch zwei F ersetzbar sei. Es gelang aber nicht, die freie S. zu isolieren. Durch alkoh. HF oder besser durch eine Lsg. von HF in Eg. gelang es, eine fluorierte Jodsäure darzustellen von der Zus. $\text{JOF}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, die beim Eindunsten einer Lsg. von HJO_3 in Eg.-HF in farblosen, an der Luft rauchenden, kleinen Krystallen zurückbleibt. Um etwas über die Konstitution dieser SS. zu erfahren, versuchten die Vff. höher fluorierte Salze als die bisher dargestellten Metalldifluorjodate darzustellen. Es mußten dazu organische Basen verwendet werden. Aus Lsgg. von Pyridin (Py) und HJO_3 entstand so eine fluorreichere Py-Verbb. $\text{JF}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ aus 1 Mol. Jodsäure auf ein oder mehrere Molen Py in alkoh. HF-Lsg. Durch W. entsteht daraus $\text{JF}_2\text{O}(\text{OH}) \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Eine andere Verb. mit dem Verhältnis $\text{J:F:Py} = 2:5:1$ entsteht aus dem Gemisch von Eg.-Fluorwasserstoff und Jodsäure im Verhältnis 1:2. Es ist ein fluoriertes Pyridinbijodat. Aus 2 Mol. $\text{HJO}_3 + 1$ Mol. Py in konz., alkoh. HF scheidet sich ein Salz aus, das 7 Atome F im Pyridinbijodat enthält. In den Jodoverbb. (LIEBIGS Ann. 328. 132; C. 1903. II. 990) ließ sich das zweite O nicht durch F ersetzen, aber es entstanden Fluorwasserstoffsalze. Aus einer Lsg. von Jodobenzol u. HJO_3 in Eg.-HF entsteht eine Verb. von Benzoljodofluorid u. Jodoxyfluorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{JOF}_2 \cdot \text{JOF}_3$ in farblosen Nadeln.

Experimenteller Teil. *Jodoxyfluoridhydrat*, $\text{JOF}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. B. aus 10 ccm Eg.-HF + 2 g gepulverter HJO_3 durch Eindunsten über H_2SO_4 und Natronkalk, jedoch nicht bis zur Abscheidung von HJO_3 . Weiße, an feuchter Luft rauchende Krusten. — a) *Pyridintri fluorjodat*, $\text{JF}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. B. aus 1,8 g $\text{HJO}_3 + 0,8$ g Py in alkoh. oder Eg.-HF durch Eindunsten über H_2SO_4 . Farblose, prismatische Nadeln. — b) *Pyridindifluorjodat*, $\text{JF}_2\text{O}(\text{OH}) \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, aus dem vorigen beim Krystallisieren aus W. Farblose Nadeln. — c) *Pyridinpentafluoridjodat*, $\text{JF}_5\text{O}(\text{OH}) \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{JOF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. B. aus a) gel. in Eg.-HF + 1 Mol HJO_3 , farblose, beständige Nadeln. — d) *Pyridinheptafluoridjodat*, $\text{JF}_7(\text{OH}) \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{JOF}_3$. B. aus 3,6 g HJO_3 u. 0,8 g Py in starker, alkoh. HF, farblose Krystallnadeln. — Fluorierte Jodoverbindungen. a) *Benzoljodofluorid-Fluorhydrat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{JOF}_2 \cdot \text{HF}$. B. aus Jodobenzol konz., alkoh. HF, farblose, glänzende, verwitternde Nadeln. — b) *p-Brombenzoljodofluorid-Fluorhydrat*, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{JOF}_2) \cdot \text{HF}$. Weiße Krystallblättchen. — c) *o-Toluoljodofluorid-Fluorhydrat*, $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{JOF}_2) \cdot \text{HF}$, farblose, flache Nadeln. — d) *m-Toluoljodofluorid-Fluorhydrat*, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{JOF}_2) \cdot \text{HF}$, kleine, farblose Krystallblättchen. — e) *p-Toluoljodofluorid-Fluorhydrat*, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{JOF}_2) \cdot \text{HF}$, weiße Nadelchen. — f) *Jodoxyfluorid-Benzoljodofluorid*, $\text{JOF}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{JOF}_2$. B. aus 3 Mol. HJO_3 u. 1 Mol. Jodobenzol in Eg.-HF, weiße Nadeln. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 163—72, 17/11. [3/10.] 1908. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

MEUSSER.

Ph. A. Guye und A. Pintza, *Volumetrische Zusammensetzung des Ammoniakgases und Atomgewicht des Stickstoffs*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 51; C. 1905. II. 439). Vff. haben nach der volumetrischen Methode die D. des durch Zers. von Ammoniakgas gewonnenen Gasgemisches $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ bestimmt und das Gewicht von 1 l dieses Gases bei 0° u. 1 Atm. zu 0,37989 (korr.) ermittelt. Unter Hinzurechnung einer Korrektur s für die beim Mischen von N_2 u. 3H_2 eintretende Ausdehnung von 0,00019 und unter Zugrundelegung der Werte 1,2507 für 1 l N u. 0,08987 für 1 l H ergibt sich das volumetrische Verhältnis von $\text{N}_2 : 3\text{H}_2 = 1 : 3,00172$ u. als At.-Gew. des N, bezogen auf H = 1,0076 u. O = 16 der Wert 14,014, bezw. nach Anbringung einiger Korrekturen die Grenzwerte 14,002 u. 14,022. Aus der volumetrischen Analyse des Ammoniakgases folgt demnach, daß das Atomgewicht des N zwischen 14,00 u. 14,02 liegt. — Vff. verzichten darauf, die

volumetrische Methode, weil sie zu indirekt ist und zu viel Korrekturen erfordert, weiter auszubauen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 925—28. [16/11.*] 1908.)

DÜSTERBEHN.

Louis Paris, *Gewinnung von geschmolzener Tonerde in amorphem Zustande und Nachbildung der blauen Färbung des orientalischen Saphirs*. Während Chromoxyd für die Tonerde ein derart ausgeprägtes Färbevermögen besitzt, daß es sogar in die bereits krystallinisch erstarrte M noch tief eindringt, sind die eine blaue Färbung liefernden Oxyde in der krystallisierten Tonerde unl. u. bleiben auf der geschmolzenen Schicht liegen, ohne sich mit ihr zu mischen oder sie zu färben. Verwendet man aber an Stelle von chemisch reiner Tonerde ein mit einigen Prozenten eines anderen Oxyds, z. B. CaO, verunreinigten Prod., so wird die M. durch Kobalt und gewisse andere Farbstoffe blau gefärbt. In diesem Falle ist aber die Tonerde amorph. Durch Zusatz einer geringen Menge fremder Substanzen zur Tonerde läßt sich demnach geschmolzene, amorphe Tonerde darstellen; D. 3,48, Brechungsindex ca. 1,67, etwas weniger hart als Korund. — Auf analoge Weise gelang die Darst. künstl. *Topase* und *Wassersaphire*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 933—35. [16/11.* 1908].)

DÜSTERBEHN.

R. J. Meyer, *Über das Scandium*. I. Mitteilung. Die Abscheidung des Scandiums aus dem Wolframit von Zinnwald. Vf. beschreibt die Entdeckungsgeschichte des Sc und erwähnt, daß es zu den verbreitetsten Elementen gehört. Namentlich der Wolframit u. der Zinnstein vom sächsischen u. böhmischen Erzgebirge enthalten es in solcher Menge und in solchem Zustande, daß seine Gewinnung lohnend erscheint. Aus der Reihe der Cerit- und Yttererden fällt es in seinen Eigenschaften heraus. Vorversuche. Beim Auslangen der Sodaschmelze des Wolframits zeigte sich, daß das Scandium im wasserunl. Rückstand verblieb, weil die Carbonate durch W. eine hydrolytische Spaltung erleiden. Es war also nur der aus Eisen- und Manganoxyd bestehende Rückstand zu verarbeiten. Als Ausgangsmaterial diente zunächst sehr reiner Wolframit, der gepulvert mit 220 bis 230 g Na₂CO₃ und etwas KNO₃ geschmolzen wurde. Später wurden Oxydrückstände einer metallisches Wo darstellenden Fabrik verarbeitet, die aber nur brauchbar waren, wenn sie von gutem „Stuferz“ stammten. Über A) die Anreicherung durch Oxalsäurefällung und B) die Fällung mit Fluorwasserstoffsäure ist schon berichtet (D. R. P. 202523; C. 1908. II. 1707).

C) Methode mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Vf. beobachtet, daß in neutraler Lsg. sämtliche seltenen Erden auf Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure beim Kochen gefällt werden. In sauren Lsgg. der Yttererden findet auch beim Kochen keine Fällung statt, bei den Ceriterden zeigen sich aber bemerkenswerte Unterschiede. Sc wird in stark saurer Lsg. allmählich beim Kochen vollständig gefällt, und zwar frei von Verunreinigungen in Form von ScF₃. 1 kg Wolframit-rückstände löst man in 3 l roher HCl. Die vereinigten Filtrate werden erhitzt u. mit 40 g Natriumsilicofluorid versetzt. Nach einhalbstündigem Sieden hat sich das Scandiumfluorid als weißer, salbenartiger Nd. abgeschieden, der abgesaugt und mit sehr verd. HCl ausgekocht, fast farblos ist. Man zers. durch H₂SO₄, fällt das Sulfat mit NH₃, setzt mit Oxalsäure um und glüht. Aus 1 kg Wolframitoxyde erhält man so 3—3,3 g Se₂O₃. Die Zus. der nach den 3 Methoden gewonnenen Oxyde wurde durch Prüfung des Bogenspektrums und durch At.-Gew.-Best. erforscht. Besonders das Erzeugnis nach C) erwies sich als rein. D) Die spektroskopische Prüfung hatte noch eine Verunreinigung des Scandiums durch Yttererden gezeigt. Es wurde gefunden, daß das Sc aus seiner neutralen Lsg. durch Na₂S₂O₈ in der Siedehitze quantitativ als grauer, flockiger Nd. gefällt wird, der nur noch mit ca. 1% Th ver-

unreinigt ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 134—51. 17/11. [1/10] 1908. Berlin. Wissenschaftl.-chem. Lab.)

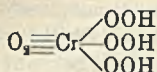
MEUSSER.

E. H. Riesenfeld, *Höhere Oxydationsprodukte des Chroms*. 5. Mitteilung. *Über Perchromate*. (4. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3536; C. 1908. II. 1768.) Man unterscheidet bei den Perchromaten die Salze der Perchromsäure HCrO_5 (blaue Perchromate) und die der Perchromsäure H_2CrO_6 (rote Perchromate). Erstere S., die *Chrommonohydroperoxyersäure*, bezeichnet Vf. kurz als Chrompentapersäure, letztere, die *Chromtrihydrooctoxyersäure*, als Chromoctopersäure. Die neuen Beobachtungen des Vfs. geben einen Anhaltspunkt für die Konstitution dieser Verbb. — Auch beim roten K-Perchromat gelang die Darst. einer krystallwasserhaltigen Form, die, wie das entsprechende Na-Salz, schon auf dem Tonteller an der Luft, schneller bei Übergießen mit A. oder Ä. ihr W. abgibt. — Außer der Nachprüfung des Mol.-Gew. des blauen Pyridinperchromats (durch KURSCH) wurden die Mol.-Geww. des roten K- u. NH_4 -Perchromats, K_2CrO_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_6$, durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung und der Leitfähigkeit der wss. Lsg. ermittelt. Beide sind einfachmolekular, gute Leiter und in n. Grade in Ionen gespalten; $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_6$ ist also ein typisches NH_4 -Salz. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der S. selbst ließ sich für diese eine direkte Bestätigung der an den Salzen gemachten Beobachtungen nicht erbringen. Aus der Reaktionsordnung ihrer Zers. (in W. momentan, in Ä. nach kurzer Zeit in Chromisalz u. O) indessen kann man indirekt auf die Molekulargröße schließen. Der monomolekulare Reaktionsverlauf bei der Lsg. in Ä.-Eg.-W. deutet auf ein einfaches Mol.-Gew. der S. hin, ohne es freilich zu beweisen.

Elektrolysiert man eine wss. Na-Superoxydls. mit Cr als Anode, so enthält die rotbraun gewordene Lsg. nur rotes Perchromat; der verwendete Strom schlägt gleichzeitig auf 1 Atom Cr 6 Atome Ag nieder. Bei geringer Stromstärke findet keine Auflösung von Cr, sondern nur Sauerstoffentw. statt (Tabelle). Ein Beweis für die elektrochemische 6-Wertigkeit des Cr liegt jedoch hierin nicht, denn es ist möglich, daß das Cr sich primär als Chromat löst, und daß dieses erst Perchromat bildet. Gegen die 6-Wertigkeit des Cr in den Perchromaten spricht vor allem, daß, solange man K als 1- und O als 2-wertig ansieht, Konstitutionsformeln für die Perchromate nur unter der Annahme von ungeradwertigem Cr konstruiert werden können. Wegen ihrer Rkk. muß man die Perchromate zu den Antozoniden rechnen, welche Verbindungsklasse (nach M. TRAUBE) den Superoxydsauerstoff nie als 1-wertige O-Gruppe, sondern stets als 2-wertige O_2 -Gruppe enthält. Der Vers., die Zahl der O_2 -Gruppen in den Perchromaten zu bestimmen aus der Menge H_2O_2 , die bei der Zers. in Ggw. von KMnO_4 abgespalten wird, schlug bei den blauen Perchromaten (verwendet wurde Pyridinperchromat, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{HCrO}_6$) fehl; KMnO_4 wird in saurer wie in alkal. Lsg. nur spurenweise reduziert, weil die Zers. zu stürmisch erfolgt. Da aber die antozoniden Eigenschaften der blauen Perchromate auf mindestens eine O_2 -Gruppe hinweisen, andererseits das Vorhandensein von 2O_2 -Gruppen ausgeschlossen ist (Cr sonst 5-wertig), so bleibt nur die Möglichkeit, daß die blauen Perchromate eine 2-wertige O_2 -Gruppe besitzen, daß das Cr also hier 7-wertig ist. Für die Chrompentapersäure ergibt sich somit die Formel $\text{O}_2 \equiv \text{Cr} \begin{matrix} \text{OOH} \\ \swarrow \\ \text{O} \end{matrix}$.

Bei den roten Perchromaten läßt sich die Zahl der O_2 -Gruppen direkt bestimmen. In stark saurer Lsg. findet keine Einw. auf KMnO_4 statt, in ganz schwach saurer Lsg. wird bereits ein Teil reduziert, und die Menge des reduzierten KMnO_4 wächst mit der Alkalität der Lsg. Die mit der Alkalität gleichfalls wachsende Rk.-Geschwindigkeit erreicht bei ca. 10% Natronlauge ein Maximum u. nimmt dann

sehr schnell ab; das überschüssige KMnO_4 wurde nach dem Ansäuern (mit verd. H_2SO_4) mit KJ und Thiosulfat zurücktitriert (Tabelle). Würde das Perchromat quantitativ in Chromisalz und H_2O_2 zerfallen, so entspräche dies 7 Äquivalenten KMnO_4 ; da aber bei den Verss. nie über 5,5 Äquivalente reduziert werden, so ist erwiesen, daß 1 Mol. rotes Perchromat bis zu 3 Mol. H_2O_2 abspalten kann; der Rest des Peroxydsauerstoffs entweicht ohne Einw. auf das KMnO_4 . Chromoctopersäure muß also mindestens 3 zweiwertige O_2 -Gruppen besitzen; dem entspricht,



da vier O_2 -Gruppen wegen des sonst 5-wertigen Cr ausgeschlossen sind, die nebenstehende Konstitutionsformel. Das Chrom ist also in den roten wie in den blauen Perchromaten als elektrochemisch 7-wertig zu betrachten.

Zur Darst. des *wasserhaltigen, roten Kaliumperchromats*, $\text{K}_2\text{CrO}_5 + x\text{H}_2\text{O}$, läßt man in Eis-NaCl Kältemischung 30%ig. H_2O_2 auf ein Gemisch von 25%ig. KCN-Lsg. und 50%ig. Chromsäurelsg. einwirken; rhombische Platten aus W. von 15° beim Abkühlen auf 0°; etwas heller und durchsichtiger als das gewöhnliche K-Perchromat; zeigt im polarisierten Licht Auslöschung parallel zur kurzen Kante; geht an der Luft oder im CaCl_2 -Exsiccator sehr rasch in das wasserfreie Salz über. — Die Mol.-Gew.-Best. der roten Perchromate in W. wurde von Kutsch ausgeführt; es zeigt sich, daß das Salz in verd. wss. Lsg. weitgehend dissoziiert ist; ein indifferentes, nicht dissoziierendes Lösungsmittel konnte nicht gefunden werden. Beobachtungen über die elektrische Leitfähigkeit sind gleichfalls tabellarisch zusammengestellt. Durch graphische Extrapolation wurde die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zu 83,9 gefunden. Aus der Tabelle für den Dissoziationsgrad ist zu ersehen, daß das Salz nahezu vollkommen dissoziiert ist. — Beim *Ammoniumperchromat* konnten Gefrierpunkts- u. Leitfähigkeitsbest. (von A. Borchers ausgeführt) nicht in W. vorgenommen werden, da schon bei 0° merkliche Zers. stattfindet; infolgedessen verwendete man als Lösungsmittel 0,3-n. NH_3 -Lsg. (aus diesem Grunde besitzen die Messungen nicht den gleichen Genauigkeitsgrad wie die des K-Salzes). Das NH_4 -Salz ist etwas schwächer dissoziiert als das K-Salz. Sämtliche Messungen lassen das Salz als typisches NH_4 -Salz erscheinen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3941—51. 21/11. [28/10.] 1908. Freiburg i/Br. Chem. Univ.-Lab. Philos. Abt.)

JOST.

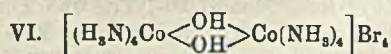
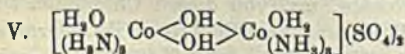
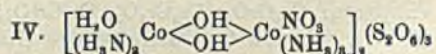
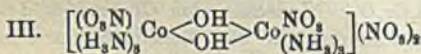
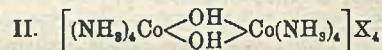
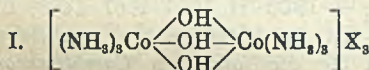
F. A. H. Schreinemakers und D. J. Meijeringh, *Caesiumchromate*. Im Anschluß an frühere Arbeiten über Alkalichromate (Chemisch Weekblad I. 395. 837; 2. 633; 3. 157; Ztschr. f. physik. Ch. 55. 71; C. 1905 II. 1066. 1067. 1486; 1906. I. 1224. 1321) wurde das System $\text{Cs}_2\text{O} - \text{CrO}_5 - \text{H}_2\text{O}$ bei 30° in der l. c. beschriebenen Weise untersucht. Es zeigte sich, daß bei 30° die folgenden *Caesiumchromate* existieren: Cs_2CrO_4 , $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cs}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{Cs}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$. Zwischen den Chromaten des K, NH_4 , Rb und Cs besteht völlige Übereinstimmung; die vier Metalle bilden alle anhydrische Mono-, Di-, Tri- und Tetrachromate, und von diesen Chromaten sind die Mono- und Dichromate ohne Zers. in W. l., wogegen die Tri- u. Tetrachromate durch W. zers. werden. — CsOH löst sich in W. von 30° zu 75,08% (d. h. eine bei 30° gesättigte Lsg. enthält 75,08% CsOH und 24,92% H_2O), Cs_2CrO_4 zu 47%, $\text{Cr}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu 5,2%. (Chemisch Weekblad 5. 811—16. 14/11. 1908. Leiden. Anorg.-chem. Lab.)

HENLE.

R. F. Weinland und P. Dinkelacker, *Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung von Salzsäure auf Permanganate*. Die von MEYER u. BEST (Ztschr. f. anorg. Ch. 22. 185; C. 99. II. 1043) beschriebenen Mangandoppelsalze, hergestellt durch Einleiten von HCl -Gas in eine Lsg. von KMnO_4 in Eg. konnten die Vf. durch Eintragen von gepulvertem KMnO_4 in 40%ige wss. HCl erhalten. Die Verb. $\text{MnCl}_4 \cdot$

2KCl entsteht als brauner, suspensierter Nd., während sich reichlich Cl_2 entwickelt. Die Verb. ist ein schwarzes Pulver u. zers. sich an trockner Luft unter Entw. von Cl_2 . Als mikrokrystallinischen Nd. erhält man den Nd., indem man von Calciumpermanganat ausgeht, das man in mit Eiskochsalzmischung abgekühlte 40%ige HCl, zugleich mit einer Leg. von KCl in W. einträgt [50 g konz. HCl, 2 g KCl in 8,0 g W., 5 g $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$]. Tiefschwarze, kleine Kryställchen. 1. *Rubidiumsals*, $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{RbCl}$. B. analog wie vorstehend mit RbCl. — 2. *Ammoniumsals*, $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$. B. mit NH_4Cl . — Aus den wss. Lsgg. des Kalium- und Calciumpermanganats entstanden, nach Abscheidung der Tetrachloride, auf Zusatz von KCl, RbCl, CsCl u. NH_4Cl Doppelsalze des dreiwertigen Mn, die zum größten Teil schon bekannt sind. 1. *Rubidiumsals*, $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{RbCl}$, rote Kryställchen von Würfelform. — 2. *Cäsiumsals*, $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{CsCl}$, rot durchscheinende, mkr., in HCl swl. Kryställchen. — 3. *Kaliumsals*, $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$, rotschwarze, oktaedrische oder würfelförmliche, mkr. Kryställchen. 4. *Ammoniumsals*, $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, rotschwarzes, krystallinisches Pulver. — Gelegentlich erhält man statt der letztgenannten Salze schwarze, krystallinische, die 3- und 4-wertigen Mn enthalten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 173–77. 17/11. [3/10.] 1908. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSEB.

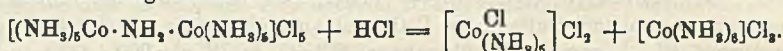
A. Werner, *Über mehrkernige Metallammoniate*. 8. Mitteilung. *Über die Umwandlung von Hexammintrioldikobaltisalzen in Octammindioldikobaltisalze*. Durch Aufspaltung einer Olbrücke in den Hexammintriolsalzen (I.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4834; C. 1908. I. 216) und Einführung von 2 Mol. NH_3 in die so gebildeten Hexammindioldikobaltisalze ist es dem Vf. gelungen, zu den Octammindioldikobaltisalzen (II.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4434; C. 1908. I. 9) zu gelangen, wodurch für die Koordinationsformel der mehrkernigen Metallammoniate eine neue experimentelle Grundlage gewonnen ist. — Versetzt man die Suspension von Hexammintrioldikobaltsulfat (aus Chlorid u. Na_2SO_4) in W. unter Kühlung mit verd. HNO_3 , so entsteht *Dinitratohexammindioldikobaltinitrat* (III.); hellviolette, glänzende Schüppchen; wird durch Umfällen der wss. Lsg. mit k., verd. HNO_3 gereinigt; enthält $3\text{H}_2\text{O}$. Die wss. Lsg. ist blautichigrot und reagiert gegen Lackmus anfangs neutral, wird aber bald sauer, die Farbe weniger blautichig. Wegen dieser Hydratation ließen sich andere Salze dieser Reihe nicht rein darstellen, trotzdem einige (Sulfat) wl. sind. — *Nitratoaquoheexammindioldikobaltdithionat* (IV.), aus Dinitratonitrat u. Natriumdithionat durch Verrühren mit W.; hellviolette, kleine Schüppchen mit $7\text{H}_2\text{O}$.



Läßt man die Lsg. des Nitratonitrats längere Zeit stehen, so dissoziieren beide Nitratgruppen, und aus der Lsg. fällt mit Na_2SO_4 *Diaquoheexammindioldikobaltsulfat* (V.); blauviolett; enthält $4(3)\text{H}_2\text{O}$; wl; wurde nicht absolut rein erhalten. — Durch Eintragen von Dinitratonitrat in fl. NH_3 , Abdunstenlassen des NH_3 aus der Kältemischung und mehrfaches Ausziehen des Reaktionsprod. mit W. erhält man als Rückstand *Octammindiolnitrat*, das, mehrfach mit W. u. NH_4Br behandelt, reines *Octammindiolbromid* (VI.) liefert; enthält $4\text{H}_2\text{O}$. Rohes Octammindiolnitrat gibt beim Verreiben mit NH_4Cl und W. Chlorid, das in Farbe und Eigenschaften dem Octammindiolchlorid entspricht; bei der Spaltung mit bei 0° gesättigter

HCl liefert es Diaquatetramminkobaltchlorid, $[(H_2O)_2Co(NH_3)_4]Cl_2$, u. Violeochlorid, $[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3879—84. 21/11. [28/10.] 1908. Zürich. Univ.-Lab.) JOST.

A. Werner, *Über mehrkernige Metallammoniake*. 9. Mitteilung. *Über Dekamin- μ -aminodikobaltisalze*. Wegen der Stabilität der μ -Aminobrücken gelangt man durch Einw. von SS. auf die μ -Aminooldikobaltisalze (vgl. die 6. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4605; C. 1908. I. 214) (I.) zu den Acidoaquo- μ -aminodikobaltisalen (II.) und von diesen durch Einführung von NH_3 zu den als Grenzreihe der zweikernigen Kobaltiake theoretisch wichtigen Dekamin- μ -aminodikobaltisalsalzen, $[(NH_3)_6Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_5]X_5$. Diese Umwandlungen stellen eine vollkommene Bestätigung der für die mehrkernigen Kobaltiake entwickelten Konstitutionsvorstellungen dar. Die Salze der neuen Verbindungsreihe haben eine zarte, bläulichrote Farbe und zeichnen sich durch große Kristallisationsfähigkeit aus. Durch längere Einw. eines Gemisches von H_2SO_4 und HCl tritt Spaltung ein in Chloropentamminkobaltochlorid u. Hexamminkobaltchlorid, wodurch die Konstitution unzweideutig bewiesen wird:

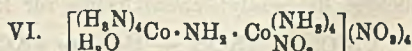
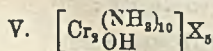
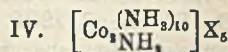
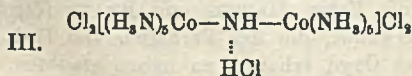
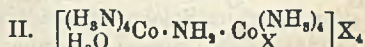
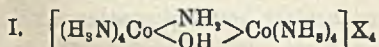


Von den beiden möglichen Konstitutionsformeln:



ist die erstere richtig, da die Dekamin- μ -aminodikobaltisalze beim Behandeln mit Alkalien nicht in Iminosalze übergehen.

Auch für die Frage nach der Konstitution der Ammoniumsalze ist die Unveränderlichkeit der μ -Aminobrücke gegen Alkali von Wichtigkeit, indem sie zeigt, daß die Säurereste nicht in Beziehung stehen zur μ -Aminogruppe, deren N-Atom somit unbedingt als koordinativ vierwertig gedeutet werden muß. — Die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 923; C. 1905. I. 1077) beschriebene gelbe, pyridinhaltige Verbindungsreihe besitzt, wie sich bei genauerer Unters. ergab, eine ganz andere Konstitution als die angenehmen. — Bei den Dekamin- μ -aminodikobaltisalen läßt sich die rote Farbe dadurch erklären, daß diejenige Hälfte des Moleküls, in welcher der N der Aminogruppe durch eine Hauptvalenz an Kobalt gebunden ist, den Acidopentamminkobaltsalzen, also den sogenannten Purpurekobaltsalzen, an die Seite zu stellen ist. — Auffallende Ähnlichkeit besteht mit den *Rhodochromsalzen* (vgl. IV. u. V.); in letzteren dürfte mithin eine Hydroxylgruppe dieselbe Rolle spielen wie in den Dekamin- μ -aminodikobaltisalen die Aminogruppe; alle Eigenschaften der Rhodochromsalze lassen sich mit Hilfe der Konstitutionsformel V. in einfacher Weise erklären.

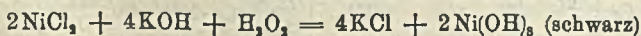


Nitratoaquoctamin- μ -aminodikobaltinitrat (VI.), aus Oxtamin- μ -aminooldikobaltinitrat durch 12-stünd. Einw. von konz. HNO_3 ; violettes Pulver. — Trägt man das Salz in kleinen Portionen u. unter gutem Umrühren in fl. NH_3 ein (dunkel-purpurne Lsg.), läßt das NH_3 im Kältegemisch verdunsten u. zieht wiederholt mit W. aus, so bleibt rohes Dekamin- μ -aminodikobaltinitrat als dunkelrosagefärbtes

Prod. zurück; es kann zur Darst. von reinem Nitrat u. Chlorid verwendet werden, während man für die Gewinnung der übrigen Salze am besten vom Bromid ausgeht. — Dekamin- μ -aminodikobaltnitrat, $[(\text{NH}_3)_6\text{Co}\cdot\text{NH}_3\cdot\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_6$, aus rohem Nitrat in W. (1:150) und HNO_3 oder NaNO_3 ; intensiv rotviolette Nadeln u. Kryställchen aus schwach erwärmtem W.; dunkelblaurote, zentimeterlange, eckige Nadeln entstehen, wenn man die Lsg. in w. W. + wenig HNO_3 über konz. HNO_3 stehen läßt; wird aus der wss. Lsg. durch HNO_3 nahezu quantitativ ausgefällt; bleibt unzersetzt beim Kochen mit konz. HNO_3 . — Chlorid, $[(\text{NH}_3)_6\text{Co}\cdot\text{NH}_3\cdot\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_6 + 1\text{H}_2\text{O}$, durch Behandeln des rohen Nitrats in W. mit NH_4Cl ; dünne, rosarote Nadelchen aus w. W.; glänzende, dünne, rotviolette Nadeln aus w. W. + etwas HCl über konz. HCl ; l. in W. (1:90); die rote Lsg. reagiert neutral; wird aus der Lsg. durch konz. HCl nicht vollständig ausgefällt; beständig gegen sd. konz. und verd. HCl . Löst sich in konz. H_2SO_4 rosarot unter HCl -Entw.; erwärmt man, so tritt Farbumschlag ein unter B. von CoSO_4 . HCl erzeugt in der H_2SO_4 -Lsg. einen Nd. des Chlorids, der sich beim Erwärmen löst; bei fortgesetztem Kochen scheidet sich ein Gemisch von Hexamin- und Chloropentamminkobaltisalz ab. — Bromid, $[(\text{NH}_3)_6\text{Co}\cdot\text{NH}_3\cdot\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_6 + 1\text{H}_2\text{O}$; zur Gewinnung von reinem Salz geht man am besten vom Sulfat oder Dithionat aus; glänzende, rotviolette, dünne Nadeln aus w. W. + wenig HBr über konz. HBr ; l. in W. (1:200); fällt aus der Lösung schon durch sehr kleine Mengen NH_4Br sofort nahezu quantitativ aus (μ -Aminoolsalz fällt erst durch ziemlich viel NH_4Br). Die Spaltung mit H_2SO_4 unter Zusatz von HCl führt zu einem Gemisch von blaurotem Pentamminsalz und gelbem Hexamminsalz. — Dithionat, $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{NH}_2]_2(\text{S}_2\text{O}_4)_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, leuchtend rosarotes Krystallpulver; swl. in W.; verliert bei 60–80° leicht $4\text{H}_2\text{O}$ unter Spaltung in Hexamin- und Hydroxopentamminsalz. — Sulfat, $(\text{NH}_3)_6\text{Co}\cdot\text{NH}_3\cdot\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{SO}_4)_6 + 3\text{H}_2\text{O}$; kleine, leuchtend rote Nadeln und dünne Prismen; swl. in W. mit schwach rosaroter Farbe; wird durch Trocknen bei 85° nicht zers.; bei 100° erfolgt langsam teilweise Zers.; ein geringer Teil des Salzes l. sich dann in W. mit alkal. Rk., und aus dieser Lsg. fällt NH_4Br etwas gelbes Luteobromid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3912–21. 21/11. [29/10.] 1908. Zürich. Univ.-Lab.) JOST.

G. Pellini und D. Meneghini, *Das echte Nickelperoxyd*. Von höheren Oxyden des Co und Ni sind die beiden Dioxyde CoO_2 und NiO_2 als Kobaltite und Nickelite bekannt. Sie sind Abkömmling des vierwertigen Metalls, und entstehen durch oxydierende Mittel aus Nickel- u. Kobaltsalzen. Die Wrkg. von H_2O_2 auf diese Salze scheint noch nicht untersucht, sollte aber zu echten Peroxyden führen. Nach MARINO (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 233; C. 1908. I. 2083) sind zwei Klassen höherer Metalloxyde, echte und unechte Superoxyde existenzfähig mit den Formeln: $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ und $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$. Solche Isomerien sind aber noch nicht bestätigt worden.

Im historischen Teil werden die Verss. HABERS und BRANS (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 86; C. 1900. II. 936) erwähnt, die das Verhalten von H_2O_2 zum $\text{Ni}(\text{OH})_2$ untersuchten, aber kein höheres Oxyd erhalten zu haben glaubten. Die in Lehrbüchern der analytischen Chemie für H_2O_2 angegebene Rk.:



tritt nicht ein.

Experimenteller Teil. A. Einw. des H_2O_2 auf Ni-Salze in alkoh. Lsg. 10 ccm einer Lsg. von NiCl_2 in starkem A. wurden mit festem CO_2 und Aceton auf –50° abgekühlt; dann wurden 7–10 ccm 30%iges H_2O_2 u. eine alkoh. KOH -Lsg. hinzugefügt, letztere nicht im Überschuß. Der Nd. wird durch Filter

abgesaugt und 6—8 mal mit gekühlten A. und Ä. gewaschen. Das erhaltene Peroxyd ist pulverförmig, mit Oxyd und KCl stark verunreinigt. Mit W. und verd. SS. zers. es sich unter B. von H_2O_2 , färbt die Lsg. des Titansulfats gelb, entfärbt saures $KMnO_4$, verhält sich also wie ein echtes Peroxyd. Man kann auch die Darst. bei der Temperatur der Eiskochsalzmischung bewirken.

B. Wrkg. des H_2O_2 auf Nickelhydroxydul. Das $Ni(OH)_x$ wurde in einem ERLÉNMEYER mit 30%ig. H_2O_2 , das mit A. verd. war, bei der gleichen Temp. wie oben digeriert. Das Verhältnis von Ni : O in dem erhaltenen grauen, vom Hydroxydul verschiedenen Prod. ist 1 : 1,07—1,16. Die Präparate geben die Rkk. der echten Superoxyde.

C. Wirkung des H_2O_2 auf schwarzes NiO_2 . Auf schwarzes NiO_2 nach BELLUCCI (Gaz. chim. ital. 36. I. 58; C. 1908. I. 1145) wurde bei -15° H_2O_2 zur Einwirkung gebracht. Dabei ändert sich die Farbe sofort unter Gasentw. in Grün. Auch in diesem Falle handelt es sich um ein echtes Superoxyd. Die Prodd. sind wasserhaltig, aber ziemlich beständig, und das grüne Superoxyd $NiO_2 \cdot aq$ ist in seinen gesamten Eigenschaften von dem schwarzen $NiO_2 \cdot aq$ BELLUCCI'S ganz verschieden, so daß es sich um eine der von MARINO angedeuteten Isomerien handeln kann.

Nachtrag. Zu ähnlichen Erfolgen haben Verss. bei Ferro- und Ferrisalzen, nicht bei Kobaltsalzen geführt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 178—90. 17/11. [6/10.] 1908. Padova. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

W. Herz und F. Kuhn, *Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. VII.* In der letzten Mitteilung (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 159; C. 1908. II. 148) hatten die Vff. von Löslichkeiten einiger Quecksilbersalze in Methyläthylalkoholgemengen berichtet, die in Übereinstimmung mit der Erwartung waren, daß die Salzlöslichkeit in Lösungsmittelgemengen übereinstimmt, mit der Summe der Löslichkeiten in beiden Lösungsmittelbestandteilen, wenn keine Verb. mit einem Bestandteil eintritt. Die Vff. haben nun die Löslichkeiten einiger Alkalisalze in demselben Gemenge u. in Methylpropyl- u. Äthylpropylalkoholmischungen untersucht. Für die letzteren bestimmten sie die DD. und die innere Reibung (η). Für Äthylalkohol: Propylalkohol = 15 : 1 (8,1%) ist D. 0,7886, $\eta = 1,26$; 1 : 1 (56,6%) D. 0,7926, $\eta = 1,59$; $1/15$: 1 (95,2%) D. 0,7986, $\eta = 2,05$. — Methylpropylalkohol: 15 : 1 (11,11%) D. 0,7894, $\eta = 0,679$; 1 : 1 D. 0,7954, $\eta = 1,20$; $1/15$: 1 D. 0,7999, $\eta = 2,06$.

Die Lsgg. wurden bei 25° mit Quecksilberchlorid, -bromid, -jodid und -cyanid, Kaliumjodid, Natriumbromid, Natriumjodid, Ammoniumchlorid u. Ammoniumbromid hergestellt. Die erhaltenen Zahlen sind im Original für je 8 verschieden zusammengesetzte Gemenge mit der für die D. u. η zusammengestellt und dabei ist die aus den Einzellöslichkeiten berechnete Zahl gegenübergestellt. Ergibt sich eine 10% nicht übersteigende Abweichung, so nennen Vff. die Übereinstimmung gut (g), bis über 20% schlecht (sch). Danach wird die folgende Tabelle einigermaßen verständlich:

	MA	MP	AP	Meth.	Ä.	Propyl.
NaJ	g	g	g	42,14	23,43	16,09
NaBr	g	sch	g	13,97	2,84	0,72
KJ	sch	sch	—	7,92	0,935	0,257
NH_4Cl	sch	sch	g	5,16	0,995	0,33
NH_4Br	g	sch	g	10,03	2,60	0,97
$HgCl_2$	sch	sch	g	17,95	13,61	7,39
$HgBr_2$	g	g	g	13,96	6,34	3,83
HgJ_2	g	g	g	0,696	0,396	0,312
$Hg(CN)_2$	sch	sch	g	13,60	3,25	1,36.

Bei den beiden HgCl_2 -Lsgg. (mit MA und MP) war die Abweichung von der Additivität durch die B. einer Verb. des Salzes mit Methylalkohol erklärlich. Die früher ausgesprochene Ansicht, daß positive Abweichung für B. von Verb. sprechen, scheint durch die jetzigen Verss. nicht bestätigt zu werden. Die Löslichkeiten der Salze in den reinen Alkoholen, ausgedrückt in Molen : 10 cem Lsg. sind in der obigen rechtsstehenden Tabelle angegeben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 152—62. 17/11. [7/9.] 1908. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

MEUSSER.

Louis Dubreuil, *Das wahre Atomgewicht des Silbers nach den Versuchen von Stas*. Vf. hatte kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 629; C. 1908. II. 1554) gezeigt, daß es im allgemeinen unmöglich ist, den wirklichen Wert eines At.-Gew. von der Best. eines einzigen analytischen Verhältnisses abzuleiten, u. daß die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate es ermöglicht, den wahrscheinlichsten Wert aller in Betracht kommenden At.-Geww. für jeden Vers. zu ermitteln. Auf diese Weise bestimmte Vf. aus den Verss. von STAS das At.-Gew. des Ag zu 108 mit einem Maximalfehler von $+^{319}_{10,000}$ für das Verhältnis von $\text{AgJ} : \text{Ag}$ und von $-^{551}_{10,000}$ für das Verhältnis von $\text{KBr} : \text{Ag}$; in der Mehrzahl der Fälle liegt aber der Fehler unter $^{100}_{10,000}$ nach der einen und anderen Richtung. Das wahre At.-Gew. des Ag dürfte daher 108 sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 856—59. [9/11.* 1908].)

DÜSTERBEHN.

G. Arrivaut, *Über die Legierungen des Siliciums und Silbers*. Um die sich in der Literatur findenden Widersprüche bezüglich der Existenz von Si-Ag-Verb. aufzuklären, hat Vf. die Frage systematisch nach der TAMMANNschen Methode der thermischen Analyse geprüft und die Beobachtungen von MOISSAN u. VIGOUROUX bestätigt gefunden, wonach Ag u. Si keine Verb. miteinander eingehen. Hinsichtlich der Mischbarkeit in festem Zustande schien es so, als ob Mischkrystalle von Si u. Ag mit einem Ag-Gehalt von 10% im Maximum existieren; die Analyse dieser Krystalle hat diese Annahme indessen nicht bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 859—61. [9/11.* 1908].)

DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

P. Pistschimuka, *Über den Methyl- und Äthylester der Thiophosphorsäure*. Bei der Einw. von Phosphorsulfochlorid auf Alkohole bemerkte der Vf. keine Abspaltung von Alkylchlorid und keine B. von Monoätherthiophosphorsäure, $\text{SP}(\text{OR})(\text{OH}_2)$ (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 68. 924; Ztschr. f. Chemie 1869. 413), sondern nur die B. von HCl und des Chloranhydrids der betreffenden Alkylthiophosphorsäure: $\text{SPCl}_2 + \text{R}(\text{OH}) = \text{HCl} + \text{SPCl}_2(\text{OR})$, farblosen Fl., die durch Alkohole und W. nicht zers. werden. Er erhielt so die Methylthiophosphorsäure, $\text{SPCl}_2(\text{OCH}_3)$; Kp.₄₀ 70°; $d_0 = 1,4949$; Äthylthiophosphorsäure, $\text{SPCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$; Kp.₃₀ 68°; $d_0 = 1,3966$; Propylthiophosphorsäure, $\text{SPCl}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)$; Kp.₃₀ 84°; $d_0 = 1,3344$; Isobutylthiophosphorsäure, $\text{SPCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)$; Kp.₃₀ 91°; $d_0 = 1,2724$. Diese Säurechloride von alkylierten Thiophosphorsäuren geben mit Natriumalkoholaten neutrale Ester der Thiophosphorsäure. Aus SPCl_2 u. Lsgg. von Natriumalkoholaten in Methyl- und Äthylalkohol entstehen die Ester $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3$ (Ausbeute 75%), farblose, ozonähnlich riechende, in der Luft und beim Mischen mit A. rauchende Fl.; Kp.₂₀ 82° und d_0 1,2192, resp. Ester $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Kp.₁₀ 106°. Diese Ester geben Komplexverb. $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$, $3\text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot 2\text{FeCl}_3$, $\text{PSO}(\text{HgCl})(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HgCl}_2$ und andere. Beim Erhitzen von $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$ bis 103° und von $3\text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot 2\text{FeCl}_3$ bis 145° werden unter Wärmeerw. je 2 Mol. Methylchlorid entbunden, und

es bleiben salzartige Stoffe $\text{SP}(\text{OHgCl})_2(\text{OCH}_3)_2$, resp. $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot 2[\text{SP}(\text{OCH}_3)_2(\text{OFeCl}_2)]$ zurück. Beim Erhitzen von $\text{PSO}(\text{HgCl})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ bis auf 86° wird 1 Mol. *Äthylchlorid* entbunden. — Aus dem Methylester u. Thallchlorid erhielt der Vf. keine Komplexverb., sondern, indem schon bei gewöhnlicher Temp. 2 Mol. CH_3Cl entbunden werden, das Salz $\text{PSO}_2\text{CH}_3(\text{TiCl}_2)_2$; gelbe, bei 200° noch nicht schmelzende Schüppchen. — Aus der Verb. $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$ bindet sich ähnlich 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ los, und es entsteht die oben erwähnte Verb. $\text{PSO}(\text{HgCl})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{HgCl}_2$.

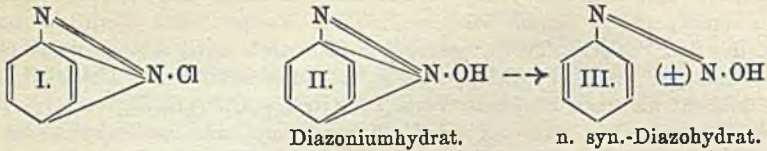
Der Methylester gibt bei gewöhnlicher Temp. mit Na-Methylat das Salz $\text{PSO}(\text{NaOCH}_3)_2$, dieses bildet mit AgNO_3 das Salz $\text{PSOAg}(\text{OCH}_3)_2$, welches auch direkt aus dem Methylester beim Vermischen mit einer alkoh. oder äth. Lsg. von AgNO_3 entsteht; weiße, zu Sternchen vereinigte Nadeln. Nebenbei entsteht nach: $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3 + \text{AgNO}_3 = \text{PSOAg}(\text{OCH}_3)_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ *Methylnitrat*, welches beim Versuch, es zu dest., eine Explosion hervorrief. Ähnlich führt die Rk. zwischen AgNO_3 und dem Äthylester einerseits (unter B. von *Äthylnitrat*) oder zwischen dem Ester und Na-Äthylat und AgNO_3 andererseits zum *Silbersalz* $\text{PSOAg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Krystalle, F. 82° . Die B. von CH_3NO_2 , resp. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (daneben auch von Methyl- und Äthyläther) entspricht der B. von CH_3Cl , resp. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ aus den Esterverb. mit HgCl_2 , FeCl_3 und TiCl_3 . Daher darf man annehmen, daß auch in den Rkk. mit Alkoholen u. AgNO_3 sich ursprünglich bei gewöhnlicher Temp. unbeständige Komplexverb., wie $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{CH}_3\text{ONa}$, $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{AgNO}_3$, $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \cdot \text{AgNO}_3$ bilden. — Bezüglich der möglichen Formeln der Salze: $\text{SP}(\text{OAg})(\text{OCH}_3)_3$ (I.) u. $\text{OP}(\text{SAg})(\text{OCH}_3)_3$ (II.) ergibt sich, daß diese Salze das Silber oder Natrium am S gebunden enthalten, denn sie liefern mit Methyljodid (resp. der Ester der Äthylsäure mit Äthyljodid) Ester einer *Phosphorsäure mit Sulphydryl*, nämlich den *Methylester* $\text{OP}(\text{SCH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, Kp.₁₃ 103° , d_4^{20} 1,2685, und den *Äthylester*, $\text{OP}(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Kp.₁₆ 120° , während der *Methylester* der isomeren *Thiophosphorsäure*, $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3$, Kp.₁₃ 78° , der *Äthylester*, $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Kp.₁₆ 100° , zeigt. Danach dürfte der Verb. des Äthylesters mit HgCl_2 die Konstitution: $\text{OP}(\text{SHgCl})(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HgCl}_2$ zukommen. — Durch die Rk. zwischen Alkoholat und Methylester dürfte sich die geringe, nur 75% der Theorie betragende Ausbeute an Methylester der Thiophosphorsäure erklären.

Die Struktur der ebenfalls erhaltenen Ester des Propyl- u. des Isobutylalkohols ist noch nicht aufgeklärt. Triphenylthiophosphat reagiert mit AgNO_3 ähnlich wie oben beschrieben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3854—59. 21/11. [1/10.] 1908. Chem. Lab. d. Landwirtsch. Inst. Nowo-Alexandria-Lublin.) BLOCH.

Edmund O. von Lippmann, *Acetondicarbonensäure aus Zuckerkalk*. Reiner, dreibasischer *Zuckerkalk* (*Tricalciumsaccharat*), der mehrere Jahre in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt wurde, zeigte außergewöhnlich starken Geruch nach Aceton; bei der Aufarbeitung nach der Methode des Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 3057; C. 95. I. 322) wurde das Vorhandensein von *Acetondicarbonensäure* festgestellt. Die Ursache ihrer B. ist noch nicht erwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3981—82. 21/11. [10/11.] 1908.) BLOCH.

H. Euler, *Zur Konstitution der Diazoniumsalze*. (Vgl. CAIN, Journ. Chem. Soc. London 91. 1049; C. 1907. II. 587 und HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3532; C. 1908. II. 1818.) CAINS Ammoniumtheorie bedarf noch eingehender Begründung. Bezüglich der BLOMSTRANDSchen Diazoniumformel erinnert Vf. daran, daß er bereits 1 Jahr vor CAINS erster Diazoniumformel (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 2. Nr. 22. 1; C. 1907. I. 1572) eine Auffassung geäußert hat, welche von derjenigen von HANTZSCH (l. c.) nicht wesentlich verschieden ist (vgl. Formel I., die in der früheren Arbeit durch Druckfehler entstellt war). Die Formel steht XIII. 1.

weder mit den elektrochemischen Theorien, noch mit den Tatsachen, noch auch mit der Theorie von HANTZSCH in Widerspruch; einerseits stellt sie besser als die



BLOMSTRANDSche Formel die Reduzierbarkeit des Diazoniumsalzes zu Phenylhydrazin dar, andererseits ist das N-Atom, an welches das Anion gebunden ist, fünf-wertig. Besonders deutlich wird hier die Analogie zwischen dem Übergang: Diazoniumhydrazat-syn-Diazohydrat und dem Übergang: Ammoniumhydrazat-Ammoniak. In beiden Fällen verursacht der Übergang von 5-wertigem in 3-wertigen N den völligen Wechsel im Charakter des Radikals. Behandelt man, wie Vf. es zuerst tat, NH_3 und NH_3 -Derivate als amphotere Elektrolyte, so ergibt sich die Über-

einstimmung: $\overset{+}{\text{H}}\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{HO}} \text{H}_2\text{O} + (\mp)\text{NH}_3$ und II. \rightarrow III. (Ber. Dtsch. Chem.

Ges. 41. 3979—81. 21/11. [7/11.] 1908. Stockholm. Lab. f. Allgem. u. Organ. Chem. d. Hochsch.) JOST.

Robert Kahn und Ludwig Benda, *Über einige Homologe und Derivate der Arsansilensäure*. (II. Mitteilung.) (I. Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1672; C. 1908. I. 301.) *Die Oxydation der Toluidinarsinsäuren*. Die homologen Acetarsinsäuren können mit Permanganat in neutraler, saurer oder alkal. Lsg. zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert werden. Zur Erzielung guter Resultate muß man reines Ausgangsmaterial anwenden, das besonders frei von nicht acetylierter Substanz sein muß; die Abwesenheit der freien Aminogruppe erkennt man zweckmäßig so, daß man eine kleine Probe der zu oxydierenden Substanz in Soda auflöst, mit einem Tropfen NaNO_2 versetzt und mit HCl ansäuert; die Fl. darf mit einer alkal. Lsg. von R-Salz dann keine stärkere Färbung geben. Auch bei Anwendung reiner Acetylverb. kann der Endpunkt des Prozesses nicht dadurch festgestellt werden, daß eine durch überschüssiges Permanganat hervorgerufene bleibende Rötung der Reaktionsprodd. eintritt, da das Permanganat weiter einwirkt und auch Lsgg. der reinen Oxydationsprodd. allmählich entfärbt.

Acetanthranylarsinsäure (2-Acetamino-1,5-benzarsinsäure = 1-Carboxy-2,5-acetarsansilensäure), $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NAs}$ = $\text{COOH}(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)(2) \cdot \text{AsO}(\text{OH})_3(5)$, B. aus 1-Methyl-2,5-acetarsansilensäure, in W. und NaOH gel., $+$ KMnO_4 bei 90—95°; fällt auf Zusatz von HCl (1,19) nach dem Erkalten als dicker, weißer Krystallbrei aus; um ein ganz reines Prod. zu erhalten, löst man die rohe S. in NaOH , filtriert u. versetzt mit einem Überschuß an Eg. , wobei unangegriffenes Ausgangsmaterial ausfällt, während das stärker saure Oxydationsprod. in Lsg. bleibt und daraus erst mit HCl (1,19) als asbestartig verfilzte Krystallmasse ausgefällt wird; äußerst lange und dünne Haare $+$ 1 Mol. Krystallwasser aus W., kurze, verfilzte Nadelchen aus Eg. , F. ca. 230° unter Zers.; l. in k. Methylalkohol und A., in h. W., Aceton und Eg. , kaum l. in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln; ziemlich starke S., bläut Kongopapier; unl. in verd. HCl ; ll. in kaustischen und kohlensauren Alkalien; die Alkalisalze werden aus den konz., alkal. Lsgg. als leichte, weiße, in W. sl. Ndd. erhalten; durch Magnesiamischung und CaCl_2 werden aus den konz., ammoniakal. Lsgg. die weißen Salze gefällt; das Ag -Salz durch AgNO_3 aus den neutralen Lsgg. — *Anthranilarsinsäure* (2-Amino-1,5-benzarsinsäure), $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5\text{NAs}$ = $\text{COOH}(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_3$

(NH₂)₂·AsO(OH)₂(5), B. durch Hydrolyse ihres Acetylprod. mittels konz. HCl auf dem Wasserbade; wird gereinigt durch Lösen in überschüssiger NaOH, Zusatz von etwas H₂O₂, um die Arsengruppe, die bei der Einw. der konz. HCl zum geringen Teil reduziert wird, zu regenerieren, und Fällern mit HCl. Besenartig angeordnete Aggregate feiner Nadeln aus W., derbere Nadelchen aus Eg., F. 245° unter Zers.; l. in Methylalkohol u. A., h. W. u. h. Eg.; wl. in Aceton, kaum l. in den übrigen organischen Lösungsmitteln; ziemlich starke S., deren wss. Lsgg. Kongopapier noch schwach bläuen; wl. in überschüssiger, k. HCl. Gegen Alkalien, CaCl₂ etc. verhält sie sich ähnlich wie ihre Acetylverb.; ihre wss. Lsgg. färben sich mit FeCl₃ rotgelb; sie läßt sich sehr leicht diazotieren; die Diazolsgg. können mit Aminen u. Phenolen zu Azofarbstoffen kombiniert werden und zeigen auch alle übrigen Diazofunktionen. — *Salicylarsinsäure (2-Oxy-1,5-benzarsinsäure)*, C₇H₇O₆As = COOH(1)·C₆H₃(OH)₂·AsO(OH)₂(5), B. aus Anthranilarinsäure durch Diazotieren in schwefelsaurer Lsg. und Zers. durch Wasserdampf; durchsichtige, rhomboide Täfelchen aus W.; schm. nicht bis 355°, fängt von 325° ab an, sich unter Zusammensintern und Dunkel-färbung zu zers.; l. in h. W., A., Eg., ll. in Methylalkohol; kaum l. in den übrigen Lösungsmitteln; ziemlich starke S.; ihre wss. Lsgg. färben Kongopapier blau; bildet wl., weiße Ag., Ca- und Mg-Salze; ihre Lsgg. werden durch FeCl₃ rot gefärbt. — *3-Acetamino-1,6-benzarsinsäure (1-Carboxy-3,6-acetarsanilsäure)*, C₉H₁₀O₆NAs = COOH(1)·C₆H₃·(NH·CO·CH₃)₂(3)·AsO(OH)₂(6), B. aus 1-Methyl-3,6-acetarsanilsäure durch Oxydation mit KMnO₄ (wie oben); spröde Nadeln aus W.; F. ca. 260° unter Zers.; Eigenschaften u. chemisches Verhalten gleich der isomeren Acetantranilsäure, ist aber empfindlicher gegen Einw. starker SS. und kann deshalb auf diesem Wege nicht hydrolysiert werden. — *3-Amino-1,6-benzarsinsäure*, C₇H₈O₆NAs = COOH(1)·C₆H₃(NH₂)₂(3)·AsO(OH)₂(6), B. aus ihrem Acetylprod. durch Kochen mit methylalkoh. Kalilauge am Rückfluß, Verdampfen des A. nach Zusatz von W. u. HCl u. Fällern mit HCl (1,19) nach dem Erkalten; dünne, eiskrystallähnliche Blättchen aus W.; gleicht im physikalischen und chemischen Verhalten der isomeren Anthranilarinsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3859—65. 21/11. [25/5.] 1908. Frankfurt a. M. Chem. Abt. des GEORG SPEYER-Hauses u. Lab. von L. CASSELLA & Co.) BUSCH.

R. Fosse, *Sekundäre diarylierte aromatische Alkohole. Ersatz des Hydroxyls durch Methylenreste.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1075—80. 20/11. 1908. — C. 1906. II. 885; 1907. I. 116. 487; II. 1696; 1908. I. 643; II. 64.) DÜSTERBEHN.

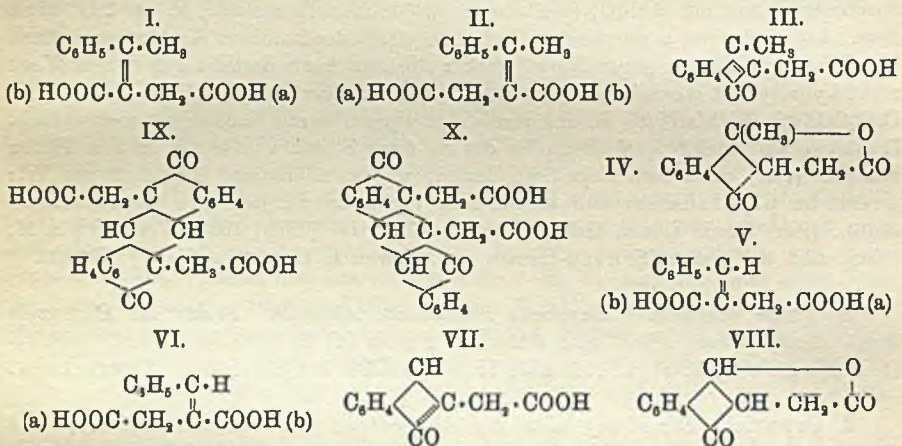
J. Popovici, *Bemerkung über die Abhandlung von Wilhelm Steinkopf und Czeslau Benedek: Über o-Bromphenyl- und Phenylbromacetamid.* Das von STEINKOPF u. BENEDEK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3597; C. 1908. II. 1686) beschriebene o-Bromphenylacetamid ist von dem Vf. (Dissert. Berlin 1906) als Nebenprod. bei der Verseifung des o-Brombenzylcyanids mit rauchender HCl erhalten worden; Krystalle aus A., F. 186—187°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4052. 21/11. [4/11.] 1908.) SCHMIDT.

H. Cousin und H. Hérissey, *Oxydation des Eugenols durch das oxydierende Enzym der Pilze und durch Eisenchlorid; Bildung von Dehydrodieugenol.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1066—70. 20/11. 1908. — C. 1908. II. 508.) DÜSTERB.

H. Cousin und H. Hérissey, *Oxydation des Isoeugenols. Über das Dehydro-diisoeugenol.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1070—75. 20/11. 1908. — C. 1908. II. 868.) DÜSTERBEHN.

Hans Stobbe und Otto Horn, *Die Konfiguration der Phenylitaconsäure und Phenylatronsäure. (4. Abhandlung über Indonessigsäuren.)* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem.

Ges. 37. 1619; C. 1904. I. 1418.) Von den beiden isomeren γ -Methyl- γ -phenylitaconsäuren (I. und II.) liefert I. mit k., konz. H_2SO_4 gelbe Methylindonessigsäure (III.) und farbloses Methylhydrindonacetolacton (IV.), während II. lediglich in das farblose Anhydrid übergeführt wird. Vf. haben das analog konstituierte Säurepaar, die Phenylitaconsäure u. die Phenylitaconsäure in gleicher Weise untersucht, die von FITTIG aufgestellte Formulierung (V., bezw. VI.) bestätigt und gleichzeitig die Konfiguration der beiden SS. bestimmt. Die (mühsam darstellbare) Phenylitaconsäure läßt sich durch H_2SO_4 glatt „indonisieren“; dabei treten drei Verb. auf, die monomere Indonessigsäure (VII), das Hydrindonacetolacton (VIII.) und (in geringer Menge) eine bimere Indonessigsäure (IX., bezw. X.). Hieraus folgt, daß der Phenylitaconsäure die Raumformel V. zukommt. Da die isomere S. durch k., konz. H_2SO_4 nicht in ein Indonderivat verwandelt wird, sondern das farblose Anhydrid liefert, so ist für sie die Formel VI. bewiesen. Die Indonessigsäure (VII.), das Anfangsglied der Gruppe, ist gelb (ihr Semicarbazon hellgelb); sie enthält 3 Chromophore: $\cdot C_6H_4(C:O) \cdot C: C$, resp. $\cdot C_6H_4(C:N) \cdot C: C$ in konjugierter Folge. Das Hydrindonacetolacton (VIII.), das einen Chromophor weniger enthält, ist farblos; es liefert mit Basen nicht farblose Salze der γ -Oxysäure, sondern direkt die gelben Salze der Indonessigsäure. — Für die Konstitution der bimeren Indonessigsäure, die wegen ihrer Farblosigkeit weniger Chromophore enthalten dürfte, kommen die Formeln IX., bezw. X. in Betracht.



Für die Darst. der *Phenylitaconsäure* (V.) wurde das Verf. von FITTIG, BROOKE in einigen Punkten modifiziert; zum Teil zentimeterlange, durchsichtige Krystalle aus absol. Ä.; F. 149–151°. — Trägt man die trockne, gepulverte S. in kleinen Portionen in k., 99%ige H_2SO_4 ein, so wird die Fl. dunkelbraun; wird dann nach 5-stdg. Stehen (Temp. nicht über -5°) das Rk.-Prod. mit gestoßenem Eis + Ä. behandelt u. der äth. Auszug mit Sodalg. geschüttelt, so hinterbleibt im Ä. *Hydrindonacetolacton* (VIII.); farblose Nadeln aus Ä.; F. 123°; löst sich farblos in Ä., A., Aceton, Chlf., bildet aber mit 10%ig. NaOH eine gelbe Lsg., aus der beim Ansäuern gelbe Indonessigsäure gefällt wird. — Aus der Sodalg. gewinnt man durch Ansäuern mit verd. H_2SO_4 , neben geringen Mengen der binären S., α -Indonessigsäure (VII.); die Trennung beider geschieht durch CS_2 , in welchem letztere leichter l. ist. Sie bildet Büschel kurzer Nadeln aus CS_2 , bezw. kleine, citronengelbe Prismen aus Bzl.; F. 99°; ll. in A., Ä., Chlf., Eg., schwerer in Bzl. und CS_2 ; unl. in PAe. und W.; die Alkalisalze sind goldgelb. — *Semicarbazon*, gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 199° unter Zers. — *Bimere Indonessigsäure*, $C_{12}H_{16}O_6$ (IX., bezw. X.); farblose

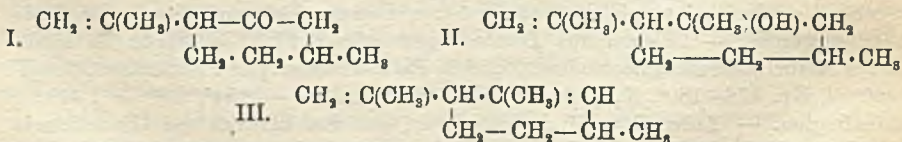
Krystalle aus verd. A.; F. 220°; ll. in A. und Aceton; wl. in Ä. und Bzl., noch schwerer in W. und den übrigen Solvenzien (Mol.-Gew. nach Siedemethode in Aceton). Löst sich in k. Sodalsg. farblos; die gelbe Lsg. in k., 10%ig. NaOH wird beim Verdünnen farblos, beim Erwärmen blauviolett, dann braun. Aus der farblosen Lsg. in H₂SO₄ fällt die Verb. beim Verdünnen wieder aus; Acetylchlorid löst gleichfalls ohne Färbung. — *Phenylitaconsäure* (VI.) liefert durch Einw. von k., konz. H₂SO₄ (wird erst gelb, dann orange, dann rotbraun) *Phenylitaconsäureanhydrid*, das man von unveränderter S. durch k. Sodalsg. trennt; Krystalle aus Chlf.; F. 164°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3983—88. 21/11. 1908. Leipzig. Chem. Lab. der Univ.)

JOST.

Edward Kremers, *Die Isoterpene Flawitzkys*. In einer 1891 erschienenen Abhandlung (The limonene group of terpenes. Trans. of the Wisconsin Acad. of Sciences, Arts and Letters. Vol. 8) hat Vf. bereits darauf hingewiesen, daß die *Isoterpene* FLAWITZKYS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1406. 2354; 20. 1956) mehr oder weniger verunreinigte Limonene sind. Zwei Jahre später hat er mit seinen Mitarbeitern M. H. Strehlow, der die betreffenden Verb. aus linksdrehendem Terpentinöl, und E. Williams, der amerikanisches Terpentinöl verarbeitete, die FLAWITZKYSche Unters. nachgearbeitet und bestimmt nachweisen können, daß optisch aktives Pinen über das entsprechende Terpeneol hinweg in optisch-aktives Limonen umgewandelt werden kann; die vorliegende Abhandlung enthält die Einzelheiten der damals ausgeführten Untersuchung. Abweichend von der Arbeitsweise FLAWITZKYS wurde die Dehydratation der aus den Terpentinölen gewonnenen Terpeneole durch 8-stdg. Erhitzen mit der doppelten Menge KHSO₄ auf 180° bewirkt; die gebildeten KW-stoffe, Limonen u. Dipenten, wurden durch die Nitroschloride und Nitrolbenzylamine, Dipenten auch durch das Tetrabromid identifiziert. Was FLAWITZKY aus dem Vergleich der physikalischen Eigenschaften schloß, daß seine Isoterpene identisch seien mit den KW-stoffen, die jetzt als Limonene bezeichnet werden, hat sich also vollauf bestätigt, und ebenso seine Vermutung, daß neben Limonen gleichzeitig auch Dipenten aus den Terpenhydraten entsteht. (Pharmaceut. Review 26. 102—6.)

HELLE.

Alfred Ebert, *Über Isopulegon*. Unterwirft man das nach den Angaben von TIEMANN u. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 22; C. 97. I. 414) aus Citronellal zu erhaltende *Isopulegon* (I.) in äth. Lsg. der Einw. von Mg-Methyljodid, so entsteht *Methylisopulegylalkohol*, C₁₁H₁₆OH (II.), schwach gelblich gefärbte, geraniol-ähnlich riechende Fl., Kp₁₂ 93—94°, D.²⁰ 0,91085, [α]_D²⁰ = 19,54°, n_D²⁰ = 1,46992. Mit POCl₃ reagiert diese Verb. in äth. Lsg. schon bei gewöhnlicher Temp. unter B. von *Methylisopulegylchlorid*, C₁₁H₁₅Cl, farblose Fl. vom Kp₁₀ 92—93°, die bei 3-stdg. Kochen mit alkoh. K-Acetat unter HCl-Abspaltung übergeht in *Methylisopulegen* (III.),



farblose Fl., Kp₁₂ 95—97°, Kp₇₅₀ 182—184°, D.²⁰ 0,84, [α]_D²⁰ = +46,27°, n_D²⁰ = 1,4724. Auch durch Acetylieren von Methylisopulegylalkohol und Dest. des rohen Acetylderivats unter gewöhnlichem Druck läßt sich Methylisopulegen erhalten. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 46. 545—47. 24/10. 561—63. 31/10. 573—75. 7/11. 589—90. 14/11. 1908.)

HENLE.

Schimmel & Co., *Atherische Ole. Copaivabalsam, afrikan.* Der zur Dest. benutzte Balsam war dunkelbraun und fluorescierte deutlich grünlich; er roch sehr schwach, aber deutlich verschieden von anderen Copaivabalsamen. $D.^{15}$ 0,9919, $\alpha_D = -2^\circ 15'$; SZ. 61,4, EZ. 7,1. Bei der Dest. lieferte er 46,5% eines fast farblosen Öles, $D.^{15}$ 0,9215, $\alpha_D = +22^\circ 26'$; SZ. 2,2, EZ. 0, das sich in 95%ig. A. im Verhältnis 1:10 mit Opalescenz löste. — *Citronenöl.* Eine Anzahl authentischer Muster von Citronenöl, die aus den verschiedenen Distrikten Siciliens stammten u. jeweils gegen Ende der Monate Januar, Februar und März gepreßt worden waren, ließen in bezug auf die $D.^{15}$ (0,8569—0,8610) keine charakteristischen Verschiedenheiten erkennen. Die Drehung ($\alpha_D = +56^\circ 50'$ bis $+62^\circ 40'$) scheint, wiewohl nicht in allen Fällen, vom Januar zum März hin zur Abnahme zu neigen, am niedrigsten drehten von den untersuchten Ölen die Messinaer, am höchsten diejenigen von Taormina und Mascali. Der Abdampfrückstand der Öle betrug 2,2—3,6%; die Löslichkeit in 90%ig. A. (im Verhältnis 1:7) war in keinem Falle eine vollkommene. Der aus den Ölen durch fraktionierte Dest. gewonnene Vorlauf (10% des Öles) drehte meist um 2—3° niedriger, als die Öle selbst, in wenigen Fällen waren die Unterschiede noch geringer, und nur in einem, als Ausnahme zu betrachtenden Falle war die Differenz größer. In sämtlichen Ölen konnte, auch wenn nur 100 g in Arbeit genommen wurden, *Pinen* nachgewiesen werden, ein ganz geringer Pinengehalt eines Citronenöles darf also kein Grund sein, dieses als gefälscht zu beanstanden. Der nach einem noch nicht veröffentlichten Verf. ermittelte Gehalt an Citral schwankte zwischen 4,3 und 7,2%, hauptsächlich belief er sich auf 5—7%; die Märzöle wiesen fast durchgehends den niedrigsten Citralgehalt auf. — *Öl von Dalbergia Cumingiana.* Aus dem Holze von Dalbergia Cumingiana Benth. (Leguminosae); Ausbeute 0,5%. $D.^{20}$ 0,891, $\alpha_D^{20} = -4^\circ 31'$; EZ. 5, nach der Acetylierung 116. Es beginnt bei 260° zu sieden und geht bis 310° zum Teil über, bei weiterem Erhitzen tritt Zers. ein. — *Dillkrautöl* aus spanischem Dillkraut riecht charakteristisch, ist grünblau gefärbt und stark rechtsdrehend; $D.^{15}$ 0,9062, $n_D^{20} = 1,49185$. Es enthält d- α -Phellandren, Terpinen u. vielleicht auch Dipenten oder Limonen, sowie ferner Carvon u. Dillapiol. — Das *Öl von Eucalyptus Rudderi* J. H. Maiden ist rötlichbraun und hat $D.^{15}$ 0,942, $\alpha_D = -8,5^\circ$, $n_D^{20} = 1,4898$; es ist fast frei von Pinen, enthält kein Phellandren, nur etwa 0,5% Cineol und hat daher nur geringen Handelswert. — In Java dest. *Fenchelkrautöl* aus Stengeln u. Blättern von Foeniculum officinale, $D.^{15}$ 0,9837, $\alpha_D = +5^\circ 34'$, scheint wegen seines E. $+16,2^\circ$ besonders anetholreich zu sein. — In den Cohobationswässern der *Irisöl*-destillation wurden aufgefunden Acetaldehyd, Methylalkohol, Diacetyl u. Furfurol.

Ein auf Barbados destilliertes *Lemongrasöl* (aus Gras von Cochinsamen), $D.^{15}$ 0,900, $\alpha_D = -1^\circ$, zeichnete sich vor sonstigen westindischen Lemongrasölen durch gute Löslichkeit in 70%ig. A. bei gleichzeitig hohem Citralgehalt aus. Da Lemongrasöl meist nach seinem Citralgehalte bewertet wird, und sich bei der Best. des Citrals mittels neutralen und sauren Sulfits Unterschiede zwischen 2 und 5,5% ergeben, so darf bei vergleichenden Bestst. nur immer eine und dieselbe Methode benutzt werden. — In einer aus *Linalocöl* gewonnenen Fraktion wurde das bisher in der Natur noch nicht beobachtete, mittels Phthalsäureanhydrid isolierbare *Methylheptenol*, Kp. 178—180°, Kp.₃ 58—59°, $D.^{15}$ 0,8579, $\alpha_D = -1^\circ 34'$, $n_D^{20} = 1,44951$, aufgefunden. — *Lobeerblätteröl, kalifornisches*, aus den Blättern von Umbellularia californica Nutt. (Ausbeute 5,17%) war citronengelb und hatte $D.^{15}$ 0,9386, $\alpha_D = -23^\circ 37'$; SZ. 4,7, EZ. 5,5, nach der Acetylierung 50,8. — *Maaliharzöl.* Das Maaliharz, ein elemiähnliches, weiches Harz unbekannter Abstammung, liefert bei der Dest. mit Wasserdampf 16,08% eines hellgrünen, schwach balsamisch, etwas an Teerosen erinnernd riechenden, bei gewöhnlicher Temperatur fest werdenden Öles. Aus dem sich zwischen 65 und 80° verflüssigenden Krystallbrei läßt sich durch

Absaugen und nachfolgende Krystallisation aus 70%ig. A. oder PAe. ein bisher unbekannter Sesquiterpenalkohol, $C_{16}H_{26}O$, *Maalialkohol*, F. 105°, $[\alpha]_D = +18,333^\circ$, erhalten, der beim Erwärmen mit wasserentziehenden Mitteln, am besten mit konz. Ameisensäure, in das zugehörige *Maalisesquiterpen*, Kp.₇₅₄ 270,8—271°, D.¹⁵ 0,9190, $\alpha_D = +121^\circ 20'$, $n_D^{20} = 1,522\ 52$, übergeht. Es liefert weder ein Nitrosochlorid oder Nitrosat, noch Additionsprodd. mit HCl oder HBr; in Eg. gel., gibt es mit konz. H_2SO_4 indigblaue Färbung. Der Maalialkohol verbindet sich mit CrO_3 zu der additionellen Verb. $(C_{16}H_{26}O)_2CrO_3$, purpur- oder ziegelrote Nadelchen, F. 111°, die in den meisten organ. Lösungsmitteln ll. und relativ beständig ist, sich aber nur mit erheblichem Verluste umkrystallisieren läßt. Die vom Sesquiterpenalkohol abgetrennten flüssigen Anteile des Harzöles scheinen eine Lsg. des festen Alkohols in einem linksdrehenden Sesquiterpen zu sein. — *Öl von Monarda didyma L.* a) aus halbwelken Blüten (Ausbeute 0,32%): blaßgelb, D.¹⁵ 0,8665, $\alpha_D = -7^\circ 30'$, $n_D^{20} = 1,468\ 92$; SZ. 2,4, EZ. 4,4; ziemlich paraffinreich und daher wl. in 70%ig. A. — b) aus fast trocknen Stengeln und Blättern (Ausbeute 0,096%): citronengelb, D.¹⁵ 0,8855, $\alpha_D = -32^\circ 38'$, $n_D^{20} = 1,468\ 92$; SZ. 5,5, EZ. 20,4. Beide Öle riechen lavendelartig. — *Muskatblütenöl* aus frischer Muskatblüte (Ausbeute etwa 7,6%) hat nach DE JONG D.²⁰ 0,942, $\alpha_D^{20} = +7^\circ$, und ebenso *Muskatnußöl* (Java) aus frischen Muskatnüssen (Ausbeute etwa 3,8%), D.²⁰ 0,940, $\alpha_D^{20} = +10^\circ 26'$. — *Pappelknospenöl*. Zwei selbstdest. Öle hatten D.¹⁵ 0,8991 u. 0,8957, $\alpha_D = +5^\circ 16'$ und $+5^\circ 45'$, $n_D^{20} = 1,495\ 82$; SZ. 6,4 u. 2,8, EZ. 8,9 (nach der Acetylierung 32,5) und 8,2. — *Pastnaköl* enthält u. a. nicht unbeträchtliche Mengen *Capronsäure*. — *Patschuliöl*, aus Blättern der Java-Varietät dest., roch kalmusölartig u. hatte D.¹⁵ 0,9337, $\alpha_D = -7^\circ 45'$; SZ. 1,9, EZ. 6,6; l. in 6—7 Vol. und mehr 90%ig. A. mit schwacher Trübung. — *Pfefferminzöl, italienisches*, aus kultivierten Mitchampflanzen dest., D.¹⁵ 0,9090, $\alpha_D = -21^\circ 12'$, $n_D^{20} = 1,462\ 48$, SZ. 0,5, enthielt 3,35% Estermenthol, 50,5% Gesamtmenthol und 17,2% Menthon.

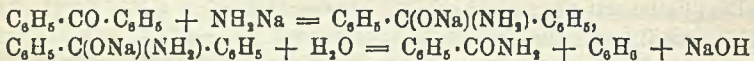
Sandelholzöl, ostafrikanisches. Sogen. ostafrikanisches Sandelholz (von einer Osyrisart, wahrscheinlich *Osyris tenuifolia* Engl.) gab 4,8% eines hellbraunen, im Geruch an Vetiver und gleichzeitig auch an Gurjunbalsam erinnernden Öles, D.¹⁵ 0,9477, $\alpha_D = -42^\circ 50'$, $n_D^{20} = 1,521\ 91$; EZ. 11,1, nach der Acetylierung 72,8. — Für *Spiköl* empfiehlt sich die Forderung, daß es bei 20° in 60%ig. A. im Verhältnis von mindestens 1 : 15 klar l. sein soll; nur sehr sesquiterpenreiche, bei der gewöhnlichen Destillationsart aber nicht erhältliche Öle entsprechen dieser Forderung nicht. Normales Spiköl kann auch schwach linksdrehend (bis $-0^\circ 49'$) sein, es muß aber trotzdem beim Fraktionieren einen rechtsdrehenden Vorlauf (10% des Öles) liefern. — *Ylang-Ylangöl* von Madagaskar war blaßgelb, fluorescierte schwach bläulich u. hatte D.¹⁵ 0,9577, $\alpha_D = -49^\circ 55'$, $n_D^{20} = 1,512\ 54$; SZ. 1,8, EZ. 113,2, nach der Acetylierung 160,2; im Geruch war es bestem Manilaöl nicht gleich. — *Zimtrindenöl* aus Mahé (Seychellen) hatte D.¹⁵ 0,9464—0,9670, $\alpha_D = -2^\circ 30'$ bis $-5^\circ 10'$, $n_D^{20} = 1,528\ 43$ — $1,532\ 71$; als Bestandteile wurden ermittelt: Zimtaldehyd (25—35%), Eugenol (6—8%, in einem Falle sogar 15%), Caryophyllen, β -Phellandren, Cymol u. Campher. — *Zittrwarsamenöl* enthält als Hauptbestandteil Cineol, daneben α -Pinen und Terpinen, Terpinenol und Terpeneol, ein um 250° sd. Sesquiterpen (D.¹⁵ 0,9170) und vielleicht einen festen Sesquiterpenalkohol.

Als Neuheiten werden beschrieben: *Öl von Artemisia arborescens L.* Ausbeute aus getrocknetem Kraute 0,62%; tief dunkelblau, im Geruch franz. Wermutölen gleichend. D.¹⁵ 0,9458, SZ. 9,8, EZ. 19,5. — *Öl von Artemisia indica*. 1. Aus jüngeren Pflanzen: goldgelb, D.¹⁵ 0,9573, $\alpha_D = +55^\circ 54'$, SZ. 6,7, EZ. 121,6. 2. Aus alten Pflanzen: bräunlichgelb, D.¹⁵ 0,9595, $\alpha_D = +38^\circ 40'$, SZ. 5,0, EZ. 138,7. Beide Öle rochen eigenartig, campherähnlich. — *Öl der Blätter von Evodia hortensis* Forst. (Usi). Ausbeute 0,09%; hellbraun, chinonartig riechend. D.¹⁵ 0,9450, $\alpha_D =$

—10°, $n_D^{20} = 1,49685$. — *Öl von Lantana odorata L.* Ausbeute aus den bei 100° getrockneten Blättern 0,16%; citronengelb, Geruch ysoartig, an Ambra erinnernd. $D.^{15} 0,9149$, $\alpha_D = -1^\circ 36'$, $n_D^{20} = 1,49630$; EZ. 4,7, nach der Acetylierung 51,0. Es enthält hauptsächlich oberhalb 200° sd. Bestandteile. — *Öl aus Mumutagraswurzelknollen* (einer Andropogonart). Ausbeute 1,05%; braun, im Geruch an Vetiveröl erinnernd. $D.^{15} 0,9845$, $\alpha_D = +41^\circ 50'$, $n_D^{20} = 1,51505$; SZ. 0,9, EZ. 13,3, nach der Acetylierung 65,2. — *Öl aus den Blättern einer Nelitrisart* (Nuanua). Ausbeute bei Dampfdest. 0,63%, bei Wasserdest. 0,104%; Geruch mehr oder weniger ambraartig. $D.^{15} 0,9025$, resp. 0,9373, $\alpha_D = +9^\circ 30'$, resp. $-10^\circ 10'$, $n_D^{20} = 1,48490$, resp. 1,50142; SZ. 2,2, resp. 11,0, EZ. 7,4, resp. 11, l. in 90%ig. A. unter Paraffinabscheidung. — *Öl von Tagetes patula L.* Ausbeute aus den frischen Blütenköpfen (mit Hüllkelch) 0,1%; goldgelb, kräftig aromatisch riechend. $D.^{15} 0,8856$, $\alpha_D = -5^\circ 35'$, $n_D^{20} = 1,49714$; SZ. 2,0, EZ. 18,7, nach der Acetylierung 74,3.

Dem Berichte ist eine aus dem Laboratorium von ED. KREMERS stammende Arbeit von Naojro Inouye über *japanische Pfefferminze* und deren äth. Öl beigegeben. (Geschäftsbericht. Oktober 1908. Miltitz b. Leipzig.) HELLE.

A. Haller und Ed. Bauer, *Über die Produkte der Einwirkung des Natriumamids auf die Ketone*. Unter den Prodd. der Einw. von Natriumcampher auf Benzophenon haben Vf. neben Diphenylmethylenampher (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 971; C. 1906. I. 1827) häufig Benzoesäure und Benzamid aufgefunden. Die Ggw. der beiden letzteren Verb. kann nur auf die Einw. von Natriumamid auf Benzophenon zurückgeführt werden. Aus diesem Grunde haben Vf. die Einw. von Natriumamid auf gewisse aromatische Ketone in Ggw. eines neutralen Lösungsmittels studiert. — Erhitzt man eine Lsg. von Benzophenon in Bzl. oder Toluol mit Natriumamid zum Sieden, so bildet sich bald ein reichlicher, weißer Nd., dem manchmal eine intensive blaue Färbung vorausgeht, bald löst sich das Amid langsam auf, worauf manchmal ein Nd. folgt. Die blaue Färbung ist ohne Zweifel auf die Ggw. kleiner Mengen von metallischem Na im Natriumamid zurückzuführen, während die B. des erwähnten Nd. der Verwendung eines nicht völlig trockenen Lösungsmittels zuzuschreiben ist. Bei der Zers. mit W. liefert der Nd., bezw. die Reaktionsmasse gemäß der Gleichung:



Benzamid neben etwas Benzoesäure. Läßt man frisch bereitetes, reines Natriumamid auf Benzophenon in Ggw. eines völlig trockenen Lösungsmittels einwirken, so erhält man eine Lsg., die beim Erkalten die Verb. $C_6H_5 \cdot C(ONa)(NH_2) \cdot C_6H_5$ als Krystallkruste abscheidet. Durch W. wird diese Verb. in Benzophenon, NH_3 und NaOH zerlegt.

p-Tolylphenylketon liefert unter den gleichen Bedingungen, d. h. wenn das Lösungsmittel nicht völlig trocken ist, ein Gemisch aus nahezu gleichen Mol. Benzamid und *p*-Toluylamid, Anisylphenylketon ein solches aus Benzamid und Anisäureamid, Fluorenon dagegen ausschließlich Diphenyl-*o*-carbonsäureamid, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$, F. 177°. Bei Anthrachinon bleibt diese Rk. aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 824—26. [9/11.* 1908.]) DÜSTERBEHN.

Fritz Ullmann und Walter Bruck, *Studien über 2,4-Dinitro- α -naphthol*. 2. Mitteilung.) (Vgl. ULLMANN, NÁDAI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1870; C. 1908. I. 153.) Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin geben mit Dinitronaphthol in der Kälte ausschließlich den Toluolsulfosäureester des Dinitronaphthols, in der Wärme

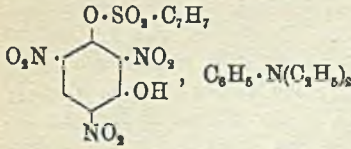
unter Ersatz der Hydroxylgruppe durch Cl nur 2,4-Dinitro-1-chlornaphthalin. Beide Verb. reagieren mit Basen unter B. von α -Naphthylaminderivaten, die man auch direkt bei Hinzufügen der Base zu einem erwärmten Gemisch von Dinitronaphthol, Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin erhält. — Beim Erwärmen von 2,4-Dinitronaphthol (1) mit Diäthylanilin und p-Toluolsulfochlorid auf dem Wasserbade erhält man das 2,4-Dinitro-1-chlornaphthalin, $C_{10}H_6Cl(NO_2)_2$; gelbe Nadeln aus Bzl., F. 146,5° (korr.); wl. in der Kälte in Aceton, Bzl., Essigsäure, in der Wärme in Lg., Ä., A.; wird durch verd., wss., sd. Alkalien allmählich in das Dinitronaphthol zurückverwandelt. — Den p-Toluolsulfosäureester des 2,4-Dinitronaphthols (I), $C_{10}H_6(NO_2)_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$, erhält man, wenn man zu einem erwärmten und dann wieder abgekühlten Gemisch vom Dinitronaphthol und Diäthylamin das Sulfochlorid hinzugibt u. intensiv rührt oder schüttelt; fast farblose Blättchen aus Essigsäure + A.; F. 159,5° (korr.); l. in Bzl., Eg., wl. in sd. A., kaum l. in Ä.; wird durch wss. NaOH oder von alkoh. Lauge in seine Komponenten gespalten. — Aus Dinitronaphthol, Pyridin u. Toluolsulfochlorid bei 80° wird das toluolsulfosaure Dinitronaphthylpyridinium, $C_5H_5N[C_{10}H_6(NO_2)_2] \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$, erhalten; Blättchen aus absol. A., F. 205° unter Zers., l. in W., wl. in A.; unl. in Ä., Bzl., Lg.; färbt sich beim Aufbewahren rot. Die wss. Lsg. färbt sich mit Alkalien oder NH_3 blauviolett u. scheidet nach einiger Zeit unter Entfärbung einen Nd. aus, der sich alsbald braunschwarz färbt.

Das 2,4-Dinitronaphthylamin (I), $C_{10}H_6(NO_2)_2 \cdot NH_2$, erhält man, wenn man NH_3 in eine sd. Nitrobenzollsg. des Toluolsulfosäuredinitronaphthylesters einleitet oder eine Lsg. des Esters in Diäthylanilin mit wss. NH_3 schüttelt oder das Chlordinitronaphthalin in sd. Amylalkohol mit gasförmigem NH_3 behandelt. — Sowohl aus dem Ester wie aus der Chlorverb. entsteht in Diäthylanilin mit 33% ig. Dimethylaminlsg. das 2,4-Dinitronaphthyl-1-dimethylamin, $C_{10}H_6(NO_2)_2 \cdot N(CH_3)_2$; orangefarbene Nadeln aus verd. A., F. 88° (korr.); unl. in W., l. in w. Ä. u. Lg., ll. in A. und Bzl. mit gelber Farbe. — 2,4-Dinitronaphthyl-1-benzylamin, $C_{10}H_6(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, wird aus der Cl-Verb. und Benzylamin in sd. A. erhalten; orangefarbene Nadeln aus A., F. 139° (korr.); wl. in A., Ä. u. Lg., ll. in Bzl. und Eg., wird durch sd. NaOH in Benzylamin u. Dinitronaphthol gespalten. — Das 2,4-Dinitronaphthyl-1-phenylamin, $C_{10}H_6(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht in sd. Bzl. aus Anilin und dem Sulfosäureester oder aus Anilin und der Chlorverb. in sd. Toluol, sowie durch Hinzufügen von Anilin zu der Schm., die aus Dinitronaphthol, Diäthylanilin und Toluolsulfochlorid bei 80 bis 90° erhalten wird; orangefarbene Blättchen aus Eg., F. 180° (korr.), wl. in Ä. und A., ll. in Bzl.; sl. in Eg. — Die Dinitroverb. wird in sd., 50% ig. A. durch Zinkstaub in Ggw. von Salmiak zu 2,4-Diaminonaphthyl-1-phenylamin, $C_{10}H_6(NH_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, reduziert; Nadeln aus Bzl., F. 190° (korr.), l. in Essigsäure u. Bzl., wl. in A., kaum l. in Ä. u. Lg. — Bei der Dest. des Triamins mit PbO entsteht das 6-Aminonaphthophenazin von O. FISCHER und HEPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 845). — Das 2,4-Dinitronaphthyl-1-oxypheylamin, $C_{10}H_6(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, wird aus Sulfosäureester u. o-Aminophenol in sd. A. erhalten; orangefarbene Nadeln aus Bzl., F. 178° (korr.); unl. in Lg., ll. in Ä., A. und sd. Essigsäure, sl. in Aceton mit Orangefarbe; gibt beim Kochen mit 30% ig. NaOH Dinitronaphthol. — Dinitrochlornaphthalin gibt mit einer w., methylalkoh. Na-Methylatlösung den 2,4-Dinitro- α -naphtholmethyläther, $C_{10}H_6(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$; gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 97°, l. in w. A., Bzl., Ä.; wl. in Lg.; kaum l. in W. — Auf analoge Weise wird auch der 2,4-Dinitro- α -naphtholäthyläther gewonnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3932—39. 21/11. [2/11.] 1908. Berlin. Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Fritz Ullmann und Walter Bruck, *Studien über Styphninsäure*. (3 Mitteilung.) (Vgl. vorstehendes Ref.) Während Pikrinsäure und Trinitrokresol mit Toluolsulfochlorid u. Diäthylanilin die entsprechenden Cl-Derivate geben, tritt beim Trinitro-

resorcin (*Styphninsäure*) keine analoge Rk. ein. Es bildet sich vielmehr, wenn man die S. mit dem obigen Gemisch auf 80° erwärmt, das *Diäthylanilinsalz des Trinitroresorcintoluolsulfosäureesters* (s. nebensteh. Formel); gelbe Blättchen aus A. oder Eg.; F. 164° unter Zers., unl. in Lg., wl. in h. A. u. Bzl., ll. in Essigsäure; gibt beim Kochen mit A. u. HCl Styphninsäure. — Beim Übergießen mit Anilin gibt der Ester das *3-Oxy-2,4,6-trinitrodiphenylamin*, C₁₂H₉(OH)(NO₂)₃·NH·C₆H₅;



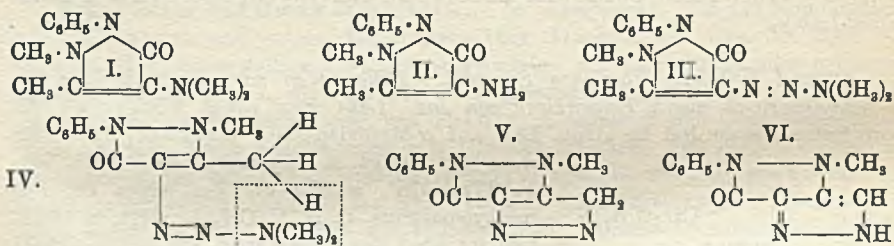
orange-gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 162° (korr.); kaum l. in Ä. u. Lg., ll. in Bzl.; sl. in Eg. mit gelber Farbe, l. in NaOH mit roter Farbe; zers. sich beim Kochen der alkal. Lsg. unter B. von Anilin. — *Diäthylanilinsalz des Trinitroresorcins*, C₁₆H₁₃O₈N₄. Gelbe Nadeln aus A., F. 159°, unl. in Ä. u. Lg., ll. in sd. A., Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3939—40. 21/11. [2/11.] 1908. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Ed. Laubé und C. König, *Über Dianthrachinonylphenylendiamin*. (4. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3562; C. 1907. II. 1417.) Aus 1-Chlor-2-oxyanthrachinon, p-Nitranilin, K₂CO₃ und Cu-Acetat in sd. Nitrobenzol wird das *1-p-Nitroanilido-2-oxyanthrachinon*, C₂₀H₁₃O₅N₃, erhalten; dunkelbraunes Pulver aus Pyridin, F. 342° (korr.); swl. in Chlf. und Eg.; ll. in Pyridin, Nitrobenzol u. Anilin mit roter Farbe. — Beim Kochen mit Natriumsulfid und W. gibt die Nitroverb. das *1-p-Aminoanilido-2-oxyanthrachinon*, C₂₀H₁₄O₅N₂; schwarzes Pulver aus Eg.; unl. in A., Bzl.; ll. in Eg., Pyridin und Nitrobenzol. — Aus der Aminoverb. wird durch Chloroxyanthrachinon u. Cu in sd. Nitrobenzol das *2,2'-Dioxy-1,1'-dianthrachinonyl-p-phenylendiamin*, C₁₄H₆O₃(OH)·NH·C₆H₄·NH·C₁₄H₆O₃·OH, erhalten; schwarzbraunes Pulver, schm. oberhalb 360°; wl. in Nitrobenzol, Dimethylanilin u. Pyridin. — 2-Methyl-1-aminoanthrachinon, p-Dibrombenzol, Cu-Acetat u. K₂CO₃ geben in sd. Nitrobenzol das *1-p-Bromanilido-2-methylanthrachinon*, C₂₁H₁₄O₂NBr; scharlachrote Nadeln aus A., F. 190° (korr.); unl. in A., ll. in Eg., Toluol; sl. in Chlf. — Neben dieser Bromverb. entsteht das *2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl-p-phenylendiamin*, C₁₄H₆O₂(CH₃)·NH·C₆H₄·NH·C₁₄H₆O₂(CH₃); schwarzes Pulver aus Toluol; unl. in A., Eg.; wl. in Toluol mit carminroter Farbe, sl. in Chlf. mit violetter Farbe. — *1-p-Nitro-o-chloranilido-2-methylanthrachinon*, C₂₁H₁₃O₂N₂Cl, wird aus 1-Amino-2-methylanthrachinon, 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol, Na-Acetat u. Cu-Acetat in sd. Nitrobenzol erhalten; kupferglänzende Blättchen aus Pyridin-A., F. 272—273°; ll. in Pyridin u. Nitrobenzol. — Das Nitroderivat gibt beim Erhitzen mit 2-Methylaminoanthrachinon, Naphthalin, K₂CO₃ u. Cu im Rohr auf 250° das *2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl-p-nitro-o-phenylendiamin*, C₁₄H₆O₂(CH₃)·NH·C₆H₃(NO₂)·NH·C₁₄H₆O₂(CH₃); besitzt einen sehr hohen F.; fast unl. in allen organischen Lösungsmitteln. — 1-Aminoanthrachinon gibt mit 2-Chlor-1-acetylnaphthylamin, K₂CO₃ und Cu-Acetat in sd. Nitrobenzol das *1-o-Acetylamino-naphthylaminoanthrachinon (1-Anthrachinonylacetyl-o-naphthylendiamin)*, C₂₆H₁₈O₂N₂; braunes Pulver aus Pyridin + A., schm. hoch, swl. in Eg., ll. in Pyridin, Nitrobenzol u. Anilin. — Beim Erhitzen der Acetylverb. mit konz. HCl im Rohr auf 150° entsteht das *1-Anthrachinonyl-o-naphthylendiamin*; schwarzes Pulver. — Läßt man auf diese Verb. 1-Chloranthrachinon in sd. Nitrobenzol in Ggw. von Cu einwirken, so erhält man das *1,1'-Di-anthrachinonyl-o-naphthylendiamin*, C₁₄H₇O₂·NH·C₁₀H₆NH·C₁₄H₇O₂; schwarzbraunes Pulver aus Pyridin, F. 350°; l. in Nitrobenzol; wl. in Pyridin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3874—79. 21/11. [28/10.] 1908. Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

E. Jungfleisch und H. Leroux, *Über die Identität des Ilicylalkohols mit α-Amyrin*. Der von J. PERSONNE aus dem Vogelgeim der gewöhnlichen Stech-

palme isolierte Ilcylalkohol (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 98. 1585; C. 84. 618) hat sich bei einer nochmaligen Nachprüfung als identisch mit α -Amyrin, $C_{80}H_{50}O$, F. 181—181,5°, $[\alpha]_D = +91^{\circ}8$ (in Bzl., $c = 4$), erwiesen. Acetat, F. 220°, $[\alpha]_D = +77^{\circ}9$ (in Bzl., $c = 3,6$). Benzoat, F. 192°, $[\alpha]_D = +93^{\circ}10$ (in Bzl., $c = 3,4$). Das Benzoat ist dimorph; es krystallisiert aus Aceton bald in großen, orthorhombischen Prismen vom F. 192° (MAQUENNEScher Block), bald in langen Nadeln, die auf dem MAQUENNESchen Block bei 170° schm., um beim weiteren Erhitzen wieder zu erstarren und dann bei 192° von neuem zu schm. Beim langsamen Erhitzen schm. auch die Nadeln erst bei 192°. — Wahrscheinlich ist auch der Ilcylalkohol von DIVERS und KAVAKITA, sowie der von MORA aus dem Harzbalsam von *Dacryodes hexandra* isolierte Körper nichts anderes als α -Amyrin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 862—64. [9/11.*]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] 28. 481—86. 1/12. 1908.) DÜSTERBEHN.

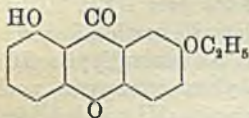
Friedrich Stolz, *Über Diazoantipyridimethylamin*. Nach dem DRP. 203 753 entsteht 4-Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (I.) durch Einw. von Nitrosodimethylamin (allein oder in Ggw. von Cu-Pulver) auf 4-Aminoantipyridin (II.); eine Nachprüfung hat indessen ergeben, daß weder Dimethylaminoantipyridin, noch das als Zwischenprod. angenommene Diazoantipyridimethylamin (III.) sich bildet; die beiden genannten Körper reagieren überhaupt nicht miteinander. Beim Erhitzen spaltet das Diazoantipyridimethylamin, das sich leicht durch Kuppeln von Diazoantipyridin mit Dimethylamin herstellen läßt, Dimethylamin ab (nicht, wie das Patent angibt, N_2); dabei entsteht, nach dem in IV. dargestellten Schema, die tautomere Form des Indazols des Antipyridins, das 1-Phenyl-2-methyl-3,4-pyrazo-5-pyrazolon, $C_{11}H_{10}ON_4$ (V.), oder, umgelagert, VI., bezw. VII. Da sich diese Verb. gleichfalls beim Kochen des Diazokörpers mit Xylol bildet, so müßte, falls aus Nitrosodimethylamin und Aminoantipyridin wirklich Diazoantipyridimethylamin sich bilden sollte, beim Kochen einer Xylollsg. beider Substanzen die Verb. $C_{11}H_{10}ON_4$ entstehen, was nicht der Fall ist.



Löst man Aminoantipyridin in verd. HCl, diazotiert und filtriert unter Kühlung in eine 10%ige, wss. Dimethylaminlsg., so entsteht *Diazoantipyridimethylamin* (III.); bräunlichgelbe Blättchen aus lauwarmem Bzl.; F. bei raschem Erhitzen ca. 107°, bei langsamem 110—112°; ll. in A., Bzl., auch in verd. S.; aus letzterer Lsg. wird es durch NH_3 und Zusatz von NaCl gefällt. — In analoger Weise gewinnt man *Diazoantipyridindihäthylamin*, $C_{16}H_{14}ON_5$, durch Kuppeln von Diazoantipyridin und Dihäthylamin in wss. Lsg.; lichtbräunliche Prismen aus Bzl.-Lg.; F. 111—112°; ll. in A., Bzl., sowie in verd. S.; wl. in W.; liefert beim Erhitzen, wie die Dimethylaminverb., 1-Phenyl-2-methyl-3,4-pyrazo-5-pyrazolon (V.). Zur Darst. erhitzt man im H_2SO_4 -Bad etwa 1 Stde. auf 130—140°, löst in A., setzt W. bis zur Trübung zu und läßt eindunsten; einfacher gewinnt man das Prod. durch 2-stdg. Kochen des Diazoantipyridimethyl-, bezw. -dihäthylamins mit Xylol; aus der Xylollsg. krystallisiert die Substanz beim

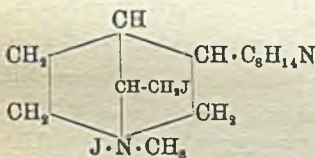
Erkalten aus. Sie bildet orangefarbige Kryställchen aus 50%ig. A. (worin h. ll.); F. 173°; ll. in A.; kaum l. in W.; ll. in konz. HCl; l. in verd. NaOH. Das Phenylmethylpyrazopyrazolon enthält ein acylierbares H-Atom; kocht man die Lsg. in Acetanhydrid einige Minuten, so erhält man die *Acetylverb.*, $C_{13}H_{12}O_2N_4$; fast farblose Kryställchen (aus Eg. umkrystallisierbar); F. 202–203°; wl. in A.; unl. in W.; wird beim Erwärmen mit A. und Natronlauge gelöst und verseift. Durch Neutralisieren mit verd. S. wird das ursprüngliche Pyrazopyrazolon gefällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3849–54. 21/11. [28/10.] 1908. Höchst a. M. Farb. vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING.) JOST.

J. Herzig und K. Klimosch, *Über die beiden isomeren Monoalkyläther des Euxanthons*. (Vgl. HERZIG, Monatshefte für Chemie 12. 161; C. 91. II. 300; GRAEBE, ADERS, LIEBIGS Ann. 318. 365; C. 1901. II. 1351.) Im Gegensatz zur isomeren α -Verb. ist der nebenstehende *Euxanthonmonoäthyläther* in verd. Alkalien



mit intensiv gelber Farbe l. Das gelbe K-Salz, $KO \cdot C_{15}H_{13}O_2 \cdot OC_2H_5$, ist in wss. Lsg. ziemlich beständig; erst nach dreimaligem Umkrystallisieren war hydrolytische Spaltung bemerkbar. Mit Jodalkyl oder Dimethylsulfat entsteht weißer Diäther, mit CO_2 wird der weiße Monoäther regeneriert. — Der obige Monoäthyläther gibt auch farbige Verbb. mit Säuren und l. sich in H_2SO_4 oder HCl intensiv gelb. Das Hydrochlorid scheidet sich beim Erkalten der w. HCl-Lsg. in orangegelben Nadeln aus; es entsteht auch beim Einleiten von HCl-Gas in die Eg.-Lsg. des Äthers. Man wäscht mit HCl oder HCl gesättigtem Eg. nach. Beim Trocknen an der Luft spaltet sich allmählich, bei 100° momentan HCl unter Rückbildung des weißen Äthers ab. — $(C_{15}H_{13}O_2 \cdot HCl)_2 \cdot SnCl_4$, entsteht beim Versetzen des Hydrochlorids mit einer konz., $SnCl_4$ -haltigen Lsg. von $SnCl_2$ in konz. HCl oder direkt mit $SnCl_4$; gelbe Nadeln, bei 100° beständig, zers. mit k. W. quantitativ in Euxanthonäthyläther, HCl und Zinnsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3894–97. 21/11. [3/11.] 1908. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Amand Valeur, *Über das Spartein. Neuer Weg zur Ringschließung des α -Methylsparteins durch Einwirkung von Jod*. Läßt man etwas weniger als die berechnete Menge Jod in alkoh. Lsg. auf α -Methylspartein einwirken, so erhält



man eine aus sl. A. krystallisierende Verb. vom F. 177–178°, welche die Zus. eines Dijod- α -methylsparteins, $C_{15}H_{25}N_2(CH_3)_2J_2$, zeigt, in Wirklichkeit aber das *Jodmethylat des Jodisoparteins* von nebenstehender Konstitution ist. Wird durch Zinkstaub und W. oder Zn und Essigsäure in α -Methylspartein, durch HJ und Phosphor bei 120° in Isosparteinjodmethylat verwandelt. Frisch gefälltes Silberoxyd entzieht dem Körper in Ggw. von W. das am N befindliche J unter B. einer quaternären Ammoniumbase. — Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß die B. des Isosparteinjodmethylats bei der Reduktion der Dijodverb. mittels HJ und P auf eine Isomerisierung des zunächst gebildeten α -Methylsparteins unter dem Einfluß der HJ zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 864–67. [9/11.* 1908.]) DÜSTERBEHN.

F. Muraro, *Zur Erwidernng von Biginelli auf meine Mitteilung über die „Löslichkeit der echten und falschen Chinintannate“*. Vf. polemisiert gegen BIGINELLI (Gaz. chim. ital. 38. I. 559; C. 1908. II. 1365) u. weist insbesondere den Vorwurf, daß seine frühere Arbeit (Gaz. chim. ital. 38. I. 427; C. 1908. II. 75) Ungenauig-

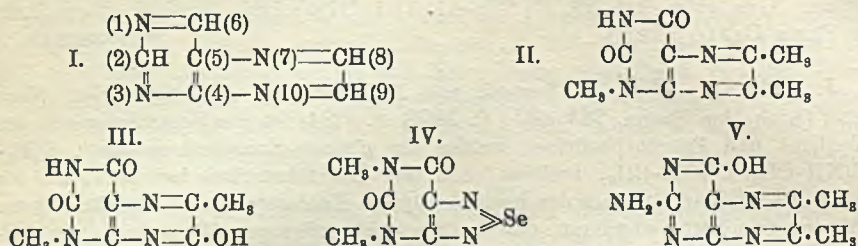
keiten enthielt, zurück. Zum Schluß erwähnt er noch, daß bei der Darst. der echten Tannate die Art des Tannins von Bedeutung ist. Er stellte mit 3 Tanninen verschiedener Herkunft echte Tannate her, die in der Zus. alle 3 voneinander abwichen. (Gaz. chim. ital. 38. II. 507—11. 1/11. [17/6.] 1908. Mailand. Chem. Lab. der Firma CARLO ERBA.) HEIDUSCHKA.

J. Gadamer, *Über die Isomerie von Ephedrin und Pseudoephedrin*. Nach EMDE (Arch. der Pharm. 245. 662; C. 1908. I. 1284) ist die Verschiedenheit des Ephedrins und Pseudoephedrins, welche die gleiche Konstitutionsformel, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CHOH \cdot CH_3$, besitzen, und ihre Überführbarkeit ineinander auf die leichte Invertierbarkeit eines der beiden unymm. Kohlenstoffatome zurückzuführen. Während nun EMDE annimmt, daß das die Stickstoffgruppe führende Kohlenstoffatom durch die HCl racemisiert wird, ist Vf. der Ansicht, daß das die alkoh. Hydroxylgruppe führende Kohlenstoffatom der Racemisierung anheimfällt. Die Hauptstütze für die Richtigkeit seiner Anschauung — wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen — erblickt Vf. in dem $[\alpha]_D$ der beiden Thioharnstoffe. Der Einfluß der Thioharnstoffgruppe auf das Drehungsvermögen müßte, wenn EMDERs Ansicht die richtige wäre, sich in entgegengesetzter Richtung auf die beiden Ephedrine bemerkbar machen, während tatsächlich in beiden Fällen eine Verschiebung nach der gleichen Richtung, nämlich nach links, erfolgt. — Ephedrinechlorhydrat, F. 215—216°, $[\alpha]_D^{20} = -35,3^\circ$ (2,0796 g gel. in W. zu 49,862 ccm). Ephedrin, F. 38—40°, $[\alpha]_D^{20} = -6,3^\circ$ (1,7914 g gel. in absol. A. zu 49,862 ccm); Thioharnstoff, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, derbe Prismen aus A., F. 115° unter Zers., $[\alpha]_D^{20} = -105,1^\circ$ (0,9678 g gel. in absol. A. zu 24,9554 ccm). Pseudoephedrin, F. 117—118°, $[\alpha]_D^{20} = +51,2^\circ$ (2,0274 g gel. in absol. A. zu 49,862 ccm); Thioharnstoff, ziemlich rechteckige Tafeln aus A., F. 122° ohne Zers., $[\alpha]_D^{20} = +22,8^\circ$ (1,0336 g gel. in absol. A. zu 24,9554 ccm). (Arch. der Pharm. 246. 566—74. 14/11. 1908. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Franz Sachs und Georg Meyerheim, *Über Azinpurine*. Bei der Kombination der von TRAUBE und seinen Mitarbeitern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3048; C. 1900. II. 1204) dargestellten 4,5-Diaminopyrimidine mit o-Diketonen oder α -Ketonensäuren entstehen Verbb., die sich von dem Azinpurin (I.) ableiten. Verbb. dieser Körperklasse wurden bisher nur von TRAUBE gelegentlich zur Charakterisierung seiner Diamine durch Kondensation mit Glyoxal erhalten. Die obigen o-Diamine kondensieren sich mit allen o-Dicarbonylverbb., so entsteht aus 3-Methyl-4,5-damino-2,6-dioxyypyrimidin u. Diacetyl das 3,8,9-Trimethyl-2,6-dioxyazinpurin. In analoger Weise reagieren Triketone, z. B. das Triketopentan. Andere Dicarbonylverbb., wie Brenztraubensäure bilden Trioxyazinpurine oder wie Mesoxalsäure Trioxyazinpurincarbonsäuren. Alloxan reagiert mit den Basen unter Ringsprengung und B. des Harnstoffs der Oxycarbonsäure. Ein Ringschluß der beiden o-ständigen Aminogruppen kann in den Diaminen auch durch Se unter B. eines selenhaltigen Fünfringes (s. u.) erfolgen. — Ein Vergleich des 3,8,9-Trimethyl-2,6-dioxypurins und des 1,3-Dimethyl-2,6,9-trioxyazinpurins mit den entsprechenden Purinderivaten, dem 3,8-Dimethylxanthin und der 1,3-Dimethylharnsäure, zeigte, daß die Löslichkeit der Azinpurinkörper geringer ist, der F. niedriger liegt als in der Purinreihe. — Die physiologischen Wirkungen der Azinpurinverbb. sind denen der entsprechenden Purinverbb. ähnlich, die harntreibende ist zwar noch vorhanden, aber nicht verstärkt, die krampferregende dagegen erhöht.

Aus dem Monomethyldiaminodioxypyrimidin (= Monomethylbase) in wss.-essigsaurer Lsg. wird bei kurzem Erwärmen mit Diacetyl in A. das 3,8,9-Trimethyl-2,6-dioxyazinpurin (II.) erhalten; Nadeln aus W., F. 328—330°; 1 Tl. l. sich in

294 Tln. W. von 100°, in 627 Tln. W. von 20°; in 385 Tln. 2%ig. HCl; l. in A., Essigsäure, Pyridin; die gelbe, wss. Lsg. fluoresciert grün. — In analoger Weise gibt das Dimethyldiaminodioxypyrimidin (= Dimethylbase) das *1,3,8,9-Tetramethyl-*



2,6-dioxyazipurin, $\text{C}_6\text{O}_2\text{N}_4(\text{CH}_3)_4$; Nadeln, F. 159,5°; 1 Tl. l. sich in 100 Tln. W., 2%ig. HCl und 2%ig. Essigsäure bei gewöhnlicher Temp., l. in A., Amylalkohol, Pyridin. — Aus der Monomethylbase in wss.-essigsaurer Lsg. wird durch Triketopentan in W. das *8-Acetyl-3,9-dimethyl-2,6-dioxyazipurin*, $\text{C}_8\text{HO}_2\text{N}_4(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, gewonnen; prismatische Krystalle aus W.; F. 267°; l. in W. von 100° 1:230; unl. in Ä., sonst l.; l. in verd. SS. und Alkalien. — *8-Acetyl-1,3,9-trimethyl-2,6-dioxyazipurin*, $\text{C}_8\text{O}_2\text{N}_4(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, aus der Dimethylbase und Triketopentan dargestellt. Nadeln aus A., F. 164–165° unter Rotfärbung, l. in W. von 100° 1:124, in W. von 20° 1:481, in h. A. 1:20; in 2%ig. HCl 1:117. — Beim Erwärmen einer wss. Lsg. der Monomethylbase mit Brenztraubensäure entsteht das *3,8-Dimethyl-2,6,9-trioxyazipurin* (III.); enthält 1 Mol. Krystallwasser; F. 323–324°; l. in sd. W. 1:360, in W. von 20° 1:941; in Sodalsg. (1:50) bei 20° 1:53; sl. in Pyridin, Nitrobenzol, Anilin und Alkalien; l. in Methylalkohol, Eg., wl. in A., unl. in Ä., Bzl., Lg. — *1,3,8-Trimethyl-2,6,9-trioxyazipurin*, $\text{C}_8\text{O}_2\text{N}_4(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$. Krystalle aus Ameisensäure; F. 309°; l. in Sodalsg. (1:50) bei gewöhnlicher Temp. 1:15, in sd. W. 1:187,5°; ll. in Pyridin, Nitrobenzol, Amylalkohol, Anilin, wl. in W., Methylalkohol und A., sonst unl.; sl. in Alkalien. Das ll. NH_4 -Salz gibt durch doppelte Umsetzung ein wl. gelbrotes Pb-Salz, orangefarbenes Ag-Salz, gelbes Ba-Salz und gelbrotes, krystallinisches Cu-Salz.

Beim Eindampfen einer wss. Lsg. der Dimethylbase mit Dichloressigsäure zur Trockene erhält man das *1,3-Dimethyl-2,6,9-trioxyazipurin*, $\text{C}_8\text{HO}_2\text{N}_4(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$; Krystalle aus W., F. 282°; sl. in Eg., l. in A., Essigsäure, HCl; wl. in Chlf., Pyridin; l. in W. von 20° 1:34, kuppelt in alkal. Lsg. Diazonitrobenzol. — Eine nach DEICHSEL aus Alloxan und Barytwasser bereitete Lsg. von Mesoxalsäure gibt beim Kochen mit einer wss. Lsg. der Dimethylbase die *1,3-Dimethyl-2,6,9-trioxyazipurin-8-carbonsäure*, $\text{C}_8\text{O}_2\text{N}_4(\text{CH}_3)_3(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$; Nadeln aus h. W., langgestreckte, stumpfe Rhomboeder aus Methylalkohol, F. 240–241°; l. in sd. W. 1:236, in W. von 20° 1:862; l. in A., wl. in Aceton, Amylalkohol, unl. in Ä., Bzl., Lg. — Beim Hinzufügen einer wss. Lsg. der Dimethylbase zu einer h. Lsg. von Alloxan entsteht der *Harnstoff der 1,3-Dimethyl-2,6,9-trioxyazipurin-8-carbonsäure*, $\text{C}_8\text{O}_2\text{N}_4(\text{CH}_3)_3(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$; prismatische Krystalle aus h. W. oder Ameisensäure, F. oberhalb 350°; ll. in verd. SS.; l. in W., wl. in Eg., Pyridin, Amylalkohol; fast unl. in A., Essigäther, Methylal, sonst unl. — Die Dimethylbase in wss.-essigsaurer Lsg. gibt mit seleniger S. in W. das *1,3-Dimethyl-2,6-dioxyphaselenolpurin* (IV.), farblose, prismatische Krystalle aus h. W., sintert bei 225°; schm. bei 227–228°; l. in sd. W. 1:120, in W. von 20° 1:813.

Mit W. Brunetti. Gibt man Diacetyl zu einer 70° w., wss. Lsg. von 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidinsulfat, so scheidet sich das *2-Amino-6-oxo-8,9-dimethylazipurin* (V.) ab; gelbe Nadeln aus wss. NH_3 beim Verdampfen des NH_3 , sublimiert,

ohne zu schm. — Pikrat. Gelbe Krystalle. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_6$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3957—65. 21/11. [9/11.] 1908. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

A. Tschirch und S. Gauchmann, *Über das Vorkommen von Glycyrrhizinsäure in Pflanzen.* (Vgl. Arch. der Pharm. 246. 545; C. 1908. II. 1604.) Vff. haben auch aus der Wurzel von *Periandra mediterranea* und der sogen. Monesiarinde von *Pradosia lactescens* Radlk. Glycyrrhizinsäure in reiner Form isolieren können. Es zeigte sich hierbei, daß es unmöglich ist, eine allgemeine Methode anzugeben, um Glycyrrhizin aus verschiedenen Pflanzen darzustellen. Der Süßstoff aus der Monesiarinde zeigte die Zus. eines Dihydrats der Glycyrrhizinsäure, $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (Arch. der Pharm. 246. 558—65. 28/9. u. 14/11. 1908. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

W. A. Tichomirow, *Das Glykogen der Ascomycetenpilze in seinen Beziehungen zu der Trehalose.* (Kurzes Ref. nach Bull. d. Sciences Pharmacol. siehe: C. 1908. I. 2045.) Nachzutragen ist noch, daß neben einer Reihe von Ascomyceten auch 2 Algen, nämlich *Nostoc pruniforme* und *Fucus platycarpus* Thuret untersucht wurden. Beide Algen zeigten bei der mikrochemischen Prüfung nach SENFT nach Verlauf von 2 Monaten gelbe Sphärite. Letztere könnten durch Glucose u. Galaktose hervorgerufen, diese wiederum aus Fucose durch hydrolytische Spaltung gebildet worden sein. (Arch. der Pharm. 246. 582—91. 14/11. 1908. Moskau. Univ.)

DÜSTERBEHN.

N. H. Cohen, *Über einige Phytosterine aus sogenanntem S. Afrika-Rubber.* Ein Vergleich des vom Vf. kürzlich (Arch. der Pharm. 246. 515; C. 1908. II. 1612) aus einem sogen. Afrika-Rubber isolierten Phytosterins vom F. 141° mit dem Isocholesterin von E. SCHULZE ergab die Identität der beiden Körper. Das Isocholesterin aus Wollfett und seine Ester sind anscheinend mit geringen Spuren von Verunreinigungen behaftet. Es gibt also zwischen tierischen u. pflanzlichen Cholesterinen, bezw. zwischen Cholesterinen und Phytosterinen keinen prinzipiellen Unterschied. Es ist nach Ansicht des Vfs. am besten, in Zukunft nur von cholesterinartigen Körpern oder Cholesterinen zu sprechen. (Arch. der Pharm. 246. 592—93. 14/11. 1908. Haarlem. Lab. d. Kolonialmuseums.)

DÜSTERBEHN.

Édouard Heckel, *Über eine neue Sarcocaulonart von Südmadagaskar (S. Currali) und über die harzhaltige Rinde der Sarcocaulonarten.* Die Rinde der bis jetzt bekannten Sarcocaulonarten enthält mehrere wohlriechende Harze, die beim Verbrennen der trocknen Rinde einen weihrauchartigen Geruch verbreiten. Die Rinde der kürzlich von COURAL in Südmadagaskar entdeckten Art, *Sarcocaulon Currali*, riecht ebenfalls, aber bereits an u. für sich, nach Weihrauch und gibt, wenn sie nacheinander mit A., CCl_4 u. CS_2 erschöpft wird, an 92%ig A. 16—18%, an CCl_4 8—10% eines gelben, angenehm nach Siambenzoe riechenden, an CS_2 2—3% eines hellgelben, geruchlosen oder nahezu geruchlosen Harzes ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 906—8. [16/11.* 1908.])

DÜSTERBEHN.

A. E. Vinson, *Die Endo- und Ektoinvertase der Dattel.* Die Invertase der Dattel ist in allen Lösungsmitteln unl., solange die Frucht noch grün ist, wird aber leichtlöslich zur Zeit der Reife, sie wird also aus einem Endo- zu einem Ektoenzym. Die Inversion der Saccharose in der grünen Dattel wird nicht etwa durch das Protoplasma bewirkt, denn Protoplasmagifte (Pikrinsäure, Chromsäure, Formaldehyd) verzögern die Inversionswirkung des grünen u. des reifen Fruchtfleisches

in ganz gleicher Weise. Ferner wird die Wrkg. der grünen Frucht auf Saccharose durch Behandeln mit Ä., Chlf. oder Aceton nicht vernichtet. — Die Änderung im Verhalten der Invertase gegenüber Lösungsmitteln fällt zeitlich genau zusammen mit dem Übergang des *Tannins* in den unl. Zustand. Es lag nahe, einen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen zu vermuten. Indessen verzögert Tannin auch bei ziemlich reichlichem Zusatz die Wrkg. der Invertase weder im reifen Fruchtfleisch, noch im wss. Extrakt oder in Auszügen mit 50%ig. Glycerin. Dagegen verhindert Tannin, wenn es zu Beginn der Extraktion zugesetzt wird, das Inlösengehen der Invertase; dieselbe läßt sich auch unter diesen Umständen mit Glycerin ausziehen, wenn das Glycerin von vornherein zugefügt wird. Waren die Früchte bereits 2 Tage mit der Tanninlsg. in Berührung, so vermag ein späterer Glycerinzusatz das Enzym nicht mehr recht in Lsg. zu bringen. Die Invertase grüner Datteln kann auch durch Zerkleinern der Früchte u. sofortiges Extrahieren mit Glycerin nicht in Lsg. gebracht werden; die Invertase wird also nicht durch das beim Zerreißen der Zellen frei werdende l. Tannin in den unl. Zustand übergeführt. Damit steht im Einklange, daß auch der von den tanninführenden Zellen befreite Teil des Fruchtfleisches der Dattel keine wirksamen Auszüge liefert.

Auch während der Wrkg. des grünen Fruchtfleisches der Dattel auf Saccharose geht keine Invertase in Lsg. Die Unlöslichkeit des Enzyms ist nicht auf die Undurchlässigkeit der protoplasmatischen Zellwand zurückzuführen, denn auch nach Zerstörung der Zellwände hergestellte Preßsäfte sind unwirksam. Ebenso wenig läßt sich durch längere Berührung des Breies mit Toluol, Aceton etc. oder dreiviertelstündiges Erhitzen des vorgetrockneten Materials auf 145—150° ein Löslichmachen des Enzyms erzielen; die semipermeable Natur der Protoplasmamembran sollte doch durch diese Behandlung gründlich zerstört werden. Man kann nach alledem nichts anderes annehmen, als daß die Invertase in den grünen Datteln im unl. Zustande vorhanden ist.

Durch Bleiessigzusatz zu dem invertasehaltigen Auszug reifer Datteln kann man das Enzym künstlich in den unlöslichen Zustand überführen, ohne daß dadurch seine Wrkg. auf Saccharose verhindert wird. Den mit Bleiessig entstehenden unl. Nd. kann man abfiltrieren, der filtrierte Saft ist dann unwirksam. — Zur Erklärung der Erscheinungen stellt Vf. folgende Theorie auf: Das Enzym ist in der Zelle mit einem Bestandteil des Protoplasmas kombiniert. Die Enzym-Protoplasmaverb. ist unl., behält aber sonst alle Eigenschaften des Enzyms. Beim Tode der Zelle kann die Verb. zerstört werden oder erhalten bleiben. Zur Zeit der Reife wird das Enzym frei und damit l. Manchmal wird das Löslichwerden auch durch äußere chemische oder physikalische Einflüsse herbeigeführt werden. Die hier entwickelten Anschauungen werden auch auf die Betrachtung der Zymase und Ereptase übertragen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1005—20. Juni. [1/4.] 1908. Tucson, Arizona. Univ. of Arizona Agr. Exp. Sta.)

MEISENHEIMER.

Ernst Schmidt, *Notiz über die Alkaloide der Knollen von Corydalis cava*. Vf. hat aus den Knollen von *Corydalis cava* neben Bulbocapnin, Corytuberin, Corydalin u. anderen Basen auch *Dehydrocorydalin* isolieren können, während er Protopin in diesen Knollen bis jetzt nicht mit Sicherheit nachzuweisen vermochte. Das *Corytuberin* ließ sich der sirupösen Dehydrocorydalinmutterlauge durch Aceton bequem entziehen. (Arch. der Pharm. 246. 575—82. 14/11. 1908. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

W. H. Bloemendal, *Arsen im tierischen Organismus*. Vf. studierte eine Reihe von Fragen, insbesondere, ob As wirklich ein normaler Bestandteil des tierischen

Organismus ist, wie sich das As nach seiner Darreichung im Organismus verbreitet, und welche Rolle es im fötalen Kreislauf spielt. Zur Beantwortung dieser Fragen mußten eine äußerst genaue Untersuchungsmethode gesucht, arsenfreie Reagenzien, sowie quantitative Zerstörungs- und Abscheidungsmethoden beschafft werden. — I. Reagenzien: Als arsenfrei galt ein Reagens, wenn in mindestens der doppelten Menge als derjenigen, welche bei der Best. angewandt wurde, 0,0001 mg As nicht nachgewiesen werden konnten. Die Beschaffung von arsenfreier H_2SO_4 , arsenfreiem H_2S , Kalkwasser und Ammoniak macht keine Schwierigkeiten. Zur *Herst. arsenfreier Salzsäure* versetzt man gesättigte Kochsalzlg. mit Brombromkaliumlg. bis zur schwachen Gelbfärbung, gibt nach 12 Stdn. so viel NH_3 hinzu, daß die Fl. hiervon 2,5% enthält, trägt in je 4 l derselben 100 ccm Magnesiummischung und darauf in Zwischenräumen dreimal je 20 ccm gesättigter Natriumphosphatlg. ein und filtriert nach 24 Stdn. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand durch arsenfreie H_2SO_4 zers.

II. Methoden zur Zerstörung der organischen Substanz: Quantitativ genau arbeitet die Kaliumchlorat-Salzsäuremethode. Einfacher, aber nicht quantitativ ist folgende Verbrennungsmethode: Man übergießt den fein verteilten Stoff in einer Porzellanschale mit 50 ccm Kalkwasser, dampft die M. zur Trockne, verkohlt den Rückstand und verascht ihn in einem Muffelofen. Man kann auf diese Weise äußerst kleine Mengen von As auch bei Ggw. von großen Mengen organischer Substanz wiederfinden, gleichgültig, ob das As organisch oder anorganisch gebunden ist.

III. Abscheidung des As: Benutzt wurde das MARSHsche Verf. mit elektrolytischer H-Entw. und Verwendung einer Bleikathode und einer Platinanode, sowie eines Diaphragmas aus Pergamentpapier.

IV. Bestimmung des abgeschiedenen As: Der Arsenspiegel wurde in einer bestimmten Menge eines Kaliumdichromat-Schwefelsäuregemisches von bekannter Stärke aufgelöst und die Lsg. unter gleichzeitiger Anstellung eines blinden Vers. mit $\frac{1}{1000}$ - oder $\frac{1}{4000}$ -n. Thiosulfatlg. zurücktitiert.

V. Verbreitung und Ausscheidung des As nach Darreichung von Arsenverbindungen: Nach Darreichung von As kann dieses in allen Organen des Tieres nachgewiesen werden. Nach ihrem As Gehalt geordnet, bilden die Organe folgende Reihe: Nügel, Haare, Milz, Schilddrüse, Haut, Lunge, Leber, Niere, Herz, Bein, Fleisch, Geschlechtsorgane und Gehirn; letzteres speichert also am wenigsten As auf. Im Haar wird gewöhnlich auch dann As gefunden, wenn dieses in den übrigen Organen fehlt. Im normalen *Harn* kommt As nicht oder nur in Spuren vor. Bald nach der Darreichung anorganischer oder organischer Arsenverb. kann As im Harn nachgewiesen werden; nach 10–12 Tagen ist der Harn wieder arsenfrei. Bei den Menschen geht mehr As in den Harn über als bei Kühen, Ziegen und Kaninchen. *Kakodylsäure* wird im Körper teilweise in As_2O_3 oder As_2O_5 umgewandelt; von *Atoxyl* konnte dies nicht nachgewiesen werden. In die *Milch* der Kühe, Ziegen, Katzen oder Kaninchen geht das As nicht oder fast nicht, in *Frauenmilch* nur in äußerst geringer Menge über. Nach Darreichung von kakodylsaurem Na verläßt ein kleiner Teil des As den Körper in Gasform; bei Darreichung von As_2O_3 ist dies nicht der Fall.

Beim Menschen und Tiere können unter normalen Bedingungen Spuren von As im Körper angetroffen werden. Dieses As hat aber keine physiologische Bedeutung und muß als zufällige Verunreinigung betrachtet werden. As geht nicht in den fötalen Kreislauf über. — Es gelang auf die angegebene Weise, noch 0,0001 mg As als Spiegel nachzuweisen. (Arch. der Pharm. 246. 599–616. 14/11. 1908.)

DÜSTERBEHN.

G. Guyot, *Über die Agglutination der mit Formalin fixierten roten Blutkörperchen und der Blutkörperchenstromata*. Die mit Formalin fixierten Blutkörperchen bewahren ihre Agglutinierbarkeit in vollem Maße. Die agglutinable Substanz befindet sich im Blutkörperchenstroma. An diesem kann die analytische Unters. vorgenommen werden, um die Agglutinationserscheinungen aufzuklären. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 48. 330—34. 19/11. 1908. Bologna. Inst. f. allgem. Pathol. der Univ.) PROSKAUER.

Erich Kindborg, *Über die Einwirkung von Fibrin auf die baktericiden und hämolytischen Eigenschaften des Serums*. Der Zusatz von Fibrin ist geeignet, die baktericide und hämolytische Kraft des Serums bis zur völligen Aufhebung abzuschwächen. Zum Eintritt der Fibrinwrkg. ist längere Zeitdauer und höhere Temp. erforderlich, weshalb die Einw. am besten sich wahrnehmen läßt, wenn das Fibrin während der ganzen Dauer des Vers. im Serum bei 37° gehalten wird. Das Fibrin greift den Immunkörper des Serums an, denn mit Fibrin behandelter Immunkörper läßt sich durch Normalserum nicht mehr komplementieren, während mit Fibrin behandeltes hämolytisches Serum, das seine Wirksamkeit ganz oder teilweise eingebüßt hat, durch nachträglichen Zusatz von Immunkörper, aber nicht von Komplement reaktiviert werden kann. Damit stimmt auch überein, daß in Fibrinserum vorgezüchtete (Typhus- oder Coli-) Bakterien, ebenso wie in unbeeinflusstem Normalserum vorgezüchtete, die Eigenschaft der Serumfestigkeit erlangen, wozu nach früheren Unters. des Vf. die Ggw. von Komplement unerlässlich ist. Solches muß also, unbeschadet der Fibrinwrkg., im Serum verblieben sein. Vf. knüpft an diese Ergebnisse theoretische Betrachtungen über die Natur der baktericiden und hämolytischen Bestandteile des Serums einerseits und das Wesen des Fibrins andererseits. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 48. 335—53. 19/11. 1908. Bonn. Med. Poliklinik der Univ.) PROSKAUER.

Serafino Dezani, *Die Proteinbasen, welche im Sperma und in den Eierstöcken des Thunfisches enthalten sind, und die Produkte ihrer Hydrolyse*. Vf. hat die Spaltungsprodd. der Proteinbasen des Spermas und der Eierstöcke des Thunfisches untersucht. 1. Die Base des Spermas. Vf. isolierte aus den Testikeln, die einen N-Gehalt von 15,87% (auf die entfettete und getrocknete Substanz bezogen) hatten, die schon von ULPANI (Gaz. chim. ital. 32. II. 215; C. 1902. II. 1515) hergestellte Proteinbase. Bei der Zerlegung derselben nach KOSSEL (Ztschr. f. physiol. Ch. 31. 164; C. 1901. I. 123) fand Vf. in 48,1 g schwefelsaurer Base 8,41 g N, davon kamen auf ammoniakalischen N 6,79%, auf *Histidin* 3,86%, auf *Arginin* 37,02% und auf *Lysin* 2,07%. Es ergibt sich aus diesen Resultaten, daß die Proteinbasen des Thunfischspermas sich mehr den Histonen nähern. — 2. Die Base der Eierstöcke. Die getrocknete u. entfettete Substanz enthält 13,65% N. Von diesem Gesamt-N gehen 4,46% in den H₂SO₄-sauren Auszug. Die Isolierung der Base war mit noch größeren Schwierigkeiten als beim Sperma verknüpft, und wurde in öligen Tropfen erhalten. Das *Sulfat* wurde durch A. gefällt; es ist ein weißes, amorphes, an der Luft nach einiger Zeit ölig werdendes Pulver, wl. in k. W., ll. in h. W., besonders in H₂SO₄-saurem W. Es gibt die Biuretrk., die MILLONsche Rk. tritt dagegen erst nach einiger Zeit ein. Durch konz. NH₃, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Platinchlorid wird es gefällt. Bei der Zerlegung der Base kamen auf *Histidin* 2,23% N, *Arginin* 0,95% und *Lyain* 13,53%. Die Zus. dieser Base ist viel komplizierter wie die des Spermas, was sich mit der KOSSELschen Synthese deckt.

Die *Nucleinsäure der Eierstöcke*. Der nach dem Ausziehen mit verd. H₂SO₄ verbliebene Rückstand wurde mit 2%ig. NaOH behandelt, die erhaltene Lag. essig-

sauer filtriert, mit HCl-haltigem A. versetzt, der Nd. in 1%ig. Sodalsg. gelöst und wieder gefällt, das Lösen und Fällen des Nd. wurde so lange wiederholt, bis keine Biuretrk. mehr eintrat. Es resultierte so ein weißes, in k. W. fast unl., in h. W. wl. Pulver, dessen Lsg. sauer reagierte u. mit Pb- u. Cu-Acetat einen reichlichen Nd. gab; durch H₂S schied sich daraus die Nucleinsäure ab. — Die *Nucleinsäure des Spermas* stellte Vf. nach dem Verf. von MATHEUS (Ztschr. f. physiol. Ch. 26. 524; C. 23. 399) her. Er konnte die Angaben ULPIANIS darüber bestätigen. (Giorn. d. R. Accad. di Med. di Torino 14. Heft 3—5. 9 Seiten. [15/5*. 1903.] Turin. Pharmakol. u. Iatrochem. Lab. d. K. Univ. Sep. v. Vf.) HEIDUSCHKA.

Werner Hneek, *Über den angeblichen Eisengehalt verkalkter Gewebe*. Die von KOBERT und seinen Schülern angenommene „Pseudoreaktion“ bei der Berlinerblaurk. kalkhaltiger Gewebe ist eine wirkliche Eisenrk. dieses Gewebes, denn sie fällt auch mit den anderen Eisenreagenzien positiv aus. Dagegen ist der Beweis, daß in solchen Fällen das Eisen, wie von den meisten Autoren angenommen wird, sich gleichzeitig mit dem Kalk *intra vitam* ablagert, noch nicht erbracht. Es spricht vielmehr gegen diese Annahme, daß frische, nicht vorbehandelte Präparate an den kalkhaltigen Teilen sich stets als völlig eisenfrei mit den gebräuchlichen Rkk. erwiesen haben, es sei denn, daß Blutungen oder ähnliche Ursachen vorhanden waren, durch die reaktionsfähiges Eisen in der Nähe des Kalkes auftrat, der sich dann infolge seiner Affinität zum Eisen mit diesem beläd. (Arbb. a. d. Geb. der patholog. Anat. u. Bakteriolog. 6. 398—421. Charlottenburg-Westend. Patholog.-anat. Inst. des städt. Krankenh. 1908.) PROSKAUER.

M. Chanoz, *Über die Polarisation des lebenden Menschen unter der Wirkung eines kontinuierlichen Stromes*. Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu folgenden Schlüssen: 1. Die Gewebe des lebenden Menschen sind polarisierbar. Die durch kontinuierlichen Strom erhaltene Polarisation zerstreut sich allmählich, anfangs schnell, nach und nach langsamer gemäß einer hyperbolischen Kurve. 2. Die Geschwindigkeit der Zerstreuung der Gewebepolarisation erscheint völlig unabhängig von einem dem Kreis der polarisierten Gewebe hinzugefügten Widerstand. 3. Die Polarisation wächst mit Stärke und Dauer des polarisierenden Stromes, aber nicht nach einfachen Beziehungen. 4. Wahrscheinlich existiert ein Polarisationsmaximum. Ferner wächst die Polarisation mit der Länge der vom Strom durchflossenen Gewebe und hängt nicht nur von der zur Polarisation benutzten Elektrizitätsmenge, sondern auch von deren zeitlicher Verteilung ab. Sie ist um so größer, je kürzer für eine bestimmte Menge die Dauer für ihre Zufuhr ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 846—48. [9/11. 1908.*].) LÖB.

L. Van Itallie, *Über die Ausscheidung von Arzneimitteln durch die Milch*. (Arch. der Pharm. 246. 593—95. 14/11. 1908. — C. 1908. II. 1742.) HENLE.

A. Reijst-Scheffer, *Übergang von Jodiden in Milch*. (Arch. der Pharm. 246. 595—98. 14/11. 1908. — C. 1908. II. 1742.) HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Lührig und A. Sartori, *Gärungshemmungen zuckerhaltiger Lösungen durch Konservierungsmittel*. Vf. haben Unterss. über das Verhalten von Konservierungsmitteln gegenüber der Tätigkeit der Hefe angestellt, und zwar wurden zuerst mit Salicylsäure 5 verschiedene Versuchsreihen an Rohrzucker, Stärkezucker, sowie

Gemischen beider mit Preßhefe und Bierhefe durchgeführt. Die Resultate dieser Verss. lassen für die Praxis folgende Schlüsse zu: Bei der Unters. z. B. eines Fruchtsaftes oder einer Marmelade, die unter Verwendung von nur Stärkesirup oder nur Rohr- oder Invertzucker hergestellt sind, wird bei Ggw. von Salicylsäure in solchen Mengen, die die Gärung hemmen oder unterbinden, eine Täuschung kaum möglich sein. Höchstens können über die Menge des vorhandenen Stärkesirups, soweit diese aus dem Polarisationsbefunde überhaupt abzuleiten ist, Zweifel entstehen. Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei Gemischen genannter Zuckerarten, hierbei können durch Salicylsäure recht verschiedenartige Komplikationen auftreten, welche unter Umständen eine polarimetrisch-inaktive Lag. resultieren lassen.

Der Einfluß anderer Konservierungsmittel ist folgender: Eine merkbare Einw. von Borsäure, selbst in erheblicher Menge, konnte nicht festgestellt werden. — Die Wrkg. der Ameisensäure ist schon bei 25 mg zu verspüren. 75 mg verhindern bereits die Vergärung des Invertzuckers. Für die Glykosen liegt diese Menge höher, bei dieser tritt die gleiche Wrkg. erst bei ca. 125 mg ein. Die Verss. wurden mit je 100 cem 10%ig. Zuckerlegg. + 2,5 g Bierhefe 48 Stdn. bei 30° und weitere 48 Stdn. bei 15° ausgeführt. — 30 mg Benzoesäure verhinderten die Vergärung des Invertzuckers völlig, ca. 125 mg waren erforderlich, um die Glucosen des Stärkezuckers vor Angriffen der Hefe zu schützen. Bei 25 mg zeigte ein Gemisch aus 78 cem 10%ig. Rohr- und 22 cem 10%ig. Stärkezuckerlag. eine Drehung von ± 0 . Hierbei wurden 3 g Bierhefe verwendet und die Gärungsdauer betrug bei 18—20° 66 Stdn. — Durch 10 mg Fluorammonium wird die Vergärung des Invertzuckers beinahe verhindert. Ein Zuckergemisch von 85 cem Rohr- und 15 cem Stärkezuckerlag. (10%ig.) zeigt bei 20 mg eine Linksdrehung von 0,1° (5 g Bierhefe und 114 Stdn. Gärungsdauer bei 20—25°). — Die Wrkg. des Brenzcatechins ist eine geringe; erst bei 90 mg macht sich eine geringe Hemmung der Vergärung des Invertzuckers geltend, während die Glucosen des Stärkezuckers anscheinend nicht an der Vergärung verhindert werden (3 g Bierhefe, 72 Stdn. bei 25° u. 18 Stdn. bei 15°). — Abrastol scheint nach den Untersuchungsergebnissen der Vf. keine gärungshemmenden Eigenschaften zu besitzen, ebenso verhält sich Hexamethylentetramin. Die Vergärung der Glucosen des Stärkezuckers scheint durch die Ggw. letzterer Verb. noch gefördert zu werden. — Auf Grund ihrer Erfahrungen prüfen Vf. bei trägem Verlauf der Gärung auf die bekannteren Konservierungsmittel, entziehen gegebenenfalls den Präparaten dieselben durch geeignete Lösungsmittel u. schreiten nach Entfernung der letzteren zur Vergärung. (Pharm. Zentralbl. 49. 934—42. 12/11. 1908. Breslau. Chem. Unters.-Amt der Stadt.)

HEIDUSCHKA.

Fürbringer und W. Stietzel, *Über die Lebensdauer von Cholera- und Typhusbakterien in Spülgruben*. Vf. konnten nachweisen, daß noch nach 85, bzw. 106 Tagen von den in Spülgruben eingepfropften Choleravibrionen eine große Anzahl am Leben geblieben war, von den Typhusbacillen noch nach 70 und 85 Tagen. Weitere Verss. über das Verhalten dieser Krankheitserreger unter Luftabschluß ergaben, daß die Choleravibrionen bereits am 13. Tage des Verss. nicht mehr am Leben waren; die Typhusbacillen hielten sich unter diesen Bedingungen 48 Tage lang, nach 52 Tagen wurden sie noch in sehr geringer Zahl und nach 53 Tagen gar nicht mehr nachgewiesen. Diese Befunde führen zu dem praktischen Ergebnis, daß es unmöglich sein dürfte, Spülgruben von solcher Größe herzustellen, daß in ihnen Cholera- und Typhusbacillen ohne Hinzugabe von Desinfektionsmitteln, also allein durch die genügend lange Zeit auf sie einwirkenden ungünstigen Lebensbedingungen zugrunde gehen. Der Abfluß von Spülgruben muß daher auch weiterhin als infektiös gelten. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 61. 282—300. 6/10. 1908. Jena. Hyg. Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

O. Galvagno und A. Calderini, *Lebensdauer und Virulenz des Typhusbacillus in Gruben, Tonnen und im Boden*. Die größte Lebensdauer der Typhusbacillen in einer Abortgrube betrug 30 Tage, in einer Tonne 25 Tage, die geringste 15 Tage in beiden. In dem nach 10tägigem Aufenthalt in der Grube und in der Tonne auf den Erdboden gebrachten Material betrug die höchste Lebensdauer der Bacillen 20 Tage an der Oberfläche und 40 Tage in der Tiefe. Außerdem wurde ein fast konstanter, aber nicht vollständiger Virulenzverlust gefunden; in einem Falle war der Befund schon bei der ersten Prüfung negativ. Diese Zählebigkeit der Typhuskeime ist von großer sanitärer Bedeutung. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 61. 185—208. 6/10. 1908. Turin. Hyg. Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

S. A. Sewerin, *Einige Ergebnisse und Bemerkungen über den sogenannten Bacillus bulgaricus und das Milchsäurepräparat „Lactobacilline“*. Vf. faßt die verschiedenen Ergebnisse kritisch zusammen, welche über den Bac. bulgaricus und Streptobacillus Lebenis, dem im „Leben d'Égypte“ gefundenen Mikroben, vorliegen. Beide Bakterienarten können als identisch angesehen werden. Über die schleimig machenden Eigenschaften des Streptobac. Lebenis hat keiner der Autoren berichtet, welche über Yogurth und Leben gearbeitet haben, und deshalb suchte Vf. vor allem die Frage zu lösen, ob die ihm zur Verfügung gewesenen Kulturen desselben die Milch schleimig zu machen imstande sind oder nicht. Derjenige Streptobacillus, welcher diese Eigenschaft zeigt, behält sie bei; es gibt aber auch Rassen, welche die Milch nicht schleimig machen können. Es gelang nicht, die nicht schleimig machende Art in die Schleim bildende umzuzüchten. — Vf. beschreibt die kulturellen, morphologischen und biologischen Eigenschaften der von ihm isolierten Streptobacillen Lebenis, und prüfte sie hinsichtlich der von ihnen erzeugten Mengen Milchsäure. Der Streptobac. Lebenis bringt im Gegensatz zum Bac. lactis acidi in Milch während seiner ganzen Kulturperiode andauernd Milchsäure hervor, und zwar beinahe das 3fache in Verhältnisse zu letzterem; die „Inkubationsperiode“ zieht sich hier anstatt 6 Stdn. bis zu 15 Stdn. hin, wonach im Verlaufe dreier Tage der Säuregrad rapid zunimmt, um dann merklich schwächer zu steigen. Der Unterschied kommt demnach hauptsächlich darauf heraus, daß die schleimig machende Rasse des Streptobac. Lebenis eine längere Inkubationszeit besitzt als der Bac. lactis acidi, den Gärungsprozeß während eines bedeutend längeren Zeitraumes fortsetzt und schließlich eine bedeutend größere Menge Milchsäure erzeugt. Die nicht schleimig machende Rasse steht in dieser Beziehung zwischen der schleimig machenden Rasse und dem Bac. lactis acidi.

Vf. berichtet am Schlusse über seine Unters. verschiedener Lactobacillinepräparate des Handels; er fand darunter solche, welche frei von dem Bac. bulgaricus waren und in der Hauptmenge den Bac. lactis acidi und andere Milchsäurebildner enthielten. Für die therapeutische Verwendung ist dieser Befund von größter Bedeutung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 22. 3—22. 7/11. 1908. Moskau. Lab. d. bakter.-agronom. Stat. b. d. K. Russ. Akklimatisat.-Ges. f. Pflanzen u. Tiere.)

PROSKAUER.

G. Bredemann, *Untersuchungen über die Variation und das Stickstoffbindungsvermögen des Bacillus asterosporus A. M., ausgeführt an 27 Stämmen verschiedener Herkunft*. Vf. beschreibt die Methoden zur Isolierung und Reinzüchtung der verschiedenen Stämme des Bac. asterosporus, dessen V. und Verbreitung in Kulturböden, die kulturellen und morphologischen Eigenschaften und die Abhängigkeit seines Wachstums von der Sauerstoffspannung. Der Bac. asterosporus vermag den freien N zu binden, u. es gelingt, ebenso wie beim Bac. amylobakter, ihm die im Laufe einer längeren Kultur verloren gegangene Fähigkeit der Assimilation des

elementaren N durch geeignete Behandlung wieder zurückzugewinnen. Die von *Bac. asteroides* in N-freier, Rohrzucker oder Dextrose als C-Quelle enthaltender WINOGRADSKYSCHER Lsg. gebildeten flüchtigen SS. bestehen zum größten Teil aus Essigsäure, welcher kleinere Mengen Ameisensäure und — dem Bariumgehalt des hergestellten Salzes nach — wahrscheinlich auch kleine Mengen einer S. von höherem Molekulargewicht beigemischt sind. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 22. 44—89. 7/11. 1908. Marburg. Botan. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. S. Sayer, Otto Rahn und Bell Ferrand, *Die Haltbarkeit der Butter in Kalthäusern*. Die Unterss. sollten feststellen, welche Zerss. in der Butter vorgehen, wenn sie nach der in Amerika üblichen Weise unter dem Gefrierpunkt (gewöhnlich -5 bis -10° , seltener bei -20°) aufbewahrt wird, u. welches die Ursache dieser Zerss. sei. Die Butter wurde frisch u. nach 5—8-monatlicher Lagerung chemisch, bakteriologisch und geschmacklich untersucht. Die Analyse ergab eine geringe Zunahme der Acidität bei den Proben, die über dem Gefrierpunkt gehalten waren. Von den kälter gehaltenen Proben zeigten selbst nach 9 Monaten nur 4 eine Zunahme der freien S., die anderen Proben ließen keine Änderung erkennen. Ein Einfluß des Wassergehaltes auf die Haltbarkeit der Butter war nicht zu beobachten; auch der NaCl-Gehalt hatte hierauf keinen Einfluß. Deutlich machte sich dagegen der stattgehabte Gebrauch eines Säureweckers bemerkbar.

Für die bakteriologische Unters. wurde Butter vor u. nach der Aufbewahrung in der Kälte herangezogen. Die isolierten 879 Reinkulturen gehören zu 87 verschiedenen Arten. Über das Verhalten der einzelnen am häufigsten gefundenen Arten während der Kältewrkg. wird ebenfalls berichtet. Eine parallel verlaufende Abnahme der Milchsäure- und Nichtmilchsäurebakterien ließ sich nicht beobachten. Die verflüssigenden Bakterien zeigten nach einer anfänglichen Abnahme wiederum eine sehr beträchtliche Zunahme. Die Zers. von Proteinstoffen läßt sich nach den bakteriologischen Befunden mit der Entstehung von Geschmackssubstanzen alter Butter in Beziehung bringen. Die Abnahme der Milchsäurebakterien steht in einem gewissen Zusammenhang mit dem Salzgehalt; höhere Salzkonzentrationen konservieren offenbar diese Bakterien. Diese Tatsache läßt die gleichzeitige Anwendung von Salz und Kälte unvorteilhaft erscheinen. Die von GRAY gefundene Tatsache, daß unterhalb des Gefrierpunktes schwach gesalzene Butter sich besser hält als stark gesalzene, spricht für diese Annahme. — Dicht über dem Gefrierpunkt findet ein verhältnismäßig schnelleres Wachstum der Bakterien statt.

Was die Geschmacksstoffe anlangt, so scheinen diese nicht immer freie SS. oder flüchtige Ester zu sein; es muß noch festgestellt werden, ob eine andere Art Fettzers. als die hydrolytische unter der Einw. der Kälte möglich ist, oder ob es sich um die Zers. anderer Butterbestandteile, z. B. des Caseins, handelt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 22. 22—32. 7/11. 1908. East Lansing [Michigan]. Bakter. Lab. d. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

Otto Föttick, *Quantitative und qualitative Untersuchungen über die Bakterien, Hefen und Pilze der Butter und über den Einfluß des Kochsalzes auf dieselben. Welcher Kochsalzgehalt ist für Dauer- oder Exportbutter zulässig?* Kochsalz (3%) ist auf den Keimgehalt der Butter von großem Einflusse; das Wachstum der Keime in der ungesalzene Butter ist üppiger als in der gesalzene. Die Mikroorganismen der ungesalzene Butter waren am 106. Tage noch in fortdauernder Vermehrung begriffen, die der gesalzene aber entwickelten sich von Anfang an langsamer und

begannen in der 2 Monate alten Butter schon sich zu verringern. Die Vermehrung der Keime war daher in der gesalzenen, wie in der ungesalzenen Butter in den zweiten 10 Tagen am bedeutendsten. Die gesalzene Butter enthielt am 52., die ungesalzene am 106. Tage die meisten Keime. In der ungesalzenen Butter konnte noch am 106. Tage eine Vermehrung der Keime festgestellt werden, und erst am 124. Tage trat ein Fallen der Keimzahl ein.

Die Mikroorganismen der ungesalzenen Butter bestehen anfangs hauptsächlich aus Spalt- u. Sproßpilzen, später größtenteils aus Schimmelpilzen. Trotz Abnahme der ersteren verringert sich die Zahl der Keime häufig 4 Monate nicht, weil die Fadenpilze den so entstehenden Abgang ersetzen. Obwohl die letzteren (*Oidium lactis*, *Penicillium glaucum*) zunahm, bedingte der schnelle Rückgang der Spalt- und Sproßpilze im 5. Monate eine rasche Verringerung der Gesamtzahl der Keime. Da die Fadenpilze in der gesalzenen Butter schon im 3. Monat ausstarben, setzte sich die Keimzahl dieser Butter hauptsächlich aus Spalt- u. Sproßpilzen zusammen. Diese Ergebnisse bestätigen auch, daß NaCl auf das Wachstum der Schimmelpilze von bedeutendem Einfluß ist. 2,5% NaCl-Gehalt ist imstande, die Vermehrung der Schimmelpilze zu hemmen und einzustellen. In Anbetracht dessen darf man das Salzen der Butter bei den durch Schimmelpilze verursachten Butterfehlern nicht außer acht lassen.

4—5% Salz zerstören die Milchsäurebakterien, welche der Butter einen guten Geschmack und gutes Aroma verleihen, die übrigen Mikroorganismen aber, welche beide Eigenschaften nachteilig beeinflussen können, gewinnen in der so veränderten Butter die Oberhand, und ihre nachteilige Wrkg. kann nicht mehr durch die der nun schon abgestorbenen Milchsäurebakterien verhindert werden. Deshalb ist es am zweckmäßigsten, der Butter so viel NaCl beizumengen, daß die präponderierenden Milchsäurebakterien nicht absterben, sondern sich langsam weiter entwickeln, oder aber, wenn das Salz ihre Entw. gelinde hemmen soll, zugleich den Rückgang der übrigen Mikroorganismen bewirken. Diese entsprechende Menge NaCl ist bei einer beiläufig 12% W. enthaltenden Butter 2,5—3%. Wenn einer wenig, z. B. 9% W. enthaltenden Butter 4% NaCl zugesetzt werden, so gestalten sich die Lebensbedingungen der Milchsäurebakterien so ungünstig, daß sie innerhalb einer Woche absterben. Es ist am praktischsten, der Butter 2—3% NaCl beizumengen; 4—5% NaCl können leicht einen fehlerhaften Geschmack hervorrufen, besonders dann, wenn die Butter schon ursprünglich größere Mengen solcher Bakterien in sich schließt, die ihre Haltbarkeit und ihren Geschmack beeinträchtigen. Mehr als 5% NaCl ist für die Butter entschieden nachteilig, denn die die ärgsten Butterfehler erregenden Bakterien gewinnen in der so versalzenen Butter zu ihrer Fortentw. einen sehr günstigen Boden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 22. 32—44. 7/11. 1908. Budapest. Bakter. Lab. der Vers.-Stat. für Molkereiw. Kiel.)

PROSKAUER.

L. Vuafart, *Über die Eigenschaften alter Mehle*. Bei alten Mehlen steigt die S. von 0,02 bis auf 0,12% und mehr, der sonst gelbe u. leicht ausziehbare Kleber wird dunkler und verliert seine Elastizität. Schlechte Beschaffenheit des Klebers entspricht einer geringeren Güte des Mehles, ohne daß dasselbe auch gleichzeitig alt zu sein braucht. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 437—38. Nov. 1908. Agronom. Station des Pas-de-Calais.)

DITTRICH.

Pharmazentische Chemie.

B. Börner, *Die Löslichkeit von Eisenalbuminat*. Frisch gefälltes Eisenalbuminat läßt sich nicht allein durch NaOH, Eisenzucker und Na- und K-Salze der H_2PO_4 ,

Glycerinphosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure, Essigsäure und Ameisensäure mittels W. in Lsg. bringen, sondern auch durch diese SS. selbst. Des weiteren gibt Vf. nähere Angaben über die Herst. von *Eisenalbuminat-Liquor* (vgl. auch Vf., Apoth.-Ztg. 23. 795). (Apoth.-Ztg. 23. 842. 18/11. 1908. Hannover.)
HEIDUSCHKA.

George M. Beringer, *Fluidglycerate*. Vf. beschreibt eine neue Klasse flüssiger galenischer Mittel, die als Fluidglycerate bezeichnet werden. Man stellt sie ähnlich den Fluidextrakten her, u. zwar werden 100 g gepulverte Droge, event. unter Zusatz einer S. oder Base, mit 50 ccm Glycerin und 150 ccm W. behandelt u. dann mit Chlf.-W. vollständig ausgezogen. 1 ccm des Präparats entspricht 1 g Droge. (Amer. Journ. Pharm. 80. 525—54. November 1908.)
HEIDUSCHKA.

F. Zernik, *Untersuchung einiger Spezialitäten*. *Jehmol* ist eine durch Chlorophyll grün gefärbte alkoh. Lsg. von Nelkenöl und anderen äth. Ölen, vielleicht Cajeputöl, und Campher. — *Dr. med. R. Kleinertz Quidestin* ist ein ganz schwacher Auszug verschiedener indifferenten Vegetabilien, von denen Kamillen und Eucalyptus durch den Geruch wahrnehmbar waren, in 90%ig. A. — Ein angeblich unschädlicher *vegetabilischer Haarbalsam* erwies sich bei der Unters. als eine glycerinhaltige Lsg. von Bleizucker in Rosenwasser, in der Schwefelmilch suspendiert war. (Apoth.-Ztg. 23. 833. 14/11. 1908. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Jodomenin*. Jodomenin ist eine von BUSCH & GUMPERT eingeführte Jodwismuteiweißverb., die von J. A. WÜLFING, Berlin, nach dem Verf. des DRP. 177109 (C. 1906. II. 1791) dargestellt wird. Die vom Vf. ausgeführte Unters. ergab das Vorhandensein der 3 Bestandteile des Jodomenins, Jod, Bi und Eiweiß; der Bi-Gehalt betrug rund 2%, der Jodgehalt entsprach pro Pastille von 1,1 g Gewicht 0,07 g KJ. (Apoth.-Ztg. 23. 871—72. 28/11. 1908. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Arnold Voßwinkel, *Plejapyrin*. Kürzlich hatte ein Anonymus N. (Südd. Apoth.-Ztg. 48. 713) dem Plejapyrin des Vfs, da diesem Prod. in wss. Lsg. durch Ausschütteln mit Ä. das Benzamid entzogen wird, und durch Pikrinsäure aus der h., wss. Lsg. Antipyrin pikrat gefällt wird, die Eigenschaft einer einheitlichen chemischen Verb. abgesprochen. Diesen Ausführungen tritt Vf. mit der Behauptung entgegen, daß es sich beim Plejapyrin um eine salzartige Verb. mit labilen Eigenschaften handle, die durch höhere Temp., Kochen mit W. u. A. und durch die Einw. der Pikrinsäure bereits gespalten werde. — Dieser Entgegnung des Vfs. gegenüber hält der Anonymus N. (Südd. Apoth.-Ztg. 48. 751) seine Behauptungen aufrecht, wobei er folgendes nachweist: Krystallisiert man Plejapyrin aus Toluol im Verhältnis von 2:25 um, oder löst man den Körper in Toluol im Verhältnis von 1:10 und versetzt die Lsg. mit dem vierfachen Volumen Bzl., so krystallisiert nur Benzamid aus. Ein trockenes Gemisch aus gleichen Mol. Antipyrin u. Benzamid beginnt wie das Plejapyrin des Vfs. bei 65° zu sintern und ist bei 73° geschmolzen. Behandelt man Plejapyrin mit einer zur Lsg. unzureichenden Menge W., so bleibt Benzamid ungelöst zurück. (Apoth.-Ztg. 23. 834—35. 14/11. 1908. Berlin.)
DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

A. Wingler und Jos. von Sury, *Ein neuer Apparat zur raschen Bestimmung des Wassergehaltes in Butter und Margarine*. (Chem.-Ztg. 32. 1140. 21/11. 1908. Konstanz. — C. 1908. II. 1633.)
RÜHLE.

J. Mai, *Gasometrische Arbeiten nach dem V. Meyerschen Dampfdichteprinzip*. Vf. hat die Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4229; C. 1903. I. 356 benutzte Methode weiter ausgearbeitet, um durch Vereinfachung und Ausschaltung der Fehlerquellen ihre Verwendbarkeit für die Technik zu ermöglichen. — Für die Erzielung konstanter Temperaturen wird der Dampf von W., Toluol, Xylol (statt des früher angewendeten Amylacetats) und Anilin benutzt. Um das Arbeiten mit dem schwer regulierbaren Rückfluß zu vermeiden, bringt man das Zersetzungsgefäß in den Dampf in der Nähe des Abflußrohres u. dest. die Heizflüssigkeit langsam ab (1—2 Tropfen pro Sekunde); die Kondensation des Dampfes wird in einem abwärts gebogenen Glasrohr bewerkstelligt. Den Wasserdampf läßt man am bequemsten durch ein schief aufsteigendes Rohr langsam entweichen. Die Höhe des Heizmantels richtet sich nach der Siedeflüssigkeit und beträgt für W. 28, Xylol 23 und Anilin 17 cm; ohne besonderen Vorteil ist die Verwendung einer Asbestumhüllung. An Stelle der früher benutzten Hülsen aus Asbestpapier haben sich Substanzgläschen bewährt, die 4—6 mm unterhalb des Randes eine oder zwei Durchbohrungen enthalten; durch diese Löcher saugt das entweichende Gas die S. ein, und die Zers. vollzieht sich ohne jede Stagnation in nicht zu schnellem Tempo, so daß man der H_2SO_4 zwecks Mäßigung der Entw. kein Na_2SO_4 mehr zuzusetzen braucht. Es empfiehlt sich jedoch, auf den Körper etwas Na_2SO_4 zu geben, damit die Heftigkeit der ersten Rk. gemildert und ein Herausschleudern von Substanz vermieden wird.

Zur Aufnahme des Reagens bedient sich Vf. birnförmiger Zersetzungsgefäße; nur in den Fällen, wo das Volumen der S. auf das zulässige Minimum (1,5—2 ccm) herabgedrückt wird, um den Absorptionsfehler möglichst zu eliminieren, verwendet man zweckmäßig einseitig zugeschmolzene Röhren von 1 cm Weite. Das Analysieren in diesen Röhrenentwicklern von so kleinem Volumen (7—10 ccm), deren Wandungen zur Sicherheit mit S. benetzt werden, bietet zudem den Vorteil, daß nicht zu große Temperturschwankungen fast gar keinen Einfluß mehr auf den Stand in der Meßbürette ausüben, wodurch ein äußerst exaktes Arbeiten ermöglicht wird. — Als Sperrflüssigkeit ist bei kurzer Arbeitszeit Öl recht brauchbar; für genauere Bestst. ist ausschließlich Quecksilber zu verwenden. Soll das Gas feucht gemessen werden, so gibt man zur Sicherheit einen Tropfen W. auf das Hg. — Als Fallvorrichtung benutzte Vf. am meisten die MAHLMANNsche Vorrichtung, bei der die Hahnöffnung so weit gebohrt ist, daß die Analysengläschen bequem durchfallen. Man kann auch mit einem einfachen, festen Schlauch auskommen, dessen Durchmesser man durch eine aufgesetzte Schraubklemme variiert. Als äußerst einfach erwies sich schließlich ein etwas über 90° gebogenes, nicht zu enges Glasrohr, durch dessen Biegung das Gläschen bequem hindurchgeht; durch einen leichten Schlag am vertikalen Schenkel gleitet letzteres in die Birne. Der gesamte App. wird durch Figuren erläutert.

Von größter Wichtigkeit ist das Absorptionsvermögen der S. für das entwickelte Gas bei der jeweiligen Versuchstemp.; zur genauen Best. der *Löslichkeit von CO_2 in konz. H_2SO_4* hat Vf. bei steigender Temp. Verss. angestellt, deren Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt sind. Hiernach genügen ca. 140° zur Erzielung zuverlässiger Resultate. Um jedoch mit größerer Säuremenge bei 100° arbeiten zu können, setzt man zur k. H_2SO_4 Na_2CO_3 , erwärmt auf 100° und verhindert eine Übersättigung mit CO_2 durch Bewegen oder Umrühren. Damit nach jeder Analyse wieder ein n. Sättigungsgrad herrscht, leitet man schon während des Anwärmens trockene CO_2 ein und wiederholt dies nach jedem Vers.; die Abweichung von der Theorie beträgt höchstens 0,1 bei ca. 30 ccm. — Bei Ammoniumcarbonat dürfte sich eine vorzeitige Dissoziation kaum vermeiden lassen. $CaCO_3$ löst sich in H_2SO_4 bei 100° recht gut, $SrCO_3$ weit weniger; auch $BaCO_3$ gibt noch

befriedigende Resultate, während MgCO_3 von $\text{h. H}_2\text{SO}_4$ zu schwer aufgenommen wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3897—3904. 21/11. [12/10.] 1908. Bern.) JOST.

Woy, *Untersuchung und Beurteilung von Melassefuttermitteln*. Vf. bespricht eingehend die Schwierigkeiten, die sich der Unters. von Melassefuttermitteln entgegenstellen; diese werden einerseits durch die Mannigfaltigkeit der zu bestimmenden Stoffe und die Unvollkommenheit der zu deren Best. angewandten Verfahren bedingt und andererseits durch die vielerlei Stoffe, die als Melassträger verwendet werden, durch die stark schwankende Zus. der Melassen selbst und durch das wechselnde Verhältnis von Melassträger zu Melasse.

Von den Untersuchungsverf. zur Best. dieses Mischungsverhältnisses ist dasjenige von SCHMÖGER ein Auswaschungs- u. Wägeverf., u. das von NEUBAUER ein Lösungs- und Dichtebestimmungsverf. Nach letzterem, dem offiziellen Verf. der landwirtschaftlichen Versuchsstationen, werden 10 g Melassefutter mit 100 g W. 2 Stdu. digeriert u. die D. der filtrierten Lsg. bei 15° bestimmt. Mit Hilfe der zu 1,69 angenommenen Dichte M der Melasstrockensubstanz in 6%ig. wss. Lsg. und einem Faktor T , der angibt, wieviel g aus je 1 g Trockensubstanz der verschiedenen Melassträger bei ähnlicher Behandlung mit W., wie oben angegeben, in Lsg. gehen, wird aus dem Wassergehalte der Probe, der zugewogenen Menge W. und der D. der Lsg. der Prozentgehalt an Melasstrockensubstanz berechnet. Die Melassträgerrockensubstanz ergibt sich aus der Differenz. Vf. zeigt an zwei Beispielen, daß der Grundgedanke des Verf. brauchbar ist, daß es indessen notwendig ist, die Werte M und T labil zu gestalten und je nach der vorliegenden Mischung zu verwenden. — Nach dem Verf. von SCHMÖGER werden 5 g auf einem Filter zu 100 ccm ausgewaschen. Der getrocknete Rückstand ergibt die wasserunl. Trockensubstanz des Melassträgers. Diese Zahl ist noch um einen gewissen, für die einzelnen Melassträger zu ermittelnden Wert zu erhöhen, der die Menge der bei der angegebenen Behandlung aus dem Träger selbst l. gewordenen Stoffe angibt. Nach Vf. ist dieses Verf. dann hauptsächlich anzuwenden, wenn ein wertvoller Melassträger verwendet wurde; es kann indes auch durch eine Spezialisierung noch gewinnen, indem je nach dem Futter kaltes oder warmes W. benutzt u. die Menge der Auswaschflüssigkeit gegebenenfalls erhöht wird.

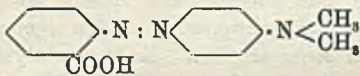
Die polarimetrische Best. des Zuckers in Melassefutter ist sehr unsicher; es empfiehlt sich, ausschließlich die gewichtsanalytische Best. nach der Inversion anzuwenden. Vf. verwendet 50 ccm der SCHMÖGERschen Auswaschung, die nach dem Klären mit Bleiessig zu 100 ccm aufgefüllt werden; 70 ccm des Filtrats werden mit 7 ccm Natriumphosphat entbleit, 50 ccm des Filtrats hiervon mit 5 ccm 20%ig. HCl nach BORNTÄGER invertiert, dann neutralisiert, auf 150 ccm aufgefüllt und 50 ccm dieser Lsg. nach der Reichsvorschrift reduziert. Die gefundenen mg Invertzucker $\times 250,8$ geben % Rohrzucker im Melassefutter. Es ist zu berücksichtigen, daß eine Reihe von Futtermitteln hierbei reduzierende Stoffe abgeben. Folglich kann man aus der Menge des Zuckers nicht mit Sicherheit auf das Mischverhältnis der Melasse schließen. — Zur Best. des Rohproteins des Melassträgers scheint am geeignetsten die Best. des Gesamtstickstoffgehaltes und des im SCHMÖGERschen Filtrate in Lsg. gegangenen N-Anteils; die Differenz beider, wenn nötig vermehrt um die wasserlösliche N-Substanz des Trägers, ist als Rohprotein des Trägers zu bezeichnen. — Die Fettbest. in Melassefuttermitteln ist sehr unsicher. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 409—16. 15/11. 1908. Breslau.) RÜHEL.

F. Guth, *Beitrag zur Bestimmung der Kohlensäure im Wasser*. Vf. kritisiert die verschiedenen Methoden dieser Best. u. folgert aus vergleichenden Verss., daß bei Wasseranalysen die Best. der freien CO_2 durch Titration mit Natronlauge oder Soda-

lsg. u. Phenolphthalein für die Praxis hinreichend zuverlässige Resultate gibt. Die Methode läßt sich auch an Ort und Stelle schnell ausführen. Der Umschlag des Indicators erfolgt, sobald die freie CO_2 zu Natriumdicarbonat gebunden ist; die gegenteiligen Ausführungen WEHNERs (Gesundh. Ing. 31. 292) sind unzutreffend. Die gebundene, bezw. halbgebundene CO_2 bestimmt man schnell und genau nach LUNGE (Chem. techn. Untersuchungsmethoden 1904. 798). Ist eine sofortige Analyse nicht möglich, so wird das W., wenn beim Transport ein Verlust an CO_2 zu befürchten ist, nach PETTENKOFER-TRILLICH untersucht und gleich nach der Entnahme mit einer abgemessenen Menge Barytlauge versetzt. Sind Eisensalze in größerer Menge zugegen, so ist hierfür eine Korrektur anzubringen. (Gesundh. Ing. 31. 737—42. 21/11. 1908. Hamburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

E. Hintz und L. Grünhut, *Die physikalisch-chemische Analyse der Mineralwässer. (Bemerkungen zu einer Arbeit von M. Roloff.)* Vf. wenden sich gegen Angriffe, die ROLOFF in einem von ihm bearbeiteten Kapitel „Eigenschaften der Mineralwässer nach physikalisch-chemischen Gesichtspunkten“ des von A. V. KORANYI und P. F. RICHTER herausgegebenen Sammelwerkes: „Physikalische Chemie und Medizin“, gegen sie gerichtet hat. ROLOFF suchte ihnen Fehler nachzuweisen in der Berechnung des mittleren Dissoziationsgrades aus der elektrischen Leitfähigkeit und der Ableitung derselben Größe aus dem Gefrierpunkte. Vf. aber suchen zu zeigen, daß ROLOFF sich geirrt hat, und ihre Berechnungsart einwandfrei ist. Die von ROLOFF empfohlene Berechnung von Leitfähigkeit, Gefrierpunkt u. Dissoziationsgrad aus den Ergebnissen der chemischen Analyse aber ist auf unzutreffenden Voraussetzungen aufgebaut, kann nur orientierende Näherungswerte liefern u. vermag demnach wirkliche Messung nicht zu ersetzen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2359—68. 13/11. [Aug.] 1908. Wiesbaden. Lab. FRESSENIUS.) LEIMBACH.

E. Rupp und B. Loose, *Über einen alkalihochempfindlichen, zur Titration mit Hundertstelnormallösungen geeigneten Indicator.* Vf. fordern zu Verss. auf mit einem neuen Indicator, den sie, wegen seiner Ähnlichkeit mit Methylorange, *Methylrot* nennen. Die Substanz besitzt die nebenstehende Konstitution der *p*-Dimethylaminoazobenzol-*o*-carbonsäure; zu ihrer



Darst. diazotiert man *o*-Aminobenzoesäure in A. + HCl u. kombiniert mit Dimethylanilin in A. + HCl; glänzende, violette

Nadeln aus h. Eg. + W.; ll. in Eg., zl. in A., nahezu unl. in W. Als Indicator benutzt man das Präparat in 0,2%ig. alkoh. Lsg.; es scheint in ausgedehntem Maße zur Basentitration geeignet zu sein. Über die zur NH_3 -Titration üblichen Indicatoren erhebt sich das Methylrot insofern, als es selbst auf $1/100$ -n. Lsgg. mit Schärfe anspricht; es übertrefft hierin das Hämatoxylin, dürfte aber auch das Jodeosin in vielen Fällen ersetzen können. Das Methylrot bietet hier den Vorteil, daß die Ä.-W.-Schicht entbehrlich ist, und man auch die Chinabasen titrieren kann (bei denen Jodeosin versagt). Wichtig ist auch, daß man nicht, wie bei manchen anderen Indicatoren, farbloser Titrationslsgg. bedarf; der Umschlag vollzieht sich von Schwachgelblich in alkal. und neutraler Lsg. zu Violettrot in saurer Lsg., ähnelt also dem des Methylorange, doch kommt, wegen des größeren Farbenkontrastes, die gelbrote Übergangsfarbe in Wegfall. — Aus vergleichenden Verss., die mit der von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1187; C. 1908. I. 1885) beschriebenen *Dimethylaminoazobenzol-p*-carbonsäure als Indicator ausgeführt wurden, ergab sich, daß die *o*-S. (Methylrot) eine erheblich ausgedehntere Brauchbarkeit besitzt. — Die Titrationsverss. mit $1/10$ -n. NH_3 , $1/10$ -n. Na_2CO_3 , $1/100$ -n. KOH, sowie mit Lsgg. von Chinin, Morphin und Strychnin sind tabellarisch zusammengestellt.

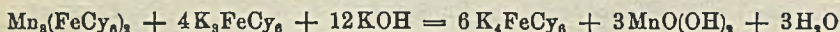
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3905—8. 21/11. [5/11.] 1908. Marburg. Pharm.-chem. Inst.) JOST.

A. Schlicht, *Bestimmung von Kalium als Kaliummolybdänphosphat*. Vf. hat seine früheren Verss. hierüber (Chem.-Ztg. 30. 1299; C. 1907. I. 424) weitergeführt und ist zu der Feststellung gelangt, daß es unter den eingehend geschilderten Umständen möglich ist, aus K_2SO_4 u. Phosphormolybdänsäure Ndd. zu gewinnen, die hinsichtlich ihrer Menge eine so beachtenswerte Übereinstimmung zeigen, daß sie zu quantitativen Kaliumbestst. brauchbar sind. Die Unters. der Zus. des Kaliummolybdänphosphats ist noch nicht erledigt. (Chem.-Ztg. 32. 1125—26. 18/11. 1138 bis 1140. 21/11. 1908. Breslau. Agrikulturchem. Vers.-Stat. d. Landw.-Kammer f. Schlesien.) RÜHLE.

H. Bollenbach und E. Luchmann, *Über die oxydimetrische Bestimmung des Mangans mit Kaliumferricyanid*. Nach eingehender Besprechung hierüber bereits vorliegender Arbeiten und der in Frage kommenden Rkk. begründen Vf. ihre Vorschläge. Hiernach wird die Manganlsg., die frei sein muß von Metallen der H_2S -Gruppe, von Co, Ni, Cr, zweiwertigem Fe u. reduzierenden Stoffen, mit so viel Ferricyankalium, in frisch bereiteter Lsg., versetzt als der 3—4fachen Menge der angewandten Substanz, als reines $MnSO_4$ betrachtet, entspricht. Da die Fällung in saurer oder neutraler Lsg. nur unvollständig vor sich geht, muß mit NaOH stark alkal. gemacht werden. Das nach der Gleichung



zunächst entstandene $Mn_3(FeCy_6)_2$ geht in alkal. Lsg. nach der Gleichung



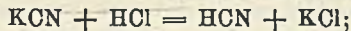
in hydratisches MnO_2 über, das auf einem Filter gesammelt und mit warmem W. ausgewaschen wird. Das Filtrat wird dann mit H_2SO_4 angesäuert u. das gebildete K_4FeCy_6 nach DE HAEN (Ann. Chem. Pharm. 90. 160. [1854.]) direkt mit $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ titriert. Da hierbei der Endpunkt schwer wahrzunehmen ist, empfiehlt es sich, einen Überschuß von $KMnO_4$ anzuwenden und diesen nach Zusatz einiger Tropfen Ferrisulfatlsg mit $\frac{1}{10}$ -n. K_4FeCy_6 -Lsg. zurückzutitrieren. — Nach dem angegebenen Verf. kann man auch in salzsaurer Lsg. arbeiten. Kontrollanalysen, von denen 8—10 in 1 Stunde fertiggestellt wurden, ergaben 99,2% (0,1026 statt 0,1034 g) bis 101,1% (0,0647 statt 0,0640 g) des angewandten Mn.

Zur *Best. von zweiwertigem Eisen und Mangan* nebeneinander kann man bei größeren Mengen in einem Teil der Lsg. das Eisen direkt mit $KMnO_4$ titrieren und im andern Fe u. Mn zusammen mit K_3FeCy_6 oxydieren; der Unterschied des bei beiden Titrationen verbrauchten $KMnO_4$ entspricht dem Mn. Bei kleineren Mengen oxydiert man Fe u. Mn mit K_3FeCy_6 u. löst den entstandenen Nd. in HCl. Hierbei geht das Fe als Fe_2Cl_6 , das Mn als $MnCl_2$, das beim Kochen in $MnCl_2$ u. Chlor zerfällt, in Lsg. Nach dem Verjagen des Cl wird das Mn mit K_3FeCy_6 oxydiert. Der Unterschied beider Titrationen entspricht dem zweiwertigen Eisen. (Chem.-Ztg. 32. 1101—2. 11/11. 1114—15. 14/11. 1908. Münster i. W. Chem. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

H. Kunze, *Beitrag zur Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren in Stahl- und Roheisensorten*. Die vor kurzem von W DOWISZEWSKI (Stahl u. Eisen 28. 1067; C. 1908. II. 828) veröffentlichte Methode ist schon vor 3 Jahren vom Vf. (Chem.-Ztg. 29. 1017; C. 1905. II. 1386) angegeben worden. 5—8 Min. hindurch fortgesetztes Kochen der mit Ammoniumpersulfat versetzten Lsg., wie es WDO-

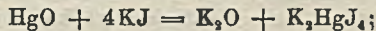
WISZEWSKI vorschreibt, gibt falsche Resultate; mäßiges Erwärmen genügt. — Zur Best. von Mn im Roheisen löst man 1—2 g in 30 ccm HNO_3 (D. 1,2), füllt auf 500 ccm auf, schüttelt durch, läßt absitzen u. entnimmt, ohne zu filtrieren, 25 ccm; man gibt nochmals 10 ccm HNO_3 und 5—15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. hinzu, oxydiert mit Ammoniumpersulfat, verd. auf ca. 200 ccm und titriert. (Stahl u. Eisen 28. 1715—16. 18/11. 1908. Borsigwerk, Oberschlesien.) HENLE.

E. Rupp, *Über maßanalytische Bestimmung des Quecksilbers nach rhodantimetrischem, jodometrischem und acidimetrischem Verfahren.* Beschreibende Zusammenstellung der verschiedenen Methoden, ihrer Ausführung und ihrer Anwendungsgebiete; Literatur s. Original. — Die Bildungstendenz des Quecksilbercyanids ist so groß, daß es wohl stets entsteht, wo Hg- u. CN-Ionen zusammentreffen (vgl. C. 1908. II. 349. 773. 774. 1473); man kann *Mercurisalzlgg. mit Alkalicyanidlgg.* bekannten Gehalts *titrieren*: $\text{Hg}^{++} + 2\text{KCN} = \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{K}^+$. Von letzterer Lsg. bestimmt man den Säuretiter mit Methylorange als Indicator:

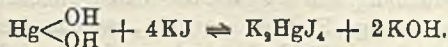


der Umschlag ist vollkommen scharf, da der Indicator nicht auf HCN, sondern nur auf HCl anspricht. Zur Ausführung der Best. mischt man die säurefreie Mercurisalzlgg. mit überschüssiger KCN-Lsg. ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -n.), gibt Methylorange zu und titriert mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl zurück. Sauer reagierende HgCl_2 -Lsgg. neutralisiert man erst nach Zusatz von NaCl oder KCl durch verd. Lauge (Indicator: Lackmuspapier oder, zweckmäßiger, Phenolphthalein). — Man kann die Titration auch als direkte ausführen, indem man die säurefreie Hg-Lsg. mit 5—10 Tropfen 1%ig. Phenolphthalein versetzt und mit $\frac{1}{2}$ -n. KCN-Lsg. titriert; auf den ersten Tropfen überschüssigen Alkalicyanids erfolgt Umschlag wie bei Alkali. In stark alkalischchloridhaltiger Lsg. ist der Umschlag nur rosarot und daher für neutralisierte Hg-Nitrat- und -Sulfatlgg. das indirekte Verf. mehr zu empfehlen. Für technische Zwecke ist die direkte Methode besonders geeignet; event. kann man die KCN-Lsg. direkt auf HgCl_2 stellen. — Über die *acidimetrische Best. des Quecksilberoxyds* siehe das folgende Referat. (Chem.-Ztg. 32. 1077—79. 4/11. 1908.) JOST.

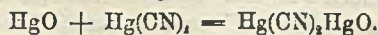
E. Rupp und W. F. Schirmer, *Über eine acidimetrische Bestimmung von Quecksilberoxyd und Quecksilberoxyd enthaltenden Zubereitungen.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Quecksilberoxyd und KJ-Lsg. reagieren quantitativ nach:



die dem HgO äquivalente Menge K_2O , bezw. KOH kann man titrieren. Methylorange als Indicator gibt scharfe Umschläge; bei Phenolphthalein dagegen tritt der Umschlag — auch in Ggw. von Alkalichlorid — zu früh ein; eine Beobachtung, die auf einen Gleichgewichtszustand hindeutet:



Das in Lsg. befindliche $\text{Hg}(\text{OH})_2$ spricht auf Phenolphthalein nur unvollkommen an, während es durch das alkalichoempfindliche Methylorange quantitativ angezeigt wird. Nach dieser Methode lassen sich gefälltes u. rotes HgO bestimmen; letzteres löst sich sogar schneller in wss. KJ. — Zwecks Ausführung der Best. schüttelt man die (0,05—0,5 g HgO enthaltende) Substanz mit einer Lsg. von 2—3 g KJ in 10—20 ccm W. (10—15 Min.), bis alles gel. ist, setzt 2 Tropfen 0,2%ig. Methylorangelslg. zu u. titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl (1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl entspricht 0,0108 g HgO). — Statt KJ kann man auch $\text{Hg}(\text{CN})_2$ verwenden:



Man kocht 0,25 g Oxyd mit 2 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in 50 ccm W. bis zur Lsg., gibt ca. 1 g NaCl hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl und Methylorange. — Wegen der leichter erfolgenden Lsg. ist die erste Methode vorzuziehen; nur in gewissen Fällen, wo das KOH auf anwesende Fette oder Öle verseifend wirken könnte, muß mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ gearbeitet werden. — Die Arbeitsweise wird an einigen Beispielen demonstriert. (Pharmaz. Ztg. 53. 928. 21/11. 1908.) JOST.

M. Kerbosoh, *Zerstörung organischer Stoffe*. (Arch. der Pharm. 246. 617—20. 14/11. 1908. — C. 1908. II. 1469.) HENLE.

M. Siegfeld, *Zur Bestimmung der Reichert-Meißelschen Zahl. Verseifung mit Glycerinkalk*. Um dem raschen Erstarren der nach LEFFMANN-BEAM erhaltenen Seifenlsg. zu entgehen, verwendet Vf. Glycerinkalilauge, erhalten durch Mischen von 150 ccm KOH (1 : 1) mit 850 ccm Glycerin (D. 1,25). (Chem.-Ztg. 32. 1128. 18/11. 1908. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) RÜHLE.

Edwin Dowzard, *Die Chloroformbestimmung in Pastillen*. Vf. gibt folgende Methode an: 1 oder $\frac{1}{2}$ Pastille wird mit 70 ccm alkoh. Alkalilauge (25 g NaOH oder KOH auf 1000 ccm 75 %ig. A.) am Rückflußkühler so lange erwärmt, bis sie sich aufgelöst hat oder zerfallen ist, dann wird 45 Minuten lang gekocht, darauf 25 ccm W., 4 Tropfen Phenolphthaleinlsg. und bis zur schwach sauren Rk. verd. HNO_3 und endlich 0,5 g CaCO_3 hinzugefügt und nach dem Erkalten mit Ag-Lsg. (8,545 g AgNO_3 in 1000 ccm W.) in Ggw. von K_2CrO_4 titriert (vgl. NICLOUX, C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 163; Q. 1906. I. 597). Vorher bestimmt man durch einen blinden Vers. den Cl-Gehalt der Reagenzien und außerdem noch den Cl-Gehalt einer Pastille, indem man sie in 30 ccm W. löst und in dieser Lsg. direkt das Cl titrimetrisch ermittelt. Die Pastillen dürfen, um einen Chloroformverlust zu vermeiden, vor der Unters. nicht gepulvert werden. Mit Süßholzextrakt hergestellte Pastillen halten Chlf. besser als solche aus reinem Zucker. (Amer. Journ. Pharm. 80. 511—14. November 1908. Analyt. Abteil. der Firma PARKE, DAVIS u. Co.) HEIDUSCHKA.

L. E. Hinkel, *Nachweis geringer Mengen Methylalkohol bei Gegenwart von Äthylalkohol*. Da bei dem gewöhnlichen Nachweis des Methylalkohols in Äthylalkohol durch Oxydation beider zu Aldehyden geringe Mengen Formaldehyd nicht zu entdecken sind u. erst bei mehr als 5% Methylalkohol genaue Resultate erhalten werden, benutzt Vf. zur Erkennung von Formaldehyd folgende Rk.: Gibt man zu einer verd. Lsg. von wenig Formaldehyd einige Tropfen einer $\frac{1}{2}$ %igen Lsg. von Morphinchlorhydrat und läßt am Rande des Glases konz. Schwefelsäure unter die Formaldehydlsg. fließen, so erhält man an der Berührungsstelle der Schichten selbst bei einer Verdünnung von 1 : 1 000 000 einen violettblauen Ring, während mit Acetaldehyd eine orange Färbung entsteht, welche freilich geringe Mengen Formaldehyd verdecken kann. Beide Aldehyde werden durch Dest. getrennt, in wss. Lsg. geht erst der Acet-, später der Formaldehyd über.

Bei Oxydation von Äthylalkohol entsteht immer etwas Formaldehyd, doch hängt die Menge sehr von dem Oxydationsmittel ab; je heftiger die dabei stattfindende Rk. ist, desto größer ist die Formaldehydbildung.

Der Nachweis des Methylalkohols in Äthylalkohol geschieht folgendermaßen: Zu 1 ccm des in einem Kölbchen befindlichen Alkoholgemisches gibt man 0,8 g Ammoniumpersulfat u. 3 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 5) oder 1,5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. 1,5 g konz. H_2SO_4 , fügt in beiden Fällen 20 ccm W. hinzu, erhitzt das mit Kühler versehene Kölbchen über der offenen Flamme u. sammelt je 2 ccm des Destillates in

fünf Reagensgläsern; die zwei ersten enthalten nur Acetaldehyd, die letzten drei prüft man in der angegebenen Weise. (The Analyst **33**. 417—19. Nov. 1908.)

DITTRICH.

Carl Neuberg, *Über die Reaktion der Gallensäuren mit Rhamnose, bezw. δ -Methylfurfurol*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die von A. JOLLES mitgeteilte neue Gallensäureprobe (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2766; C. 1908. II. 1293) bereits von ihm u. RAUCHWERGER veröffentlicht wurde (vgl. Festschrift für ERNST SALKOWSKI, 279; C. 1904. II. 1434). An sich hält Vf. die Rk. für belanglos; die von JOLLES vorgeschlagene Form sei direkt zu verwerfen, weil, nach Einverleibung hydroaromatischer Körper (Terpene), im Harn Substanzen auftreten könnten, die beim Zusammentreffen mit δ -Methylfurfurol gleichfalls fluorescieren. Nach WINDAUS dürfen die Farbenproben mit Furfurol und δ -Methylfurfurol nicht als Klassenrkk. gelten. (Biochem. Ztschr. **14**. 349—50. 14/11. 1908. Berlin. Chem. Abt. d. Path. Inst. d. Univ.)

JOST.

C. Fleig, *Farbenreaktionen der aromatischen Aldehyde mit den Phenolen und verschiedenen cyclischen, heterocyclischen und acyclischen Verbindungen*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. beschreibt eine große Anzahl von Farbenrkk., welche aromatische Aldehyde mit Körpern verschiedener Konstitution in Ggw. von Mineralsäuren oder organischen SS. geben. Verwendet wurden einerseits folgende Aldehyde: Benzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, o-, m- u. p-Nitrobenzaldehyd, p-Dimethylaminobenzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Protocatechualdehyd, Vanillin, Piperonal, Toluylaldehyd, Cuminaldehyd, Zimtaldehyd. Andererseits reagierten verschiedene dieser Aldehyde mit nachstehenden Körpern: Phenol, Brenzcatechin, Guajacol, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Phloroglucin, Pyrogallol, α - u. β -Naphthol, Thymol, Carvacrol, Aminophenole, Gallussäure, Naphthalin, Campher, Menthol, Terpin, Anilin, Toluidin, Pyrrol, Pyrazolon, Antipyrin, Indol, Thiophen, Carbazol, Amyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohol und Mercaptan. In der Regel wurden die Rkk. in Ggw. von H_2SO_4 , HCl oder Milchsäure ausgeführt. Besonders eingehend beschreibt Vf. die Rkk. zwischen Diaminophenol u. p-Oxybenzaldehyd in Ggw. von A. oder W. ohne Zusatz einer Säure. Eine auszugswise Wiedergabe dieser vielen Rkk. ist unmöglich, es muß daher auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 1038—45. 20/10.—5/11. 1908.)

DÜSTERBEHN.

C. Fleig, *Farbenreaktionen der Proteine, beruhend auf deren Kohlenhydratgruppe*. Diejenigen Eiweißstoffe, welche im Mol. eine Kohlenhydratgruppe enthalten, geben mit Resorcin, Orcin, Brenzcatechin, Phloroglucin, Pyrogallol, Phenol, Menthol, Campher, Terpin, Abietinsäure, Carbazol, Thiophen und Pyrrol in Ggw. von H_2SO_4 , sowie mit Indol in Ggw. von HCl eine Farbenrkk., welche der unter den gleichen Bedingungen durch die Kohlenhydrate hervorgerufenen (Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 385; C. 1908. II. 1954) gleicht. — Diese Rkk. sind weniger empfindlich, als die α -Naphtholrkk. von MOLISCH-SEEGEN. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 427—31. 15/11. 1908.)

DÜSTERBEHN.

J. Fiehe, *Biologische Reaktionen*. Besprechung der grundlegenden Tatsachen und Anschauungen, auf denen sich die Verff. zur Erkennung von Eiweißkörpern aufbauen. (Pharmaz. Ztg. **53**. 920—21. 18/11. 1908. Straßburg.)

RÜHLE.

J. Fiehe, *Über eine erweiterte Anwendung der Präcipitatreaktion*. Bezugnehmend auf seine (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **13**. 744; C. 1907. II. 485), sowie auf BAIER und REUCHLINS Arbeit (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **15**. 513; C. 1908. I. 2209), macht Vf. auf einige praktische Handgriffe und

Vereinfachungen des Verf. aufmerksam und gibt ein Verf. zur Erkennung von *Fettgewebe* mittels der Präcipitatr. an, das unabhängig von HÜNE (Arbb. Kais. Ges.-Amt 28. 498; C. 1908. II. 906) ausgearbeitet wurde. Hiernach wird das von blutigen Bestandteilen sorgfältig befreite Fettgewebe zerkleinert, mit Chlf. (0,5 ccm auf 2 g Substanz) übergossen, mit physiologischer NaCl-Lsg. (15 ccm auf 2—3 g Gewebe) 15 Minuten kräftig geschüttelt und die erhaltene Lsg. durch gehärtete Doppelfilter klar filtriert. Der Nachweis der gel. Eiweißstoffe ist wie bei den Fleischunterss. vorzunehmen. Fettgewebe von Rind für sich und im Gemisch mit Pferdefett wurde mittels Kalbantiserum sicher erkannt. Die Prüfung der Eiweißstoffe von *Butter* und *Margarine* auf ihre Herkunft mittels Kalbantiserum gelang, nachdem das Fett mittels Ä. entfernt worden war durch Behandeln des trockenen Rückstandes mit Chlf. und physiologischer NaCl-Lsg. Auch Pferdefettgewebe wurde mittels Pferdeantiserum sicher erkannt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 512—15. 1/11. 1908. Straßburg. Inst. f. Hygiene u. Bakteriologie an der Univ. Direktor: Prof. Dr. FORSTER.) RÜHLE.

C. J. Lintner, *Über polarimetrische Stärkebestimmung*. Das früher (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 205; C. 1907. II. 1272) beschriebene Verf. ist dahin abgeändert worden, daß H_2SO_4 an Stelle der konz. HCl verwendet wird. Für *Gerstenstärke* hat dies WENGLEIN (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 53; C. 1908. I. 1094) bereits ausgeführt. Es hat sich hierbei gezeigt, daß die Drehung stets niedriger war als bei der Lsg. der Stärke mit HCl; aber auch reine Gerstenstärke dreht niedriger (191,7 gegen 200,3°). Wird dies bei Berechnung des Stärkegehaltes von Gerste berücksichtigt, so werden sowohl bei Lsg. mit H_2SO_4 als auch mit HCl gut übereinstimmende Werte erhalten. Deshalb ist der Ersatz der HCl durch H_2SO_4 ohne Bedenken auch bei Best. der anderen Stärkearten angängig, nur muß, da die verschiedenen Stärkearten durch Lsg. mit H_2SO_4 größere Unterschiede in der spezifischen Drehung zu ergeben scheinen, diese für jede Stärkeart ermittelt werden. Die Ausführung des Verf. ist wie bei WENGLEIN (l. c.) angegeben; nur ist 8%ig. Phosphorwolframsäurelsg. zu verwenden, die besser klärt und namentlich entfärbt als 4%ig. Lsg.

Das niedrigere spezifische Drehungsvermögen, das Gerstenstärke bei Lsg. mit H_2SO_4 zeigt, dürfte auf einen geringfügigen Abbau der Stärke infolge stärkerer Erwärmung zurückzuführen sein. In neuester Zeit hat außer EWERS (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 250 und Ztschr. f. öffentl. Chemie 14. 150; C. 1908. I. 2061) und PAROW und NEUMANN (Ztschr. f. Spiritusindustrie 30. 561; C. 1908. I. 557) auch BIOURGE (Bulletin de Brasserie 1908. Januar) ein *Verf. zur polarimetrischen Best. der Stärke* angegeben; danach wird die zerkleinerte Substanz eine Stunde bei einer Atmosphäre Druck mit 2—3%ig. Trichloressigsäure erhitzt, wobei letztere in Chlf. und CO_2 zerfällt. Vf. hat mit diesem Verf. keine guten Ergebnisse erzielt und hält die polarimetrische Best. der Stärke durch Lösen in HCl oder H_2SO_4 in der Kälte für am einfachsten und zuverlässigsten, zumal sie die gleichen Ergebnisse wie das von ihm früher (Ztschr. f. angew. Ch. 13. 1074) angegebene Stärke-Pentosanverfahren gibt. Von den anderen Verfahren wird man demnach bei Untersuchung von Cerealien fordern dürfen, daß sie annähernd dieselben Werte wie das Verf. des Vfs. geben. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 509—12. 1/11. 1908. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) RÜHLE.

E. W. T. Jones, *Eine einfache colorimetrische Methode der Formalinbestimmung in Milch*. 10 ccm der zu untersuchenden Milch und zweimal je 10 ccm reiner, mit 0,1, bezw. 0,2 ccm Formalinlsg. (1 ccm 40%ig. Formalin auf 1000 ccm W.) versetzten Milch werden mit je 10 ccm einer Fe-Lsg. (0,25 g Fe-Draht in HCl gelöst,

mit HNO_3 oxydiert, mit NH_3 gefällt und der Nd. in 500 ccm konz. HCl gelöst) vermischt und bei $80\text{--}85^\circ$ 20—25 Minuten gehalten, dann jeder Probe 30 ccm k. W. zugegeben, durchgeschüttelt, abgekühlt, filtriert, nochmals 10 ccm W. auf jedes Filter gegeben und endlich das blaue Filtrat auf 100 ccm aufgefüllt und die 3 Proben in einem NESSLER'schen Glase verglichen. Wenn die zu prüfende Lsg. dunkler gefärbt ist als die Probe mit 0,1 ccm Formalinlsg., so ist es besser, die Probe mit 0,2 ccm auf 200 ccm zu verdünnen und mit dieser zu vergleichen, da diese eine schönere Färbung zeigt. Vf. empfiehlt seine Methode wegen ihrer Einfachheit, schnellen Ausführbarkeit und geringem Milchverbrauch. (Chem. News 98. 247. 20/11. [30/10.] 1908. Wolverhampton.)

HEIDUSCHKA.

W. Dibbelt, *Zur Methodik der Kohlensäurebestimmung im Blute*. Der App. besteht aus zwei etwa 100 ccm fassenden Glasflaschen mit weitem Halse, die durch ein gebogenes Glasrohr miteinander verbunden sind; das letztere ist sorgfältig in die Flaschenhalse eingeschliffen. An Flaschenhals und Glasrohr befinden sich gläserne Stachel zur Aufnahme eines Gummiringes, welcher die Flaschen mit dem Rohr zusammenhält. Die eine der Flaschen besitzt ungefähr in mittlerer Höhe einen Tubus mit eingeschliffenem Glashahn. — Als Reagenzien dienen eine konz. wss. Oxalsäurelsg., eine Barytwasserlsg., wie sie zur CO_2 -Best. in der Luft verwendet wird, u. eine 1,405 g Oxalsäure im l enthaltende Lsg. (1 ccm derselben = 0,25 ccm CO_2 bei 0° und 760 mm Druck). Zur Ausführung wird die Flasche mit Tubus und Glashahn mit der konz. Oxalsäurelsg. gefüllt in einer Menge, die ungefähr doppelt so groß ist, als die zur Unters. gelangende Blutmenge. Die zweite Flasche wird mit 80 ccm der Barytlsg. beschickt und der App. schnell zusammengesetzt; durch das Hahnrohr wird dann die Luft aus dem App. abgesaugt, letzterer gewogen und das Blut (etwa 5 ccm) durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes langsam aus einer Spritze einsaugen gelassen. Der App. wird dann wieder gewogen. Man erfährt so die in Unters. befindliche Blutmenge. Der App. wird darauf bei gewöhnlicher Temp. oder besser bei 37° stehen gelassen, bis sich an der Barytoberfläche keine neue Haut mehr bildet, und alles BaCO_3 zu Boden gesunken ist. Als dann, nach 2—3-mal 24 Stunden, werden von der vollkommen klaren Barytflüssigkeit 20 ccm entnommen und in diesen durch Titrieren mit Oxalsäure der Gehalt an Ätzbaryt bestimmt. Aus der Differenz der für diesen Vers. und die ursprüngliche Barytlsg. verbrauchten Oxalsäurelsg. kann man den CO_2 -Gehalt des Blutes, auf 100 g desselben, berechnen. Nach den Kontrollanalysen betrug die Fehlergrenze im Mittel von 4 Unters. 0,00825 ccm CO_2 . — Nach diesem Verf. wurde der CO_2 -Gehalt des Carotisblutes beim Kaninchen zu 33,3—49,5 ccm, bei Schafen (Jugularisblut) zu 52,4—65,6 ccm, bei einer Unters. beim Menschen (Blut aus der Vena mediana bei Osteomalacie) zu 50 ccm in 100 g gefunden. (Arbb. a. d. Geb. d. patholog. Anat. u. Bakteriolog. 6. 228—35. Marburg. Inst. f. Hyg. u. exp. Therap. 1908.)

PROSKAUER.

A. Ronchèse, *Anwendung der gasometrischen Methode zur genauen Bestimmung des Harnstoffs*. Die Ursachen, welche eine genaue gasometrische Best. des Harnstoffs im Harn verhindern, bestehen in der unvollständigen Zers. des Harnstoffs durch Natriumbromid u. in der Abspaltung von freiem N aus anderen N-haltigen Substanzen. Eine genaue Nachprüfung der hier in Betracht kommenden Verhältnisse ergab, daß man den Harnstoff auf gasometrischem Wege genau bestimmen kann, wenn man wie folgt verfährt. 10 ccm Harn versetzt man mit 10 ccm eines Gemisches aus 100 ccm Bleiessig und 150 ccm W., filtriert u. unterwirft das Filtrat einer gasometrischen Best. mittels Natriumbromid nach YVON (5 ccm Brom, 50 ccm Natronlauge, D. 1,33, und 100 ccm W.). Das erhaltene N-Volumen

vergleicht man mit demjenigen, welches ein zweimal geringeres Volumen einer reinen 2%ig. Harnstofflg. liefert. Enthält der Harn Zucker, so setzt man der Vergleichslsg. 1 ccm einer 5%ig. Glucoselsg. zu. Außerdem bestimmt man in der vom Vf. früher (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 611; C. 1907. II. 1115) angegebenen Weise den Ammoniakgehalt des Harns, rechnet den sich ergebenden Wert auf Harnstoff um u. zieht ihn von der durch die gasometrische Methode gefundenen Harnstoffmenge ab. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 444—52. 16/11. 1908.) DÜSTERBEHN.

B. Reich, Über die quantitative Bestimmung der ätherischen Öle. Da nach der Vorschrift der „Vereinbarungen“ die Best. des Gehalts der Gewürze an äth. Ölen exakt nicht möglich ist, andererseits aber für die Beurteilung des Handelswertes verschiedener Gewürze eine quantitative Best. des äth. Öles von großer Bedeutung ist, so sollte festgestellt werden, ob das von HÄRTEL und WILL (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 567; C. 1908. I. 66) nachgeprüfte MANNsche Verf. bei allen äth. Ölen (zunächst wurden die Verss. mit reinen äth. Ölen ausgeführt) brauchbar ist, u. ferner, wie weit eine Trennung der äth. Öle von den Ausschüttungsflüssigkeiten bei freiwilligem Verdunsten der letzteren an der Luft u. Trocknen des Rückstandes im Vakuum möglich ist. Es ergab sich, daß die Best. von Kümmel-, Citronen-, Eukalyptus- und Terpentinöl infolge des hohen Gehalts dieser Öle an leichtflüchtigen Verbb. hiernach genau nicht möglich ist.

I. In Bechergläsern von 100 ccm Inhalt wurden bestimmte Mengen (0,1148 bis 0,6262 g) der Öle abgewogen und in 30 ccm Ä. gel.; war der Ä. bei etwa 18° bis auf 1—2 ccm verdunstet, so wurde durch Drehen und Schwenken das Verdunsten beschleunigt, bis vom Ä. nichts mehr wahrzunehmen war. Dann wurde das Becherglas gewogen und im Vakuum über H_2SO_4 aufbewahrt. Nach Ablauf von $\frac{1}{2}$, 2, 24 u. 48 Stdn. wurde wieder gewogen. Zunächst ergab sich hierbei die verschieden große Flüchtigkeit der äth. Öle; z. B. wurden nach 48 Stdn. vom Eugenol 96,6%, vom Eukalyptusöl nur 22,1% erhalten. Nach $\frac{1}{2}$, und 2 Stdn. konnten hiernach Nelkenöl, Pimentöl, Cassiaöl, Ceylonzimtöl, Anisöl u. Ingweröl nahezu quantitativ zurückerhalten werden. Eine absol. Gewichtskonstanz wurde bei keinem der Öle erreicht.

II. Vf. hat das MANNsche Verf. (l. c.) vereinfacht, indem er den Luftstrom durch das Wägekölbchen hindurchdrückt; da die Dämpfe der Extraktionsflüssigkeit hierbei keine Wasserschicht zu passieren brauchen, sondern unmittelbar hinter dem Wägekölbchen in die Bunsenflamme geleitet werden kann, so kann sowohl Rhigolen und Pentan, als auch Ä. verwendet werden. Da indes die letzten entweichenden Gasreste, namentlich von Ä., nur schwer zu erkennen sind, so setzt Vf., wenn die Hauptmenge des Lösungsmittels aus dem Wägekölbchen ausgetrieben ist, 4 bis 6 Tropfen einer Lsg. von 5 ccm Isopropylchlorid in 95 ccm Pentan oder Rhigolen hinzu, läßt die Verdunstungsgase gegen ein erhitztes Kupferdrahtnetz strömen und drückt noch so lange Luft durch das Wägekölbchen, bis die grüne Halogenkupferflamme verschwunden ist.

Zur Ausführung der Verss. wurden rund 0,1—0,9 g äth. Öl oder aromatischer Substanzen im MANNschen Wägekölbchen abgewogen und in 25 ccm des Lösungsmittels gel. Es ließen sich hiernach quantitativ bestimmen: Zimtaldehyd, Cassia- und Ceylonzimtöl, Eugenol, Nelkenöl, Pimentöl, Menthol, Pfefferminzöl, Anisöl, Carvon, Thymol, Ingweröl u. Campher. Die Unterschiede zwischen der angewandten u. wiedergefundenen Menge Substanz schwankten bei Rhigolen (Pentan) als Lösungsmittel nur zwischen $-0,0024$ u. $+0,0036$ g, bei Ä. zwischen $-0,0028$ u. $+0,0040$ g.

III. Bei Kümmelöl, Citronenöl, Eukalyptusöl u. Terpentinöl führte das MANNsche Verf. nicht zum Ziele. Es wurden 0,0216—0,0888 g zu wenig wiedergefunden

bei 0,2338—0,7490 g angewandter Substanz. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 497—509. 1/11. 1908. Leipzig. Kgl. Unters.-Anst. beim Hyg. Inst.)

RÜHLE.

O. Schweißinger, *Zur Prüfung des Aether bromatus*. Für das Arzneibuch würde sich folgende Prüfung empfehlen: Weder beim Verdunsten von 3 ccm Aether bromatus, noch an dem Rückstande darf ein unangenehmer, knoblauchartiger Geruch zu bemerken sein. Guter Bromäther hinterläßt einige Tröpfchen, welche zwar säuerlich, aber nicht unangenehm riechen; organische As- und S-Verbb. machen sich durch einen widerwärtigen, knoblauchartigen Geruch bemerkbar. Die Forderung des Arzneibuches, daß Bromäther neutral sein soll, wird meist nur bei frischen oder gut aufbewahrten Proben erfüllt. (Pharm. Zentralhalle 49. 931—32. 12/11. 1908. Dresden. Lab. der Johannisapotheke.)

HEIDUSCHKA.

Eugen Collin, *Mikroskopische Untersuchung der Papiere*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1080—87. 20/11. 1908. — C. 1908. I. 178.)

DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Hugo Kühl, *Untersuchungen eines Abwässerschlammes*. Die Masse, welche Molkereien u. Brauereien entstammte, enthielt 7,06% Trockenrückstand, in dem im Mittel 0,187% Salpeter-N, 0,58% NH_3 -N, 0,70% N in organischer Form, 0,494% K_2O und 0,09% P_2O_5 vorhanden waren. Im Schlamm wurden sowohl Salpeter bildende, wie abbauende Bakterien gefunden. Die Denitrifikation des Schlammes war stärker wie seine Nitrifikation. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 22. 1—2. 7/11. 1908. Darmstadt.)

PROSKAUER.

Bechhold und Voss, *Abwasserfett und Abwässerschamm*. Vf. führen Verss. an, nach denen es ihnen gelungen ist, den Abwässerschamm im nassen Zustande nach Zusatz von Schwefelsäure mittels Bzn. zu entfetten (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1315; C. 1908. II. 270). Der entfettete Schlamm wird sich durch Behandlung in den SCHÄFER-TER MEERschen Schleudermaschinen (vgl. REICHLE u. THIESING, Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. Heft 10. 174; C. 1908. II. 2047) zur weiteren Verwertung geeignet machen lassen. (Gesundb. Ing. 31. 742 bis 744. 21/11. 1908. Frankfurt a/M. u. Darmstadt.)

PROSKAUER.

L. Pelet-Jolivet und N. Andersen, *Fixierung verschiedener Derivate desselben Farbstoffs und Erklärung des Färbevorgangs*. Wenn Farbstofflgg. in der Tat als Elektrolyte mit sehr ungleichgroßen Ionen aufzufassen sind (PELET-JOLIVET u. WILD, C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 683; C. 1908. II. 1899), so muß eine reine, ohne Zusatz von Salz oder S. hergestellte Farbstofflgg. bei Ggw. von Wolle die Rolle eines Elektrolyten spielen, und die Fixierung des Farbstoffs muß nach den Regeln der Kontaktelektrisierung erfolgen. Um festzustellen, ob diese Folgerungen zutreffen, stellte man einige Derivate basischer und saurer Farbstoffe dar und ließ äquivalente Lsgg. derselben auf die gleiche Menge Wolle einwirken. Es zeigte sich, daß unter gleichen Bedingungen das Chlorid des Safranins Wolle schwächer anfärbt als das Sulfat, und dies wieder schwächer als das Phosphat; die durch Safraninhydrat hervorgerufene Färbung lag zwischen der des Sulfats u. Phosphats. Weiterhin gab das Na-Salz des Krytallponceaus hellere Färbungen als das Mg-Salz, dies hellere als das Al-Salz; die freie S. des Krytallponceaus erzeugte Nuancen zwischen denen des Mg- und Al-Salzes.

Auf Grund dieser Erscheinungen läßt sich eine rationelle Erklärung des

Färbevorgangs geben, die, soweit basische und saure Farbstoffe in betracht kommen, durchaus den Ansichten von FREUNDLICH und LOSEV (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 284; C. 1907. II. 274) entspricht. Die in reines Wasser eingetauchte

Wolle wird negativ elektrisch; fügt man einen basischen Farbstoff Bx hinzu, so wird sich das kleine, bewegliche anorganische Ion x der Wolle nähern, ihre negative Ladung verstärken, und die so geladene Wolle wird das positive organische Ion adsorbieren. Fügt man andererseits zu der in W. eingebrachten, negativ elek-

trischen Wolle einen sauren Farbstoff $\bar{S}m$, so wird das kleine anorganische Ion m die elektrische Ladung der Wolle umkehren, und die nunmehr positiv elektrische Wolle wird das negative organische Ion adsorbieren. — Die substantiven Baumwollfarbstoffe fallen, soweit sie Elektrolyte sind (Na-Salze), in die Klasse der sauren Farbstoffe u. unterscheiden sich von diesen nur durch die Leichtigkeit, mit der sie in den kolloidalen Zustand übergehen. — Ähnliche Überlegungen erklären die beim Beizen und Gerben sich abspielenden Prozesse. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 808—10. 2/11.*; Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1094—1101. 20/11. 1908. Lausanne.) HENLE.

Hans Starok, *Über einige Neuerungen auf dem Gebiete der Eisfarben*. Besprechung der in den letzten Jahren genommenen Patente, welche zum Gegenstand haben 1. neue Naphtholpräparate, 2. neue Aminoverbb., die sich nach der Diazotierung auf der Faser unter B. sogenannter *Eisfarben* mit β -Naphthol oder β -Naphtholderivaten kuppeln lassen, 3. neue Verff. zur Aufbringung der Eisfarben auf die Faser, 4. Verff. zur Erzielung von Ätz- u. Reserveeffekten auf Eisfarben. (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 335—40. 15/10. 355—60. 1/11. 1908.) HENLE.

Bibliographie.

- Graffigny, H. de, *Le Diamant artificiel*. Paris 1908. 8. 89 pg. av. 22 figures. Mark 1,20.
- Gredinger, W., *Die Raffination des Zuckers*. Wien 1908. gr. 8. mit 150 Figuren. Mark 10.
- Hackspill, L., *Sur la réduction de quelques Chlorures métalliques par le Calcium et sur une nouvelle préparation du Rubidium et du Caesium*. Paris 1907. gr. in-8. 56 pg. av. 5 figures. Mark 1,60.
- Halik, J., *Handbuch der Glasfabrikation*. Band I. Prag 1908. 8. 112 SS. Mark 4,80.
- Harnack, E., *Das Gift in der dramatischen Dichtung u. in der antiken Literatur*. Beitrag zur Geschichte der Gifkunde. Leipzig 1908. 8. Mark 3.
- Hinrichsen, F. W., *Vorlesungen über chemische Atomistik*. Leipzig 1908. 8. VIII und 206 SS. mit 7 Figuren. Leinenband. Mark 7.
- Holfert, J., *Volkstümliche Namen der Arzneimittel, Drogen und Chemikalien*. Sammlungen der im Volksmunde gebräuchlichen Benennungen und Handelsbezeichnungen. 5., vermehrte Auflage, von O. Arends. Berlin 1908. 8. 250 pg. Leinenband. Mark 4.
- Huber, R., *Zur Stickstofffrage*. Bern 1908. 8. 120 SS. Mark 3.
- Hueppe, F., *Untersuchungen über Zichorie*. Berlin 1908. 8. 37 SS. Mark 1.
- Jablczynski, K., *Systematyczne iwizenia laboratoryjne z Chemji niorganicznej*. Warszawa 1907. 8. 106 pg. Mark 3.