

# Chemisches Zentralblatt.

1909 Band I.

Nr. 6.

10. Februar.

## Apparate.

H. Süchting, *Ein Vakuumrührer* (vgl. Fig. 8). Durch den Stopfen des Kolbens führt ein Glasrohr von 5 mm lichter Weite 5 cm in den Kolbenhals und 82–84 cm nach oben. Auf diesem Glasrohr sitzt zentrisch oberhalb des Stopfens für den Kolben ein Gefäß, das entweder ganz aus Glas unten mit dem Rohr verschmolzen oder durch einen sehr gut schließenden Gummistopfen mit ihm verbunden ist; es hat 3–4 cm Durchmesser und 8–10 cm Höhe und nimmt Hg auf. Über das innere, durch den Stopfen des Kolbens gehende Rohr ist von oben ein Glasrohr gesteckt, das etwa  $1\frac{1}{2}$  cm länger ist als das andere zwischen dem Boden des Gefäßes und seiner oberen Spitze. Es hat 3–4 mm mehr lichte Weite als der äußere Durchmesser des inneren Rohres. An 3 Stellen hat das äußere Rohr Lager aus einem Glasrohr, welches genau über das innere Rohr paßt. Oberhalb des untersten Lagers, welches zweckmäßig mit einem Gummistopfen das Hg-Gefäß verschließt, sitzt auf dem äußeren Rohr eine kleine Holzrolle für den Antrieb. Diese Rolle lastet mit einem zwischengelegten Metallplättchen auf dem oberen Rand des als Lager dienenden Glasrohres und trägt so das äußere Glasrohr, welches den Boden des Hg-Gefäßes nicht berühren darf. Der eigentliche Rührer sitzt an einem entsprechend langen Glasstabe, der von unten durch das innere Glasrohr nach oben führt, oben einige cm über dieses Rohr hinausragt und sich in dem Rohr leicht dreht. Oberhalb des inneren Rohres werden Glasstab und äußeres Glasrohr fest (mittels dickwandigen Gummischlauches) miteinander verbunden. Beim Antreiben des äußeren Rohres dreht sich mit diesem der fest verbundene Glasstab u. damit der Rührer. Zwischen diesen beweglichen Teilen befindet sich das mit dem Hg-Gefäß zusammen unbewegliche innere Glasrohr. Evakuiert man nun den App., auch während der Rührer in Tätigkeit ist, so steigt das Hg in dem Maße, als das Vakuum größer wird, zwischen dem äußeren und dem inneren Glasrohr hoch bis schließlich zur Höhe des Barometerdruckes. Auf diese Weise wird ein wirksamer Abschluß der beweglichen Rührerteile von der Luft erzielt. Der *Apparat* kann gleichzeitig für grobe Ablesungen zum Messen des jeweils in den Gefäßen herrschenden Druckes benutzt werden. Zu beziehen von F. HUGERSHOFF, Leipzig. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 755–56. 15/11. 1908. Lab. der Moor-Versuchs-Station Bremen.)



Fig. 8.

W. Th. Clous, *Gasentwicklungsapparat*. Der App. besteht aus zwei Glasflaschen, die durch doppelt durchbohrte Stopfen verschlossen werden und seitlich

angebrachte Ausflußöffnungen haben. Letztere sind durch ein mit Hahn versehenes Glasrohr miteinander verbunden. Flasche 1 ist mit S. gefüllt, und durch den sie verschließenden Stopfen geht ein Trichterrohr hindurch; Flasche 2 enthält FeS, u. der in ihr entwickelte *Schwefelwasserstoff* wird durch ein mittels Hahn verschließbares Glasrohr abgeleitet. Die zweiten Durchbohrungen der beiden Stopfen kommunizieren mittels eines heberähnlichen, zweimal rechtwinklig gebogenen Rohres. Werden die beiden Hähne geöffnet, so tritt S. aus Flasche 1 in Flasche 2, u. die Gasentw. setzt ein; schließt man die beiden Hähne, so kann keine S. mehr in Flasche 2 übertreten, und das sich noch entwickelnde Gas treibt die im Gefäß 2 noch enthaltene S. durch das heberförmige Rohr wieder in Flasche 1 zurück. (Chemisch Weekblad 5. 889. 26/12. 1908.)  
HENLE.

**Herman**, *Azotometer mit barometrischem Korrektor*. Der App. dient zur Bestimmung gasförmigen Stickstoffs oder eines beliebigen anderen, durch eine chemische Rk. auf nassem Wege in Freiheit gesetzten Gases. Er besteht in der Hauptsache aus einem Mischgefäß, in welchem die beiden in Rk. zu bringenden Substanzen aufeinander einwirken, einer graduierten Bürette zur Aufnahme des entwickelten Gases, einem beweglichen Wasserreservoir, einem Heberbarometer und einem Gasometer. Gasometer und Barometer sind durch Schläuche in geeigneter Weise miteinander, mit dem Wasserreservoir und durch dies mit der graduierten Bürette verbunden, so daß, wenn das Barometer einen anderen als den Normaldruck von 760 mm anzeigt, durch Heben oder Senken der Gasometerglocke im Barometer und gleichzeitig auch in der Gasbürette der Normaldruck hergestellt werden kann. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 440—44. Dezember 1908.)  
HENLE.

**Hurmuzescu**, *Elektrometer und Elektroskope mit Kompensation*. (Ann. scient. Univ. Jassy 5. 155—58. — C. 1908. II. 1961.)  
BUGGE.

**Walther Thörner**, *Über Tageslichtmessungen*. Die bisher ausgearbeiteten Methoden und Apparate werden zusammengestellt. Der neue vom Vf. konstruierte *Apparat* entwirft durch eine Konvexlinse das Bild eines Himmelsausschnittes auf ein Papier; durch ein Loch im Papier visiert man zugleich ein Blatt Papier auf dem zu untersuchenden Arbeitsplatz an, und prüft, ob der Arbeitsplatz heller beleuchtet ist als das Papier im Inneren des App., das durch die Linse eine konstante Lichtmenge erhält. Man bestimmt also weder die absolute Helligkeit des Platzes, noch den Raumwinkel, sondern „die äquivalente Apertur des Platzes“. Eine zweite Ausführung des App. (FR. SCHMIDT u. HAENSCH-Berlin) enthält eine größere, achromatische Linse und eine meßbar verstellbare Irisblende; diese Form erlaubt eine genaue Messung der äquivalenten Apertur. (Physikal. Ztschr. 9. 855 bis 858. 1/12. [21/10.] 1908. Berlin.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

**Ernst Pringsheim jun.**, *Über die Herstellung von Gelbfiltern und ihre Verwendung zu Versuchen mit lichtreizbaren Organismen*. Vf. beschreibt ein Verf. zur Herst. von Farbfiltern, mit Hilfe deren es gelingt, die rotgelben Strahlen von den heliotropisch wirksamen zu trennen. Als Farbstoff diente *Methylorange*. Durch Auflösen in Gelatine und Überziehen von Glasplatten lassen sich leicht die Gelbfilter herstellen. Über die Anwendung derselben zu Verss. mit heliotropischen *Pflanzen* oder mit phototaktischen Organismen finden sich beachtenswerte Angaben, die im Original einzusehen sind. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 556—65. 26/11. [5/10.] 1908. Breslau. Pflanzenphysiolog. Inst.)  
BRAHM.



## Allgemeine und physikalische Chemie.

Franz Strunz, *Alchemie*. Der Vf. gibt ein zusammenfassendes Bild von der Entw. der Alchemie, das in manchem von einem neuen Gesichtspunkte gesehen ist. Näheres siehe Original. (Chem.-Ztg. **32**. 1221—23. 16/12. 1239—41. 19/12. 1908. Wien.)  
BLOCH.

Heinrich Goldschmidt, *Bemerkung zur Reaktionskinetik der Alkylierung*. ACREE und seine Mitarbeiter sind bei ihren Unterss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3199; C. 1908. II. 1690) im wesentlichen zu den gleichen Schlußfolgerungen gekommen wie der Vf. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 581; C. 1908. II. 1351). Diese Übereinstimmung ist ein erfreulicher Beweis für die Sicherheit reaktionskinetischer Folgerungen. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 10—11. 1/1. 1909. [5/12. 1908.] Christiania.)  
SACKUR.

Jean Timmermans, *Neue Untersuchungen über die Dichte von Flüssigkeiten unterhalb von 0°*. Zwecks Studiums der Beziehungen, welche zwischen den D.D. einer Fl. bei verschiedenen Temp. obwalten, hat Vf. außerordentlich genau arbeitende App. zur Ermittlung der D. von Fl. konstruiert. Die Methode, um welche es sich handelt, ist die Dilatometermethode; eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Fl. wird in ein pyknometerartiges Gefäß, das sog. Dilatometer, gebracht, und das von der Fl. im Dilatometer eingenommene Volumen bei verschiedenen Temp. gemessen. Die vorliegende Abhandlung enthält lediglich eine detaillierte Beschreibung der Versuchsmethodik und der Apparatur (Dilatometer, Kryostat zur Erzielung konstanter niedriger Temp., Widerstandsthermometer aus Pt), wogegen die Mitteilung der gewonnenen Resultate und ihre theoretische Diskussion später erfolgen soll. — Die Unters. des *Essigsäureäthylesters* (*Äthylacetats*) ergab  $D_4^{20} = 0,9245$ ; die Änderung der D. für jeden Temperaturgrad zwischen 0 und  $-32^\circ$  beträgt 0,0011863. Die D. unterhalb von  $0^\circ$  variiert mit der Temp.  $t$  im Sinne der Formel:  $D_4^t = 0,9245 - 0,0011863 t$ . (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 427—39. Dublin. Trinity College.)  
HENLE.

A. Hantzsch, *Über den Zustand der Stoffe in absoluter Schwefelsäure. Berichtigung der Arbeit von Oddo und Scandola*. (Gazz. chim. ital. **39**. I. 120. — C. 1908. II. 373.)  
BLOCH.

A. Hantzsch, *Über den Zustand von Stoffen in absoluter Schwefelsäure*. (Dritte Mitteilung; zweite vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 626; C. 1908. II. 373; vgl. auch vorst. Ref.) Der Vf. faßt die Resultate seiner Unters. folgendermaßen zusammen:

Wie bestätigt wurde, zeigen Stoffe, die als saure Sulfate gelöst werden, selbst innerhalb ziemlich großer Konzentrationsgebiete nahezu konstante, also von der Verdünnung fast unabhängige *Molekulargewichte*. Die Werte derselben liegen meist zwischen den Zweidrittel- und den halben Werten der berechneten Molekulargewichte; sie steigen bisweilen über den Zweidrittelwert, sinken aber nie bis auf den halben Wert. — Bei verschiedenen Stoffen sind die Anfangswerte, namentlich in geringen Konzentrationen, abnorm hoch; aladann sinken auch die folgenden Werte meist noch etwas bei steigender Konzentration. Diese eigentümlichen Erscheinungen sind wahrscheinlich auf die besonders „pseudohomogene“ Natur der Schwefelsäure, bezw. auf Veränderung ihres Zustandes durch die gelösten Stoffe zurückzuführen.

Zu den unverändert in Form saurer Sulfate gelösten Stoffen gehören außer

den *Chinonen* und *Diketonen* auch die *Säurenitrile*, nicht aber die *Alkohole*, da letztere in *Alkylschwefelsäuren* und *W.* (*Hydroniumsulfat*) verwandelt werden. — Nicht nur *Di-* u. *Trinitrobenzol*, sondern auch *Nitromethan* wird unverändert (mit den berechneten Molekulargewichten) gelöst; dagegen erscheinen *Mononitrobenzole* mit zu kleinen Molekulargewichten, sind also als *Elektrolyte* von noch unbekannter Art in Lösung.

Während schwache *Säuren* mit gut bestimmbaren *Affinitätskonstanten* sich *kryoskopisch* wie *Salze* (oder *Wasser*) verhalten, also wohl in *Acyldhydroniumsulfate*,  $\text{XOH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , verwandelt werden, u. mittelstarke *SS.* (*Trichloressigsäure*, *Oxalsäure*, *Pikriensäure*) mit normalen Molekulargewichten, also als *Nichtelektrolyte*, auftreten, werden sehr starke *SS.* mit nicht mehr bestimmbaren *Affinitätskonstanten* meist wieder zu *Elektrolyten*, sind alsdann aber wohl nicht als *Salze*, sondern unter *B.* komplexer Verbb. mit *Schwefelsäure*, als *SS.* dissoziiert. Die *Sulfosäuren* (*Benzol-* und *Nitrobenzolsulfosäure*), sowie *Alkylschwefelsäuren* sind allerdings nur wenig, *Toluolsulfosäure* ist aber stark, *Nitrosylschwefelsäure* sehr stark dissoziiert, und die ungesättigte *Azobenzolsulfosäure* sogar (wohl in Form eines komplexen Anlagerungsprod.) sogar anscheinend bis zu  $\frac{1}{3}$  ionisiert. Annähernd in zwei Ionen gespalten erscheinen *phosphorige* u. *Metaphosphorsäure*. Am stärksten ionisierend wirkt die *Salpetersäure*, die fast genau mit  $\frac{1}{4}$  ihres Molekulargewichtes auftritt und in der Lösung wohl als eine sehr starke, weitgehend dissoziierte komplexe „*Salpeterschwefelsäure*“ enthalten ist.

Aus dem experimentellen Teil sei hervorgehoben: Es wurde im allgemeinen der früher beschriebene App. benutzt. Zum *Abwägen sehr hygroskopischer Stoffe* (*Nitrosylschwefelsäure*) oder solcher, die leicht nicht absorbiert entweichende *Gase* *entbinden* (*Kaliumnitrit*), ist ein im Original *abgebildeter Apparat* beschrieben. Es wurde ein *Thermometer* mit besonders langer *Skala* ( $4^\circ$ ) benutzt, damit in einer *Versuchsreihe* möglichst viele *Bestst.* bei möglichst starken *Konzentrationsänderungen* ausgeführt werden konnten. — Die *Bestst.* ergaben für *Kaliumsulfat* Mol.-Gew., ber. als saures Salz, 81,5, für *Benzoesäure* 56—60% des berechneten, *p-Brombenzoesäure* 56%, *Acridin* (saures *Acridoniumsulfat*) 58,1—83,4%, *Methylalkohol* 37—38% (ist also nicht als *Methylhydroniumsulfat* gel.), *Äthylalkohol* 36—39%, *Amylalkohol* 32—36%, *Äthyläther* 55—63% (ist also als *Diäthylhydroniumsulfat*,  $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O}[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ , gelöst), *Benzil* 59—63%, *Acetophenon* 58—72%, *p-Tolunitril* 67—70%; gibt ein *Sulfat*  $\text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{NH}(\text{OSO}_3\text{OH})$ , läßt sich durch *Eiswasser* daraus regenerieren; *Acetonitril* 73—78%, *Benzylcyanid*, gefundenes Mol.-Gew. 45,1—48,6, nur über  $\frac{1}{3}$  des berechneten; *2,4,6-Trinitrotoluol* Mol.-Gew. 220—235, *m-Dinitrobenzol* 161—168, *Nitromethan* 62—63, *p-Nitrotoluol* 101,6—111,6, *benzoesaures Kalium*  $\rightarrow$  *Benzoesäure* 65—76, *p-Nitrobenzoesäure* 59—64%, deren *K-Salz* Mol.-Gew. 100—114, *Oxalsäure* 79—82,3, *phosphorige Säure* Mol.-Gew. 44—47, *Benzolsulfosäure* 142—170, *p-Toluolsulfosäure* 110—133, *m-Nitrobenzolsulfosäure* 199—215, *p-Azobenzolsulfosäure* 124—145, *Methylschwefelsäure* 98—115, *Äthylschwefelsäure* 94—119, *Nitrosylschwefelsäure* (*Nitrosulfosäure*) 55—57% des berechneten, *Metaphosphorsäure* Mol.-Gew. 72 u. 83, *Orthophosphorsäure* 54—78, *Salpetersäure* 15,7—18,4. — In einer etwa 99,9%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (F. 10,2—10,1°) werden besser untereinander stimmende Molekulargewichte erhalten, als in ganz absoluter *Säure*. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 65. 41—61. 8/12. [30/9.] 1908. Leipzig.)

BLOCH.

Eduard Jordis, *Kritik der Grundlagen einer Theorie der Kolloide*. V. In dem Ref. S. 119 (141 mm von oben), muß es heißen: „Gele, die in ganzer M. gestehen, bezeichnet Vf. im Gegensatz zu flockigen u. wabigen MM. als *Sulze*“ statt „*Salze*“.

GROSCHUFF.



**Edgar Meyer**, *Zur Deutung der Versuche des Herrn M. Cantor: Über eine neue Wirkung des elektrischen Stromes.* Vgl. S. 120. Die geringe Beschleunigung, welche die Elektrizitätsträger durch die elektrische Kraft erfahren, befähigt das Teilchen noch nicht das Metall zu verlassen. Der Hauptwiderstand von ganz dünnen Metallschichten liegt an den scharfen Kanten, wo das Metall nicht vollständig kohärent ist. Ein in den Stromkreis eingeschaltetes Telephon tönt, wenn das Elektroskop entladen wird; zugleich treten an der Kante Fünkchen auf. Wie eine Kante wirkt ein feiner RiB im Metallbelag. Man kann die CANTORSche Erscheinung auch durch eine Ionisation der Luft, die durch die leuchtende Entladung an der scharfen Kante hervorgerufen ist, erklären. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 980—82. 30/12. [10/12.] 1908. Zürich. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

**O. W. Richardson**, *Die kinetische Energie der von heißen Körpern ausgestrahlten Ionen.* Der Vf. kommt zu dem bemerkenswerten Resultat, daß die von heißem Platin ausgestrahlten positiven und negativen Ionen kinetisch identisch mit Gasmolekeln von gleichem Molekulargewicht und gleicher Temp. wie das Metall sind, und zwar nicht nur bezüglich des Mittelwertes ihrer Geschwindigkeit, sondern die Verteilung ihrer Geschwindigkeiten folgt ebenfalls dem MAXWELLSchen Gesetz. (Philos. Magazine [6] 16. 890—916. Dez. [6/7.] 1908. Princeton N. J.) SACKUR.

**Robert Fürstenau**, *Eine neue Methode zur Berechnung des Verhältnisses von Ladung zur Masse des Quecksilberdampf-moleküls.* Die mathematischen Deduktionen des Vfs. beziehen sich auf einatomige Gase. Es ergibt sich eine Formel, in die  $c$ , u. das Leitvermögen für Wärme u. das für Elektrizität eingeht. Unter Benutzung der Formel von DRUDE ergibt sich  $\frac{e}{m}$  für Quecksilberdampf zu 47,3, die Formel von LORENTZ führt zu dem Wert 38,4. Auf das Wasserstoffatom umgerechnet gibt die erste Zahl  $9,38 \times 10^8$ , die zweite  $7,62 \times 10^8$ . Der erste Wert stimmt mit den von W. WIEN in reinem Wasserstoff an Kathodenstrahlen gemessenen  $9,53 \times 10^8$  sehr gut überein. Der unter den DRUDESchen vereinfachenden Voraussetzungen berechnete Wert schließt sich also den aus der Erfahrung gefundenen Resultaten besser an als der unter Berücksichtigung des MAXWELLSchen Verteilungsgesetzes berechnete Wert. (Physikal. Ztschr. 9. 849—52. 1/12. [August.] 1908. Berlin.) W. A. ROTH-Greifswald.

**A. Dinnik**, *Über die Bestimmung der Elastizitätsgrenze auf thermoelektrischem Wege.* Die mechanische Dehnung von Metallstäben wird von einer Erwärmung derselben begleitet, die proportional der Dehnungskraft ist. Beim Überschreiten der Elastizitätsgrenze findet aber eine plötzliche Temperaturerhöhung statt, so daß man mittels eines empfindlichen Thermoelements diese Elastizitätsgrenze leicht bestimmen kann. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. Physik. Teil. 335—39. 17/1. 1909. [10/11. 1908.] Kiew. Polytechn.) v. ZAWIDZKI.

**G. Tammann**, *Über die Magnetisierbarkeit der Legierungen ferromagnetischer Metalle.* Die in der Literatur enthaltenen Angaben gestatten trotz ihres meist qualitativen Charakters in Verbindung mit den Zustandsdiagrammen eine Übersicht über *Magnetisierbarkeit der Legierungen von Eisen, Kobalt, Nickel.* Bezüglich des Einflusses der chemischen Zusammensetzung lassen sich folgende Regeln feststellen. Durch die B. chemischer Verb. mit anderen Metallen wird die hohe Magnetisierbarkeit der drei ferromagnetischen Metalle sehr erheblich verkleinert, in der Regel (von den Verb. sind nur  $Ni_2Mg$  und  $Fe_3Sb$ , merklich magnetisierbar) praktisch vernichtet. In Mischkrystallen eines ferromagnetischen Metalles bleibt die Magnetisierbarkeit erhalten; sie kann unter Umständen (cf. LEWKONJA, Ztschr. f.

anorg. Ch. 59. 293; C. 1908. II. 1159) sogar wachsen. Mischkrystalle nicht ferromagnetischer Metalle sind, auch wenn sie ferromagnetische Metalle gel. enthalten, unmagnetisierbar.

Der Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen erfolgt diskontinuierlich beim Überschreiten bestimmter Temp. und ist von einer heteromorphen Umwandlung begleitet. Eine Beeinflussung der Umwandlungstemp. der  $\alpha$ -Formen von Fe, Co, Ni durch den Zusatz fremder Metalle findet nur statt, wenn sich diese in den  $\beta$ -, resp.  $\gamma$ -Krystallen gel. haben. Bei B. von Mischkrystallen ist die Umwandlungstemp. in einigen Fällen praktisch von der Konzentration des unmagnetisierbaren Zusatzes unabhängig. Meist wird sie durch Lösen eines fremden Stoffes erniedrigt. Pb erhöht die Umwandlungstemp. des Ni (4% um 5°). Si beeinflusst die Temp. des Verlustes der Magnetisierbarkeit bei Fe nur wenig, erhöht sie bei Ni sehr bedeutend (10 At.-% Si um ca. 600°), erniedrigt sie bei Co. Aus den Erniedrigungen der Umwandlungstemp. können Schlüsse auf die Mol.-Geww. der in den ferromagnetischen Metallen gel. Metalle nicht gezogen werden; die beiden von VAN'T HOFF (Congrès intern. de Physique Paris, Rapports 2. 532) hierfür aufgestellten Voraussetzungen (das Metall scheidet sich bei der Umwandlung rein aus; die Arbeit der Trennung des reinen ferromagnetischen Metalls vom Mischkrystall bei der Umwandlungstemp. läßt sich nach den Gesetzen des osmotischen Druckes berechnen) treffen nicht zu.

Das magnetische Verhalten der ferromagnetischen Metalle, besonders des Eisens, ist verständlich, wenn die hohe Magnetisierbarkeit nur den  $\alpha$ -Formen eigentümlich ist. Der nicht magnetisierbare Austenit (MAURER und LE CHATELIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 822 und 824; C. 1908. I. 1995) entspricht dem  $\gamma$ -Eisen, der stark magnetisierbare Martensit entweder unterkühltem  $\beta$ -Eisen oder (wegen der hohen Magnetisierbarkeit wahrscheinlicher) einer nicht stabilen  $\alpha$ -Form. In letzterem Falle kennt man das Eisen in 3 magnetisierbaren  $\alpha$ -Formen (stabiles  $\alpha$ -Eisen, Martensit, instabiles meteorisches  $\alpha$ -Eisen), einer sehr schwach magnetisierbaren (stabilen)  $\beta$ -Form, u. 2 kaum magnetisierbaren  $\gamma$ -Formen (stabiles  $\gamma$ -Eisen, instabiles meteorisches  $\gamma$ -Eisen). Für die Magnetisierbarkeit dürfte nicht das Raumgitter der Krystalle, sondern die Struktur der Moleküle maßgebend sein. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 73—83. 8/12. [14/10.] 1908. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.)  
GROSCHUFF.

L. Bloch, Über die Absorptionstheorie bei Gasen. Die Dispersionstheorie von DRUDE nimmt an, daß freie oder gebundene Elektronen einer Reibungskraft unterliegen, deren Arbeit gleich der absorbierten Energie ist. Der Reibungskoeffizient wird als unabhängig von der Wellenlänge, als konstant betrachtet. Bei Metallen (freie Elektronen) gelangt man zu einer genügenden Darst. der Reibungskräfte, wenn man die Absorption der Energie als Resultat des Stoßes der Korpuskeln gegen die Metallmoleküle auffaßt. Vf. dehnt diese Auffassung auf Gase (gebundene Elektronen) aus, indem er das gasförmige Molekül als aus einem gegen ein positives Zentrum gravitierenden Elektron bestehend ansieht. Er gelangt so zu Formeln, deren experimentelle Bestätigung im wesentlichen noch aussteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1284—86. [14/12.\* 1908.])  
LÖB.

B. Walter, Über das Röntgensche Absorptionsgesetz. Der Vf. hält gegenüber SEITZ (Ann. der Physik [4] 27. 301; C. 1908. II. 1800) an seiner eigenen Auffassung fest und hält dieselbe für durchaus nicht widerlegt. (Ann. der Physik [4] 27. 1103 bis 1104. 15/12. [6/11.] 1908. Hamburg. Physik. Staatslab.)  
SACKUR.

A. P. H. Trivelli, Die Warnekesche Modifikation des Herscheleffektes und die Bereitung der Substanz des latenten Bildes. Der genannte Effekt besteht darin, daß



Licht imstande ist, die durch Druck verursachte Entwickelbarkeit der *photographischen Platte* zu vernichten, daß aber umgekehrt Druck nicht imstande ist, die durch Belichtung erhaltene Entwickelbarkeit zu vermindern. Diese Erscheinung erklärt sich durch die Unempfindlichkeit des  *$\alpha$ -Subhaloids* gegen Druck (cf. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 197; C. 1908. II. 1847.) Hierdurch wird ein Weg gegeben diese Verbindung aus dem Silberhaloid herzustellen, den der Vf. auch mit Erfolg betreten hat. Brom- und Jodsilber werden in einem Mörser einem starken Druck unterworfen. Zur Absorption des frei gemachten Halogens wird gesättigte Silbernitratlg. zugemischt. Temperaturerhöhung auf 80° begünstigt die Umwandlung. Das erhaltene Subbromid war blattgrün, das Jodid etwas dunkler, in Übereinstimmung mit der Theorie, die die maximale Absorption im Roten verlangt. Die Substanzen sind außerordentlich lichtempfindlich. Auch CAREY LEA hat wahrscheinlich schon dieselbe Substanz durch Druck erhalten. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 438—42. Dez. 1908.) SACKUR.

Emil Bose, *Über das sogenannte Asymmetrieprodukt*. P. A. GUYE hat 1890 eine Formel für das *molekulare Drehungsvermögen* aufgestellt, die für die 4 verschiedenen an das C-Atom angelagerten Radikale 4 Gruppenkonstanten  $c_1$  bis  $c_4$  mit ihren 6 möglichen Differenzen enthielt. GUYE ließ später seine Formel fallen, obwohl die Anschauungen nach der Ansicht des Vfs. einen gesunden, einer Prüfung zugänglichen Kern enthalten. Wäre GUYEs Art das Problem im Einzelnen zu behandeln, richtig, so müßten alle aktiven Körper die gleiche molekulare Rotationsdispersion und den gleichen Temperaturkoeffizienten der Rotation besitzen. Das ist aber nicht der Fall. Setzt man über die Bedeutung der Gruppenkonstanten nichts voraus, sondern bestimmt sie aus dem vorliegenden Material, so würde man einen rationelleren Weg einschlagen. Die Gruppenkonstanten müßten als Funktion von Temp. und Wellenlänge aufgefaßt werden; doch sind die Gleichungssysteme algebraisch nicht lösbar. Man ist auf systematisches Probieren angewiesen. Sobald eine Substanz mit einem asymm. C-Atom aufgefunden ist, welche für gewisse Farben bei geeigneter Temp. einen Vorzeichenwechsel des Drehungsvermögens aufweist, kann man die erweiterte Lehre vom Asymmetrieprodukt streng prüfen. Dann muß eine der 6 Differenzen der Gruppenkonstanten = 0 sein. Jede Substanz mit einem asymm. C-Atom, welche das betreffende Gruppenpaar enthält, muß ebenfalls unter denselben Bedingungen den Drehungswert Null haben. Es lassen sich, durch Hinzunahme einer fünften Gruppe, leicht Substanzen herstellen, welche je 3 der in Frage kommenden Differenzen zwischen den Gruppenkonstanten enthalten. Alle drei Körper zusammen enthalten die 6 möglichen Differenzen. Ist also die erweiterte Lehre vom Asymmetrieprod. richtig, so muß eine der drei neuen Substanzen ebenfalls unter den gleichen Bedingungen wie die Ausgangssubstanz keine Aktivität besitzen. Tritt das nicht ein, so ist die Lehre vom Asymmetrieprodukt sicher falsch. So lange das aber noch nicht nachgeprüft ist, ist eine vollständige Verwerfung der Theorie voreilig. (Physikal. Ztschr. 9. 860—63. 1/12. [12/10.] 1908.)

W. A. ROTH-Greifswald.

F. Himstedt und H. von Dechend, *Über Spektralanalyse des Glimmlichtes in verschiedenen Gasen*. In ein Glasrohr von ca. 4 cm Durchmesser werden zwei in feinen Spitzen endende Pt-Drähte so eingeschmolzen, daß sich die Enden in 2—3 cm Entfernung axial gegenüberstehen. Der App. wird mit einer großen Influenzmaschine so betrieben, daß an den Spitzen ein stetiges Glimmlicht auftritt. Eine Unters. mit einem Quarzspektograph zeigt, daß die Spitzenausstrahlung, wie die von Ra ausgehende Strahlung, die Gase auf weitere Strecken zum Leuchten bringt. Untersucht werden *Sauerstoff, Luft, Chlor, Salzsäure, Methan, Stickoxyd, Kohlen-säure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff*. In den Abbildungen ist, namentlich



bei letzteren beiden Gasen, der leuchtende Gasraum zwischen den Spitzen scharf von den Lichthüllen an den Spitzen zu unterscheiden. In Luft und Stickstoff erhält man dasselbe Spektrum wie mit  $\text{RaBr}_2$ -Kristallen (Physikal. Ztschr. 6. 688; C. 1905. II. 1661), in Wasserstoff erhält man ein neues Spektrum (leuchtender Wind von negativen Ionen), in Kohlensäure u. Kohlenoxyd erhält man, im Gegensatz zum gewöhnlichen GEISSLER'schen Rohr, verschiedene Spektren. Während man im Stickstoff das erste Bandenspektrum sieht, geben Sauerstoff und Chlor das elementare Linienspektrum auf starkem, kontinuierlichem Hintergrund. Die zusammengesetzten Gase  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  erleiden im Spitzenstrom eine Zers.  $\text{CH}_4$  gibt z. B. Wasserstoffionen und das SWAN'sche Spektrum,  $\text{CO}$  das SWAN'sche Spektrum neben nach Rot scharfen Banden,  $\text{CO}_2$  nach Violett scharfe Banden und unscharfe Linien. (Physikal. Ztschr. 9. 852—53. 1/12. [1/7.] 1908. Freiburg i/Br.) W. A. ROTH-Greifswald.

Jean Becquerel, *Über die Veränderungen der Emissions- und Absorptionsspektren unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes und über die Frage der positiven Elektronen.* (Bemerkungen zu der jüngsten Arbeit von A. DUFOUR, vgl. S. 7.) Der Vf. wendet sich gegen die von DUFOUR eingeführte Bezeichnung „anormaler“ Zeemaneffekt, die irreführend sei. Er faßt die bereits früher (Le Radium 5. 200; C. 1908. II. 924) angeführten experimentellen und theoretischen Gründe zusammen, die zu Gunsten einer Annahme positiver Elektronen sprechen. (Le Radium 5. 356—61. Dez. [7/12.] 1908. Paris. Physik. Lab. des Museums.) BUGGE.

Emanuele Paternò, *Ursprung und Entwicklung der Kryoskopie.* Vf. bespricht in diesem Vortrage die Hauptkapitel der Entw. der Kryoskopie, insbesondere hinsichtlich ihrer Anwendung zu Molekulargewichtsbest. Die vom Vf. selbst an die Kryoskopie geknüpften Hoffnungen (Gaz. chim. ital. 19. 683), sie werde die Natur der Lsgg. aufklären und Probleme der Molekularphysik lösen, haben sich nicht erfüllt, ja es erscheint sogar, als ob das ganze theoretische Gebäude, in dem sich die Kryoskopie entwickelt hat, und aus dem sie entstanden, neuerdings erschüttert wird. Aber die in dem Gebiete der Kryoskopie ermittelten Tatsachen bleiben bestehen und tragen zum Fortschritt der Wissenschaft bei. (Vorlesung vor der Soc. Italiana pel Progresso delle Scienze Florenz 18/10. 1908; Sep.-Abdr. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

## Anorganische Chemie.

M. K. Hoffmann, *Über ein neues Formelregister der anorganischen Verbindungen.* Der Vf. ist damit beschäftigt, ein Register aller analysierten Verbb., ein Lexikon der anorganischen Verbb., zusammenzustellen. Er hat ein chemisches Alphabet aufgestellt und ordnet danach die Verbb. ein. Es beginnt mit H, dann folgt O und die anderen Metalloide, darauf die Leicht-, dann die Schwermetalle, und es schließt mit der Gruppe der Argonelemente; Ammoniak und Ammonium werden dabei wie Elemente gerechnet. Um eine Verb. aufzusuchen, bildet man sich ohne Berücksichtigung des Krystallwassers eine „Randbruttoformel“, in welcher die Elemente die umgekehrte Reihenfolge wie in der „Einteilungstabelle“ bilden, und sucht die Verb. dann bei demjenigen Element auf, welches in der so gebildeten „Randbruttoformel“ an erster Stelle, beim „Gruppenelement“, steht. Z. B. ist die Randbruttoformel von Schwefelsäure  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , und man sucht sie beim Gruppenelement Schwefel auf. — In der Gruppe selbst richtet sich die Reihenfolge der „Randbruttoformeln“ wieder a) nach der Art der neben dem „Gruppenelement“ in der „Randbruttoformel“ vorhandenen anderen Elemente, wobei diese wiederum in der



gleichen umgekehrten Reihenfolge wie in der „Einteilungstabelle“ nacheinander aufgeführt werden, b) in zweiter Linie nach der steigenden Anzahl von Atomen jedes einzelnen Elements. Man sucht dann unter den gewöhnlichen Formeln mit Berücksichtigung des Krystallwassers die Verb. auf.

Beispiele:  $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , Strontiummetavanadatmonohydrat. Gruppenelement (Element von höchster Ordnungsnummer, 65) Vanadin; Strontium, Gruppennummer 21, Sauerstoff 2; daher Aufsuchungsformel (Krystallwasser wird nicht berücksichtigt)  $\text{V}_2\text{SrO}_6$ ;  $\text{V}_2\text{SrO}_6$  ist durch starken Druck hervorgehoben; dies zeigt an, daß der Atomkomplex  $\text{VSrO}$  zum ersten Male im Register auftritt. —  $2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SrO} \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 + 18\text{H}_2\text{O}$  Kaliumstrontiumvanadat 2 : 2 : 7 = „Randbruttoformel“  $\text{V}_{14}\text{Sr}_2\text{K}_4\text{O}_{39}$ ; 21)  $\text{V}_{14}\text{Sr}_2\text{K}_4\text{O}_{39}$ , Randnummer 21 bedeutet, daß das Element, welches direkt neben dem Gruppenelement an erster Stelle steht (hier Sr), zum ersten Male in dieser Gruppe auftritt, und es folgen innerhalb dieser Unterabteilung noch an weiteren Stellen die Elemente, welche in der Einteilungstabelle vorangehen (also mit niedrigerer Ordnungsnummer; K, J, Br und O). Jede Verb. hat nur einen, ihr systemgemäß zukommenden Platz.

Nach einer weiteren alphabetischen Aufsuchungsart auf Grund der Symbole der Elemente, welche ohne weiteres für binäre Verbb. gilt, sucht man im alphabetischen Verzeichnis (bestehend aus ca. 1500 Abteilungen) dasjenige der zwei Elemente auf, welches im Alphabet vorangeht, sucht unter demselben das mit dem Wort und („u.“) verbundene zweite Element auf und findet dort die betreffende Seitenzahl und Randnummer (Ordnungsnummer) verzeichnet, wo die betreffende Verb. zu suchen ist.  $\text{V}_2\text{O}_5$  ist z. B. unter „O u. V 2) p. x“ zu suchen. Bei komplizierteren Verbb. sind im alphabetischen Verzeichnis nur die zwei Elemente, die die höheren Ordnungsnummern haben, verzeichnet, z. B.  $2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SrO} \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 + 18\text{H}_2\text{O}$  findet man unter „Sr u. V 21) p. y“.

Bei jeder Verb. wird die vollständige Literatur, meist Farbe und Aggregatzustand angegeben. A. THIEL in Münster hat dazu 3000 Atom- und Molekulargewichte und Vielfache derselben und ihre Logarithmen berechnet. Die Tabelle soll auch dazu beitragen, in Zukunft vorsichtiger als bisher bei der Aufstellung von neuen Verbindungsformeln zu verfahren. (Verh. der Ges. deutscher Naturf. u. Ärzte 1907. II. 1. 124–28. Sep. vom Vf.) BLOCH.

Paul Angenot, *Übersicht über die in den Jahren 1906 und 1907 ausgeführten Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*. Kurze Aufzählung der wichtigsten in den Jahren 1906/07 ausgeführten wissenschaftlichen Arbeiten. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 445–51. Dezember 1908.) HENLE.

E. Paternò, *Die Wasserstoffpersulfide und die Kryoskopie*. Bereits in einem Vortrage vor der Società del progresso delle Scienze in Florenz hat Vf. darauf hingewiesen, daß die von BRUNI und BORGO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 745; C. 1908. I. 595) gezogenen Schlußfolgerungen über die Konstitution der Wasserstoffpersulfide nicht haltbar seien. Denn sie gründen sich auf die Konstante  $k$  des Bromoforms, die aber nicht sicher, und auf die nach Vf. nicht begründete Annahme, daß Schwefel in Bromoform das Mol.-Gew.  $\text{S}_8$  aufweist. PLOCH und HÖHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1961; C. 1908. II. 218) sind auch zu anderen Ergebnissen gelangt, und ihre Resultate, nicht die von BRUNI und BORGO, sind von R. SCHENCK und V. FALCKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2600; C. 1908. II. 1009) bestätigt worden. — Zur Kontrolle der Methode von BRUNI und BORGO hat Vf. das Verhalten einer Lsg. von Schwefel in  $\text{CS}_2$  in Bromoform studiert, indem er die Bedingungen von BRUNI und BORGO einhielt, aber eben, statt der Wasserstoffpersulfide unbekannter Konstitution,  $\text{CS}_2$  benutzte.  $\text{CS}_2$  allein zeigt in

Bromoform kein anormales Verhalten, aber um gute Resultate zu erhalten, muß man Konzentrationen unter 0,5% anwenden. Verss. mit Gemischen von a) 19,94% S und 80,05% CS<sub>2</sub>, b) 19,5% S und 80,5% CS<sub>2</sub>, und c) 18,03% S und 81,96% CS<sub>2</sub>, in Bromoform ergaben, daß, wenn man die gefundene thermometrische Erniedrigung mit der vergleicht, die für die erwähnten Mischungen unter Annahme der Formeln CS<sub>2</sub>, S<sub>8</sub> und der Konstante  $k = 144$  berechnet wird, man im Mittel eine Differenz von 6,8% beobachtet. Bei den Verss. von BRUNI und BORGIO kann der Versuchsfehler, selbst unter den günstigsten Bedingungen, mehr als  $\frac{1}{2}$  Atom Schwefel für ein Polysulfidmolekül betragen. Vf. weist darauf hin, daß man bei Schlüssen aus kryoskopischen Verss. vorsichtig sein muß; so wendet er sich gegen die Folgerungen von PELLINI und PEDRINA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 78; C. 1908. II. 1010), daß Selen und Jod keine Verb. untereinander bilden, und gegen OLIVARI (S. 60), nach dem das Mol.-Gew. von Se in Jod dem Molekül Se<sub>2</sub> entsprechen soll. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 627—33. 6/12. 1908.) ROTH-Cöthen.

**Marcel Gulchard**, *Einwirkung der Hitze auf Jodsäureanhydrid*. J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beginnt sich erst bei 300° in J und O zu zers.; der nicht zers. Anteil färbt sich dabei unter gleichzeitiger Volumenvergrößerung kastanienbraun. Die gleichen Erscheinungen treten beim Erhitzen im Vakuum oder in einem trockenen Luftstrom auf. Diese Braunfärbung und Volumenvergrößerung des nicht zers. Anteiles rührt, wie direkte Verss. ergeben haben, daher, daß das J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei seiner Zersetzungstemp. einen Teil seiner Zersetzungsprod., O u. J, in okkludiertem Zustande zurückhalten kann, und zwar so fest, daß diese Färbung nur durch solche Substanzen zum Verschwinden gebracht werden kann, welche, wie z. B. Kalilauge, einerseits das J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu lösen, andererseits sich mit J zu verbinden vermögen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1306—9. [14/12.\* 1908].) DÜSTERBEHN.

**H. Woltereck**, *Über die Synthese von Ammoniak mit Hilfe von Torf*. Vf. hat in Fortführung seiner früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 124. 929; C. 1908. I. 1142. 2078) mit Wasserdampf gesättigte Luft in einer Geschwindigkeit von 14 l pro Stde. 4 Stdu. lang bei 450° über je 50 g Torf, bezw. den hierbei gewonnenen, mit Torf auf 50 g aufgefüllten Rückstand geleitet und dabei eine Anhäufung von N in den Rückständen festgestellt, welche den Prozentgehalt des angewandten Torfes an N beträchtlich überstieg. Bei einer 6-stdg. Behandlung erfuhr der N-Gehalt dagegen eine Abnahme, die in mehreren Fällen bis 50% betrug. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1402—3. [21/12.\* 1908].) DÜSTERBEHN.

**Ernst Wagner**, *Über den Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Stellung der Metalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe*. Unterwirft man Metalle allseitigem hydrostatischem Drucke, so werden sie thermoelektrisch different gegen das nicht komprimierte Metall. Nach Aufhebung des Druckes kehren sie in den Anfangszustand zurück. Zink und Cadmium brauchen eine gewisse Zeit (einige Stdu.), ehe sich die maximale Änderung bei ihnen ausbildet. Die entstehende Thermokraft ist proportional dem Druck und der Temperaturdifferenz der Lötstelle. Die Unters. erstreckte sich auf einen Druckbereich bis zu 300 kg/qcm und das Temperaturintervall 0—100°, u. zwar auf die Metalle Magnesium, Manganin, Zinn, Aluminium, Kupfer, Gold, Blei, Silber, Nickel, Eisen, Platin, Palladium, Konstantan, Cadmium, Zink, Quecksilber, Wismut. Mit Ausnahme der ersten 4 Metalle werden alle Metalle durch steigenden Druck nach der Seite des Antimons der thermoelektrischen Reihe verschoben, und zwar Wismut weitaus am stärksten, dann folgen Quecksilber und die übrigen Metalle in der dargestellten Reihenfolge. Chemisch ähnliche Metalle besitzen auch angenähert den gleichen Druckkoeffizienten.



Durch Anwendung der Elektronentheorie folgt, daß durch Druckerhöhung die Anzahl der freien Elektronen im ccm der meisten Metalle vergrößert, im gr dagegen vermindert wird. Berücksichtigt man die Änderung des Leitvermögens durch Druck, so sieht man, daß diese vornehmlich durch die Erhöhung der Beweglichkeit und nicht der Anzahl der Elektronen verursacht wird. (Ann. der Physik [4] 27. 955—1001. 15/12. [2/10.] 1908. München. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Franz Wiemers, *Osmotische Untersuchungen über Alkalihaloide*. Bei der Diffusion durch tierische Membranen tritt ein doppelter Diffusionsstrom von Salz u. W. nach den beiden entgegengesetzten Richtungen ein. Derartige Vorgänge sind seit der Entdeckung der halbdurchlässigen Niederschlagsmembranen kaum mehr bearbeitet worden; daher hat der Vf. die experimentelle Unters. wieder aufgenommen. Durch Schweinsblase wurde eine Salzlg. von reinem W. getrennt und die aus der Lsg. austretende Salzmenge und die in die Lsg. eintretende Wassermenge gewichtsanalytisch bestimmt. Das Verhältnis Wasser- zu Salzmenge wird als „endosmotisches Äquivalent bezeichnet. Bei den ersten Verss. wurden gesättigte Lsgg. der Alkalihalogenide benutzt. Das endosmotische Äquivalent nimmt sowohl bei gleichem Anion, wie bei gleichem Kation mit wachsendem Molekulargewicht ab. Von der Temp. ist es unabhängig, da offenbar Nenner wie Zähler des Quotienten mit steigender Temp. in gleichem Maße zunehmen. Die Imbibitionsfähigkeit der Membran selbst bleibt, wie besondere Verss. zeigten, bei Veränderung der Temp. konstant, nur die Wanderungsgeschwindigkeit der Stoffe durch die Membran hindurch ändert sich. Mit abnehmender Konzentration der Lsg. nimmt der Wert des endosmotischen Äquivalentes ab. Daraus folgt, daß gleichnormale Lsgg. der verschiedenen Salze noch größere Differenzen ihres endosmotischen Äquivalentes zeigen als die gesättigten Lsgg. (Ann. der Physik [4] 27. 1081—98. 15/12. [1/11.] 1908. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. Guntz und W. Broniewski, *Über den elektrischen Widerstand der Alkalimetalle, des Galliums und Tellurs*. Das Prinzip der Methode war folgendes. Das Metall wurde in eine U-förmige Capillarröhre eingeführt, welche in ihrem oberen Teile eine Erweiterung besaß; unterhalb dieser waren 2 Platinelektroden eingeschmolzen. Um ein Eichen der Röhre zu vermeiden, wurde der spezifische Widerstand des Metalles im Vergleich zum reinen Hg bestimmt. Die Resultate waren folgende (1. gefunden, 2. berechnet):

| Cs     |       |       | Rb     |       |       | K      |      |      |
|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|------|------|
| Temp.  | 1.    | 2.    | Temp.  | 1.    | 2.    | Temp.  | 1.   | 2.   |
| 19,4°  | 21,10 | 21,13 | 19,2°  | 14,08 | 14,01 | 50,1°  | 8,65 | 8,70 |
| 0°     | 19,30 | —     | 0°     | 12,80 | —     | 0°     | 7,01 | —    |
| -78,3° | 12,81 | 12,53 | -78,3° | 8,25  | 8,33  | -78,3° | 4,70 | 4,57 |
| -187°  | 5,25  | 4,66  | -187°  | 3,45  | 3,19  | -187°  | 1,96 | 1,76 |

| Na     |      |      | Li     |       |       |
|--------|------|------|--------|-------|-------|
| Temp.  | 1.   | 2.   | Temp.  | 1.    | 2.    |
| 50,0°  | 5,33 | 5,35 | 99,3°  | 12,70 | 12,63 |
| 0°     | 4,30 | —    | 0°     | 8,55  | —     |
| -78,3° | 2,86 | 2,83 | -78,3° | 5,40  | 5,70  |
| -187°  | 0,8  | 1,10 | -187°  | 1,34  | 2,27. |

Bei Na und Li liegt der für -187° gefundene Wert unter dem berechneten, was auf eine molekulare Assoziation schließen läßt. — Die Ggw. einer geringen Menge gel. Oxyds ändert den elektrischen Widerstand und P. der Metalle beträchtlich.

Das Ga zieht sich bekanntlich beim Schmelzen zusammen; sein spezifischer Widerstand nimmt daher während des Schmelzens ab:

|            |      |       |       |       |     |       |       |             |
|------------|------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------------|
| Temperatur | 0°   | 17,4° | 18,6° | 26,4° | 29° | 30,3° | 46,1° | 18,6° (fi.) |
| Widerstand | 53,4 | 56,5  | 57,0  | 55,8  | F.  | 27,2  | 28,4  | 28,0.       |

Der spezifische Widerstand des Te geht bei ca. 50° durch ein Maximum, fällt dann wieder bis zum F., um darauf von neuem anzusteigen, wie dies bei den Metallen der Fall ist, welche sich beim Schmelzen ausdehnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1474—77. [28/12.\* 1908].) DÜSTERBEHN.

A. S. Ginsberg, *Über die Verbindungen von Magnesium- und Natriumsulfat*. Das von NACKEN (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 602; C. 1908. I. 1850) für das System *Magnesiumsulfat-Kaliumsulfat* gegebene Schmelzdiagramm stimmt mit dem vom Vf. (Ber. des St. Petersb. Polytechn. Inst. 6 [1906/7]; Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 346; C. 1908. II. 1201) früher aufgenommenen überein. Dagegen fand Vf., daß das System  $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4$  ein viel komplizierteres Schmelzdiagramm besitzt, als NACKEN angegeben hat. Vf. schmolz im FLETSCHER-Ofen mit Gebläse 25—35 g des Salzgemisches in einem Platintiegel, der seinerseits sich in einem Quarztiegel befand; der Raum zwischen diesen beiden Tiegeln war mit einer dicken Schicht  $MgO$  und  $BaCl_2$  angefüllt, um eine möglichst langsame Abkühlung zu bewirken. Die Temp. wurden wie früher mit Hilfe des Registrierpyrometers von KURNAKOW gemessen und auf die F.F. des Ag (962°), Sb (631°) und Sn (232°) bezogen. — *Natriumsulfat*. Der Wärmeeffekt des Umwandlungspunktes der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Modifikation (232°) ist so groß, daß die Zeitdauer des Haltepunktes die des E. (883,5°) übertrifft. Die anderen beiden von WYROUBOFF (WIED. Beibl. 17. 410 [1900]) angegebenen Modifikationen waren auf den Abkühlungskurven nicht zu ermitteln. — *Magnesiumsulfat* (F. 1120°) zers. sich bei ca. 1000° merklich unter  $SO_2$ -Entw.

*System Magnesiumsulfat-Natriumsulfat*. Nach Vf. ist das Maximum für die Verb.  $Na_2SO_4 \cdot 3MgSO_4$  verdeckt; die Verb. zers. sich bei 814° in  $MgSO_4$  und eine Schmelze mit (nach dem Diagramm) ca. 72 Mol.-%  $MgSO_4$ .  $\alpha$ - $Na_2SO_4$  bildet mit  $MgSO_4$  feste Mischungen bis zu dem gesättigten Mischkristall 36 Mol.-%  $MgSO_4$ . Eutektikum ( $Na_2SO_4 \cdot 3MgSO_4$  + gesättigter  $\alpha$ - $Na_2SO_4$ -Mischkristall) bei 670° und 44 Mol.-%  $MgSO_4$ . Im festen Zustand findet Vf. eine große Zahl von Umwandlungen, für welche nur sehr schwierig eine erschöpfende und sichere Erklärung gegeben werden kann. Vf. hält folgende Vorstellungen für die wahrscheinlichsten. Unterhalb 670° entmischen sich die  $Na_2SO_4$ -Mischkristalle mehr und mehr (anfänglich unter B. von  $Na_2SO_4 \cdot 3MgSO_4$ , später  $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$ , resp.  $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$ ). Bei 600° reagieren sie mit  $Na_2SO_4 \cdot 3MgSO_4$  unter B. der Verb.  $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$  (*wasserfreier Astrakanit*), bei 500° mit der letzteren Verb. unter B. der Verb.  $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$  (*Vanthoffit*).  $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$  (aus Schmelzen mit mehr als 50 Mol.-%  $MgSO_4$ ) wandelt sich bei 480° in eine zweite, bei 275° in eine dritte Modifikation des wasserfreien Astrakanits um. Die durch die B. des „Eutektoids“ ( $\beta$ - $Na_2SO_4$  + Vanthoffit) bei 212° bedingte Wärmetönung ließ sich (offenbar infolge unvollkommener B. des Vanthoffits) noch über 25 Mol.-%  $MgSO_4$  hinaus wahrnehmen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 122—36. 4/1. 1909. [25/10. 1908.] Petersburg. Polytechn. Inst.) GROSCHUFF.

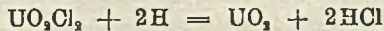
Otto Hauser und F. Wirth, *Über die basischen Salze des Thor- und des Cerisulfats*. Die Vf. prüften, ob die Verbindungstypen  $2ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 5H_2O$  und  $4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 15H_2O$  (vgl. HAUSER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2024; Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 185; 54. 196; Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 363; C. 1904. II. 85; 1905. II. 101; 1907. II. 668; 1908. I. 7) bei den Sulfaten der anderen vierwertigen Elemente



wiederkehren. Das nach DEMARÇAY (C. r. d. l'Acad. des sciences 96. 1860) aus konz. Lsgg. von neutralem Thoriumsulfat (1 Tl. auf 15 Tle. W.) bei 100° sich absetzende basische Salz,  $3\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{ThOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , konnten die Vf. nicht erhalten. Sehr verd. Lsgg. von Thoriumsulfatanhydrid (bis zu 3 g/l) setzen beim Kochen amorphe Flocken des Thorhydroxyhydrogels ab, das durch Adsorption wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$  festhält, bleiben aber selbst bei mehrmonatigem Stehen bei Zimmertemp. vollkommen klar. Werden konzentriertere Lsgg. des Sulfats (1 g Sulfatanhydrid auf 120–150 ccm W.) im Einschmelzrohr 2–3 Stdn. auf 105–115° erhitzt, dann auf ca. 80° abgekühlt, rasch geöffnet, filtriert und mit wenig k. W. nachgewaschen, so erhält man ein Prod., in welchem *basisches Sulfat*,  $\text{ThOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mit dem neutralen Tetrahydrat verunreinigt ist. Zur Reindarst. des basischen Sulfats erhitzt man Lsgg. mit 1 Tl. Sulfatanhydrid auf ca. 140 Tle. W. 4–5 Stdn. im Einschmelzrohr auf 160–180°; es sind doppeltbrechende Nadelchen, häufig zu undurchsichtigen, weißen Krusten vereinigt, unl. in W. und verd. SS.; sie werden durch W. nicht weiter zers. — Während den durch Erhitzen dargestellten Sulfatanhydriden die einfache Molekularformel zukommt, dürfte dem aus wss. Lsg. abgeschiedenen basischen Sulfat eine polymere Formel zuzuschreiben sein.

Cerisulfat wurde in wenig Eiswasser gel., die klare Lsg. stark verd. (Endkonzentration 1 Tl. Salz auf 20 Tle. W.). Nach 24-stdg. Stehen in der Kälte hatte sich ein mikrokristallinischer, blaßgelber Nd. der Zus.  $4\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  abgeschieden. Das Salz enthält das gesamte Cer im vierwertigen Zustand. Das durch Kochen von konzentrierteren Lsgg. von Cerisulfat erhaltene basische Sulfat ist nur bei Kochhitze stabil u. geht beim Erkalten der Mutterlauge fast momentan wieder in Lsg. Seine Zus. ist (an einem nicht ganz reinen Präparat festgestellt)  $2\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 242–46. 3/12. [28/9.] 1908. Anorg. Lab. d. Techn. Hochschule. Charlottenburg.) BLOCH.

Oechsner de Coninck, *Über die Reduktion des Uranylchlorids*. Das Uranylchlorid wird bei beginnender Rotglut leicht im Sinne der Gleichung:



reduziert. Vf. hat diese Rk. zur Best. des At.-Gew. des Chlors zu benutzen versucht und dabei im Mittel von 10 Verss. den Wert 35,36 erhalten. Die einzelnen Werte zeigten indessen untereinander keine genügende Übereinstimmung. Das Uranylchlorid besitzt übrigens große Neigung, in Chlor und ein Subchlorid zu zerfallen und vor allem mit der Luftfeuchtigkeit unter B. von HCl und  $\text{UO}_2$  zu reagieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1477–78. [28/12.\* 1908.] DÜSTERB.

F. Soddy, *Die Erzeugung des Heliums aus Uran*. Der Vf. hat gefunden, daß Uran Helium entwickelt, und zwar pro Gramm jährlich etwa  $2 \times 10^{-12}$  g. Die Methode ist früher (Philos. Magazine [6] 16. 513; C. 1908. II. 1491) beschrieben worden. Sie ermöglicht es, die zur Unters. gelangenden Substanzen völlig luftfrei zu erhalten. Die Verss. wurden mit 2 verschiedenen Mengen Urannitrat (entsprechend 340 g, bzw. 1850 g U) ausgeführt und erstreckten sich auf verschieden lange Beobachtungszeiten (12, 27, 61 u. 128 Tage). Nimmt man an, daß ein Atom U nur ein Atom He produziert, so ergibt sich als theoretischer Wert für die He-Produktion  $2 \times 10^{-12}$  pro Jahr, was mit dem erhaltenen Resultat gut übereinstimmt. Zugleich folgt daraus die Unwahrscheinlichkeit der Annahme, daß beim Zerfall des U 2 Atome He sich bilden.

Der Vf. beschäftigt sich ferner mit dem *Sylvin*, der nach STRUTT (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 80. 572–97; C. 1908. II. 1629) Helium enthält, das scheinbar keinen bekannten radioaktiven Umwandlungen entstammt. Wenn die Produktion von

He tatsächlich besteht, ist ihr Betrag (pro g u. Jahr) kleiner als  $2,5 \times 10^{-12}$ . (Le Radium 5. 361—62. Dez. [6/12.] 1908. Glasgow. Physik. Lab. d. Univ.) BUGGE.

Heinrich Paweck, *Die Herstellung von Radium aus Uranpecherz*. Der Vf. gibt erst einen kurzen, historischen Überblick über die Entw. des Bergbaues in Joachimsthal und beschreibt dann die Aufarbeitung des Uranpecherzes auf reine Radiumsalze. Der hierbei beschrittene Weg wird durch eine ausführliche tabellarische Zusammenstellung, die gekürzt nicht wiedergegeben werden kann, erläutert. Die Joachimsthaler Quellen sind stark radioaktiv. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 619 bis 623. 11/9. [30/5.\*] 1908. Vortr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsenges. Wien.) SACKUR.

Edgar Philip Perman, *Die direkte Einwirkung von Radium auf Kupfer und Gold*. 5 mg Ra-Ba-Bromid ( $= 2$  mg  $\text{RaBr}_2$ ) wurden in wenig W. gelöst und in einem Quarzschälchen eingedampft, so daß das Ra-Salz als dünne Schicht den Boden bedeckte. In einem gleich großen Quarzgefäß wurden 0,5 g reines  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  gelöst und in derselben Weise behandelt. Das eine Gefäß wurde umgekehrt auf das andere gesetzt, beide in ein weites Rohr gebracht u. dieses (auf 0,1 mm) evakuiert. Alle zur Verwendung gelangten Reagenzien waren vorher spektroskopisch geprüft worden. Nach 3 Monaten wurde das Rohr geöffnet und das Kupfernitrat spektroskopisch untersucht: Lithium war nicht nachzuweisen. — Bei einem anderen Vers. wirkten in derselben Weise 5 mg Ra-Ba-Bromid (Stärke 1 800 000) auf  $\text{CuSO}_4$  4 Monate lang ein. Auch hier war kein Lithium nachweisbar.

1 g Goldchlorid wurden in einem Wäggläschen in 5 ccm W. gelöst, dazu 1 g Ra-Ba-Bromid (1%  $\text{RaBr}_2$ ) gegeben und die Lsg. 4 Monate sich überlassen. Nach Ausfällung von Au, Ra u. Ba mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigte das Filtrat nach dem Eindampfen bei der spektroskopischen Unters. die sehr starke Na-Linie; Spuren von K u. Ca waren auch vorhanden, Li aber nicht. Der ausgewaschene Nd. (Ra-Ba-Sulfat u. metallisches Au) blieb staubfrei drei Monate stehen und wurde dann wieder ausgewaschen. Im Waschwasser war weder im Anfang noch nach 3 Monaten, selbst nicht nach weiteren 4 Monaten, Lithium zu finden.

Diese Vers. ergeben, daß  $\text{RaBr}_2$ , wenn überhaupt eine Einw. auf Cu- und Au-Salze stattfindet, nicht den hundertmillionsten Teil seines Gewichts Kupfer u. nicht den zweihundertmillionsten Teil seines Gewichts Gold in Lithium pro Tag umwandeln kann. (Proceedings Chem. Soc. 24. 214; Journ. Chem. Soc. London 93. 1775—77. Nov. 1908. Cardiff. Univ. Coll.) BUGGE.

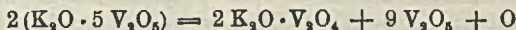
Louis Dubreuil, *Über das Atomgewicht des Silbers*. Vf. hat kürzlich (S. 16) auf Grund von STASschem Bestat. aus dem Verhältnis von  $\text{Ag}_2 : \text{Ag}_2\text{SO}_4$  für Ag u. O die At.-Geww. 107,9939 und 16,0273 berechnet. LEDUC hatte aus diesen Zahlen gefolgert, daß das At.-Gew. des Ag, O = 16 gesetzt, in Wirklichkeit 107,81 (S. 62) betrage. Diesen Einwand LEDUCs bezeichnet Vf. als unbegründet, da der von LEDUC berechnete Quotient mit dem wahren Wert des Verhältnisses Ag:O nichts gemein habe. Die vom Vf. berechneten Werte 107,9939 u. 16,0273 sind die scheinbaren At.-Geww. des Ag und O in dem Verhältnis  $\text{Ag}_2 : \text{Ag}_2\text{SO}_4$ , wie es STAS ermittelt hat. Die Berechnung der wahren At.-Geww. aus den scheinbaren Werten ist nur dann mit Erfolg ausführbar, wenn es sich um eine große Anzahl von scheinbaren Werten handelt. — Das chemische, d. i. das wahre At.-Gew., ist nur durch chemische Methoden zu bestimmen. Daher konnte dieser Wert für Argon, Helium etc. bisher nicht ermittelt werden. Die physikalischen Methoden können nur zur indirekten Bestätigung der chemischen Verff. dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1300—2. [14/12.\*] 1908.) DÜSTERBEEN.



G. D. Hinrichs, *Über das wahre Atomgewicht des Silbers*. Vf. legt dar, daß das von DUBREUIL bei seinen Berechnungen benutzte Hilfsmittel der kleinsten Quadrate (S. 16), ebenso wie das von ihm (Vf.) herangezogene der kleinsten Entfernung fehlerhaft sei und nur dort zu brauchbaren Resultaten führe, wo eine größere Anzahl von chemischen Methoden der Berechnung zugrunde gelegt werden könne. Dies treffe in dem Falle DUBREUILS zu. — Obgleich die an  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ausgeführten Bestst. von STAS u. RICHARDS für Ag das At.-Gew. 107,875 ergeben, hält Vf. dennoch den Wert 108 für das wahre At.-Gew. Erst wäre zu beweisen, daß das  $\text{AgNO}_3$  von STAS und RICHARDS genau 3 At. O in Verb. mit 1 At. Ag und 1 At. N ohne eine wägbare Spur von okkludiertem O u. Stickoxyden enthalte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1302—3. [14/12.\* 1908].) DÜSTERB.

W. Herz, *Über Wismutoxydulverbindungen. III.* (Vgl. HERZ u. GUTTMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 63; 56. 422; C. 1907. I. 1177; 1908. I. 711.) Vf. bemerkt gegenüber VANINO und ZUMBUSCH (S. 63), daß er mit GUTTMANN nach der TANATARSCHEN Methode ein Salz darstellen konnte, dessen Bi-Gehalt nur um 0,15% von dem für  $(\text{BiO})_2\text{C}_2\text{O}_4$  berechneten abwich, sowie gegenüber EGGINK (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 449; C. 1908. II. 1806), daß in den Schmelzdiagrammen von Vf. und GUTTMANN bei dem Verhältnis für  $\text{BiCl}_2$  u.  $\text{BiBr}_2$  so ausgesprochene Maxima auftraten, daß sie wohl schwerlich durch Unterkühlungsfehler veranlaßt sein können. (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 119—21. 4/1. 1909. [26/11. 1908.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Wilhelm Prandtl und Hans Murschhauser, *Über das Spratzen der sauren Vanadate einwertiger Metalle*. (Nachtrag.) (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 173; C. 1908. I. 219.) Die Vff. haben gezeigt, daß man die Mengen O<sub>2</sub> berechnen kann, die von einer Ag- und Na-Vanadatschmelze von bekanntem Verhältnis  $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{Me}_2\text{O}$  abgegeben werden. Vom Kalium- und Lithiumvanadat erwarteten die Vff. eine ebenfalls berechenbare Zers., wenn durch Erniedrigung des O-Partialdrucks die Dissoziation vervollständigt werden könnte. Dies gelang den Vff. tatsächlich bei der K-Verb. zu verwirklichen, indem sie die Schmelze im  $\text{CO}_2$ -Strom wiederholt schmolzen u. abkühlten. Es wurde allerdings erst nach ca. 50-maligem Schmelzen die Dissoziation nach der Gleichung:



vollständig. Bei den beiden Lithiumschmelzen  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{V}_2\text{O}_5$  u.  $4 \text{Li}_2\text{O} \cdot 7 \text{V}_2\text{O}_5$  steigt zwar die abgegebene Menge O<sub>2</sub> langsam an, erreicht aber noch nach 50- und 100-maligem Schmelzen die erwartete Höhe. Die O<sub>2</sub>-Entw. hört auf, wenn in der ersten das Verhältnis  $\text{V}_2\text{O}_4 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 11$  und in der letzteren = 1 : 14 geworden ist. Als Formel des Lithiumvanadylvanadats wollen die Vff.  $6 \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11 \text{V}_2\text{O}_5$  annehmen. Beziehungen zwischen den Alkylvanadylvanadaten ließen sich noch nicht auffinden.

In dem oben angezogenen C.-Referat S. 219 lies 133 mm von oben Cs statt Co, 133 mm von oben  $20 \text{V}_2\text{O}_5 : 1 \text{Me}_2\text{O}$  statt  $20 \text{V}_2\text{O}_5 : 1 \text{Me}_2\text{O}$ , 141 mm  $6 \text{V}_2\text{O}_5$  statt  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Cs statt Co,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{V}_2\text{O}_5$  statt  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 6 \text{V}_2\text{O}_5$  und S. 220 16 mm von oben Natriumvanadatschmelzen statt Na-Vanadat schmelzen, 20 mm von oben Zusatz von größeren Mengen Phosphorsäure bewirkt statt Zusatz von Phosphorsäure wirkt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 441—45. 19/12. [18/10.] 1908. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) MEUSSER.

Clarence W. Balke und Edgar F. Smith, *Untersuchungen des Niobs (Columbium)*. In der vorliegenden Abhandlung wird im Anschluß an frühere Unterss.

(Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1369; C. 1905. II. 1160. 1161) berichtet über die Darst. von *Nioboxyd*, das frei von Titan u. anderen Verunreinigungen ist, über die Darst. von *Niobchlorid*, über *Bestst. des Atomgewichts des Niobs* und über die Unters. einer Anzahl von *Niobaten* und die *Doppelfluoride des Niobs*. Im Anschluß daran werden einige neue Verbb. des *Tantals* beschrieben.

Da es HALL und SMITH nicht gelungen war, *Nioboxyd* zu erhalten, dessen Lsgg. in HF mit  $H_2O$ , keine Gelbfärbung gaben, so wurde angenommen, daß Nb selbst mit  $H_2O$ , eine (nicht, wie bei reinen Ti-Lsgg. strohgelbe, sondern gelbgrüne) Färbung gibt, die einem Gehalt von 0,10—0,15% Ti entsprechen würde. Da Kaliumniobfluorid,  $K_2NbF_7$ , mit Kaliumtitanfluorid nicht isomorph ist, haben Vff. durch Krystallisation von  $K_2NbF_7$  aus reiner, wss. HF (ca. 20%ig) in großem Maßstabe (Ausgangsmaterial 18 kg  $K_2NbF_7$ ) Ti-freies Nioboxyd zu erhalten versucht. Nach 4-maliger Krystallisation wurden 1,3 kg eines Salzes erhalten, das Vff. als Ti-frei ansehen. Das durch Zers. mit  $H_2SO_4$  aus diesem Salz dargestellte Oxyd (D. 4,8) gab mit  $H_2O$ , eine Farbkr. Um zu ermitteln, ob andere Elemente zugegen sein können, wurden Anteile dieses Oxyds nach der von SMITH und HALL (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1235; C. 1904. II. 1693) angegebenen Methode (Erhitzen des Oxyds in  $S_2Cl_2$ -Dämpfen und Dest. in einer Cl-Atmosphäre) in das *Chlorid* übergeführt. Die bei der Fraktionierung dieses Chlorids in einem für diesen Zweck besonders konstruierten App. (siehe die Abbildungen des Originals) erwiesen sich als vollkommen untereinander identisch. Die ganze Menge  $NbCl_5$  destillierte bei einer von 241° wenig abweichenden Temp. DD. (bestimmt nach DUMAS) 9,45, D.<sup>30</sup>/<sub>10</sub> 2,77 (bestimmt in  $S_2Cl_2$ ), 2,73 (bestimmt in  $CCl_4$ ).

Das *Atomgewicht des Niobs* wurde aus dem Verhältnis  $NbCl_5 : Nb_2O_5$  bestimmt. 8 Bestst. ergaben im Mittel den Wert 93,50 (Max. 93,58, Min. 93,42) Der in die internationale Atomgewichtstabelle aufgenommene Wert (94) ist demnach wahrscheinlich zu hoch. Verss., das Atomgewicht aus dem Verhältnis  $NbCl_5 : 5AgCl$  zu bestimmen, verliefen unbefriedigend.

*Niobate*. 1:1-Niobate. *Natriumnioibat*,  $Na_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot 7H_2O$  (vgl. BEDFORD, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1216; C. 1905. II. 1717) bildet bei spontanem Verdunsten der Lsg. große trikline Krystalle,  $\alpha : \beta : \gamma = 0,9559 : 1 : 0,8394$ ,  $\alpha = 71^\circ 20'$ ,  $\beta = 105^\circ 30'$ ,  $\gamma = 54^\circ 7'$ . Aus den Lsgg. des Na-Salzes erhält man bei Zusatz von Lsgg. entsprechender Metallsalze als Ndd. *Magnesiumnioibat*,  $MgO \cdot Nb_2O_5 \cdot 7H_2O$ , weißer Nd., *Silbernioibat*,  $Ag_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot 2H_2O$ , weißer, im trocknen Zustande schwach gelber Nd., *Kupfernioibat*,  $CuO \cdot Nb_2O_5 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ , grüner Nd., *Aluminiumnioibat*,  $Al_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 12H_2O$ , weißer Nd., *Cadmiumnioibat*,  $CdO \cdot Nb_2O_5 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ , gelblich-weißer Nd.

4:3-Niobate. Das von MARIIGNAC (Journ. f. Chem. 97. 449) durch Schmelzen von  $Nb_2O_5$  mit  $K_2CO_3$  zuerst dargestellte *Kaliumnioibat*,  $4K_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 16H_2O$ , erhielten Vff. auf die gleiche Weise. Große, monokline Krystalle,  $a : b : c = 0,7120 : 1 : 0,5547$ ,  $\beta = 84^\circ 19'$ . Schm. man in analoger Weise 15 g  $Nb_2O_5$  mit 20 g  $Rb_2CO_3$  und nimmt die Schmelze mit W. auf, so bleibt ein saures Rubidiumnioibat (das 3:4-Salz) in Form feiner Nadeln ungelöst zurück. Aus der Lsg. krystallisiert in monoklinen Krystallen das *Rubidiumnioibat*,  $4Rb_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 14H_2O$ ,  $a : b : c = 0,8815 : 1 : 1,0491$ ,  $\beta = 84^\circ 7'$ . (Mit diesem Salz sind isomorph die im Verlauf der vorliegenden Unters. dargestellten Salze:  $4Rb_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 14H_2O$ ,  $4Cs_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 14H_2O$  u.  $4Cs_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 14H_2O$ .) *Caesiumnioibat*,  $4Cs_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 14H_2O$ . Verhält sich beim Erhitzen, wie das Rb-Salz.

7:6-Niobate. Das *K-Salz*,  $7K_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 27H_2O$ , fällt aus der Lsg. des



4 : 3-Salzes beim Zusatz von Alkohol. Ist wahrscheinlich identisch mit dem Salze, dem MARIGNAC (l. c.) die Formel  $8K_2O \cdot 7Nb_2O_5 \cdot 32H_2O$  zuerteilt. Das *Li-Salz*,  $7Li_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 26H_2O$ , scheidet sich aus, wenn man eine konz. Lsg. des 4 : 3-Kaliumniobats mit einer mit  $Li_2CO_3$  schwach alkal. gemachten  $LiNO_3$ -Lsg. versetzt und erwärmt. 3 : 4-*Rubidiumniobat*,  $3Rb_2O \cdot 4Nb_2O_5 \cdot 9\frac{1}{2}H_2O$ , entsteht in Form feiner, seidenglänzender Nadeln beim Schmelzen von  $Nb_2O_5$  mit einer beschränkten Menge  $Rb_2CO_3$ , oder aus dem 4 : 3-Salz beim Erhitzen bis zum Schmelzen.

Perniobate. MELIKOFF und PISSARJEWSKY (Ztschr. f. anorg. Ch. 20. 340; C. 99. II. 16) haben die Perniobsäure  $HNbO_4 \cdot nH_2O$  und die Perniobate  $KNbO_4 \cdot nH_2O$  und  $K_4Nb_2O_{11} \cdot 3H_2O$  beschrieben. Durch Zusatz von überschüssigem  $H_2O_2$  zu den Lsgg. der entsprechenden Niobate bei Ggw. von überschüssigem Alkali-carbonat oder -hydroxyd u. Fälln mit Alkohol erhielten Vff. *Alkaliperniobate* von der Formel  $M_nNbO_5$ . Diese Salze sind an der Luft vollkommen beständig und in W. unzers. l. Beim Kochen geben die Lsgg.  $O_2$  ab. Werden Lsgg. der Alkali-perniobate mit Lsgg. von  $MgCl_2$ , bezw.  $CaCl_2$  versetzt, so entstehen  $Mg$ -, bezw.  $Ca$ -Doppelperniobate. Die von MELIKOFF u. PISSARJEWSKY beschriebenen Kalium-perniobate konnten Vff. nicht erhalten. *Natriumperniobat*,  $Na_3NbO_8$ , *Kaliumperniobat*,  $K_3NbO_8$ , gut ausgebildete, tetragonale Krystalle, *Rubidiumperniobat*,  $Rb_3NbO_8$ , *Caesiumperniobat*,  $Cs_3NbO_8$ , *Magnesiumnatriumnioibat*,  $MgNaNbO_8 \cdot 8H_2O$ , flockiger Nd., *Magnesiumkaliumperniobat*,  $MgKNbO_8 \cdot 7H_2O$ , *Magnesiumrubidiumperniobat*,  $MgRbNbO_8 \cdot 7\frac{1}{2}H_2O$ , *Magnesiumcaesiumperniobat*,  $MgCsNbO_8 \cdot 8H_2O$ , *Calciumnatrium-perniobat*,  $CaNaNbO_8 \cdot 4H_2O$ , *Calciumkaliumperniobat*,  $CaKNbO_8 \cdot 4H_2O$ .

Doppelfluoride des Niobs. *Natriumdoppelfluoride*. MARIGNAC gibt an, daß wenigstens zwei Natriumfluoxyniobate existieren, denen er die Formeln  $2NaF \cdot NbOF_5 \cdot 2H_2O$  u.  $NaF \cdot NbOF_5 \cdot H_2O$  zuerteilt. Vff. konnten die Existenz dieser Salze nicht sicher bestätigen. Nach den Versuchsergebnissen ist es wahrscheinlich, daß es mehrere Natriumnioibdoppelfluoride gibt. Da diese Salze aber sehr schlecht krystallisieren, konnte nur ein Salz in analysenreinem Zustande erhalten werden. Dieses Salz,  $3NaF \cdot NbOF_5$ , entsteht, wenn man 30 g  $Nb_2O_5$  und 24 g  $Na_2CO_3$  in HF löst, die Lsg. mehrere Male zur Trockne verdampft u. das Salz aus h. W. krystallisiert. Versetzt man eine Lsg. dieses Salzes mit  $H_2O_2$  und einigen Tropfen HF, so färbt sich die Lsg. gelb, u. bei spontanem Verdunsten scheidet sich in gut ausgebildeten gelben Krystallen das Salz  $3NaF \cdot Nb_2O_5 \cdot H_2O$  aus. — *Kaliumdoppelfluoride*. MARIGNAC hat die Salze  $2KF \cdot NbOF_5 \cdot H_2O$ ,  $3KF \cdot NbOF_5$ ,  $3KF \cdot HF \cdot NbOF_5$ ,  $5KF \cdot 3NbOF_5 \cdot H_2O$ ,  $4KF \cdot 3NbOF_5 \cdot 2H_2O$  u.  $2KF \cdot NbF_5$  beschrieben. Gewöhnlich erhält man das erste dieser Salze. Die übrigen Salze gehen, wenn sie aus W. krystallisiert werden, in dieses Salz über, während beim Umkrystallisieren aus konz. HF aus allen Salzen  $2KF \cdot NbF_5$ , das letzte Glied der Reihe entsteht. Vff. konnten die Existenz aller dieser Salze bestätigen.  $2KF \cdot NbOF_5 \cdot H_2O$ , krystallisiert aus Lsgg., die überschüssiges KF enthalten. Kleine, scheinbar isometrische Würfel. Im polarisierten Licht zeigen die Ecken, nicht die Zentren, sehr geringe Doppelbrechung.  $3KF \cdot HF \cdot NbOF_5$ , entsteht bei Ggw. von überschüssigem KF u.

HF. Monokline Nadeln,  $\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0,6304 : 1 : 0,4888$ ,  $\beta = 86^\circ 41'$ .  $5KF \cdot 3NbOF_5 \cdot H_2O$ , bildet sich, wenn neben  $NbF_5$  eine zur B. des 2 : 1-Fluoxyniobats unzureichende Menge KF zugegen ist. Scheinbar monokline Prismen.  $4KF \cdot 3NbOF_5 \cdot 2H_2O$ , scheidet sich aus Lsgg. aus, die KF und  $NbF_5$  im Verhältnis 1 : 4 enthalten. — *Rubidiumdoppelfluoride*. Das Salz  $2RbF \cdot NbOF_5$  krystallisiert aus Lsgg., die  $RbF$  und  $NbF_5$  an den erforderlichen Mengen enthalten. Perlmutterglänzende Platten. Bei dreimaligem Umkrystallisieren aus 33%ig. HF geht es in das Salz  $RbF \cdot NbF_5$  (kleine Nadeln) über. Aus einer Lösung des Salzes  $2RbF \cdot NbOF_5$  in verd.  $H_2O_2$  scheidet sich in gelben Platten das Salz  $2RbF \cdot Nb_2O_5 \cdot F_3 \cdot H_2O$  aus. In entsprechender



Weise entsteht aus dem *Rubidiumtantalodoppelfluorid*, dem Salz  $2\text{RbF}\cdot\text{TaF}_5$ , das Salz  $2\text{RbF}\cdot\text{TaO}_2\text{F}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Dünne, weiße Blättchen. — *Caesiumdoppelfluoride*.  $2\text{CsF}\cdot\text{NbOF}_3$  scheidet sich aus Lsgg. aus, die  $\text{CsF}$  u.  $\text{NbF}_5$  in stark schwankenden Verhältnissen enthalten. Hexagonale Rhomboeder, zuweilen Zwillingsskristalle,  $c = 0,949$ . Bei dreimaligem Umkrystallisieren aus 33%ig. HF geht es in das Salz  $\text{CsF}\cdot\text{NbF}_5$  über. — Das *Thalliumdoppelfluorid*,  $2\text{TlF}\cdot\text{NbOF}_3$ , krystallisiert aus Lsgg., welche beide Fluoride in den erforderlichen Mengenverhältnissen enthalten. Orthorhombische Platten,  $a:b:c = 0,4261:1:1,0129$ .

**Tantalate.** *Rubidiumtantalat*,  $4\text{Rb}_2\text{O}\cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , entsteht aus 15 g  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  beim Schmelzen mit 25 g  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  (Krystallhabitus siehe oben). — *Caesiumtantalat*,  $4\text{Cs}_2\text{O}\cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , entsteht beim Schmelzen von 1 Tl.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mit 2 Tln.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (Krystallhabitus siehe oben). Aus der wss. Lsg. dieses Salzes wird durch Alkohol das Salz  $7\text{Cs}_2\text{O}\cdot 6\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot 38\text{H}_2\text{O}$  ausgefällt.

**Pertantalate.** Außer dem früher beschriebenen K- u. Na-Salz (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1140; C. 1905. II. 1228) wurden noch dargestellt: *Rubidiumpertantalat*,  $\text{Rb}_3\text{TaO}_8$ , *Caesiumpertantalat*,  $\text{Cs}_3\text{TaO}_8$ , *Magnesiumnatriumpertantalat*,  $\text{MgNaTaO}_8\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , *Magnesiumkaliumpertantalat*,  $\text{MgKTaO}_8\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , *Magnesiumrubidiumpertantalat*,  $\text{MgRbTaO}_8\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  u. *Calciumnatriumpertantalat*,  $\text{CaNaTaO}_8\cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1637—68. Nov. 1908. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.) ALEXANDER.

William M. Barr, *Eine Studie des Spektrums und die Bromide des Niobs (Columbiums)*. Das reine Nioboxyd von BALKE und SMITH (vgl. das vorst. Ref.) wurde aus Columbit aus Lawrence County, Süddakota, hergestellt. Es erschien wünschenswert, aus Mineralien von stark abweichendem Charakter und Herkommen  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  darzustellen, spektroskopisch zu prüfen und die Ergebnisse mit denen HILDEBRANDS zu vergleichen. HILDEBRAND (vgl. das folgende Ref.) fand, daß dem Spektrum des reinen Nioboxyds von BALKE u. SMITH nahezu alle Titanlinien des von EXNER u. HASCHEK veröffentlichten Niobspektrums fehlten. Es wurden verwendet: Tantalit (Manganotantalit) aus Pilbarra Dist. (Australien), D. 7,04, Euxenit aus Arendal (Norwegen), D. 4,92 und Äschynit aus Hitterö (Norwegen), D. 5,08. Diese Mineralien wurden durch Schm. mit saurem Kaliumfluorid nach der von GIBBS (Am. J. Sc. and Arts 37. 357) angegebenen Methode zers. Die erhaltenen weißen Oxyde von Ta und Nb wurden in die Kaliumdoppelfluoride übergeführt und diese in der üblichen Weise getrennt und das Nb-Salz in das Oxyd übergeführt. Die so aus den verschiedenen Mineralien dargestellten Oxyde besaßen nicht die Reinheit des von BALKE u. SMITH dargestellten Oxyds. Von ihren Spektren und von den Spektren des reinen und des mit 0,01% Titanoxyd versetzten BALKE und SMITH'schen Oxyds wurden Photogramme hergestellt. Beim Vergleich dieser Spektren zeigt sich, daß die von BALKE u. SMITH angewandten Reinigungsmethoden wirksam sind (das reine Oxyd muß weniger als 0,01% Titanoxyd enthalten), daß die Spektren des Niobs beliebiger Herkunft nach genügender Reinigung identisch sind, und daß die Linien im Spektrum des reinen BALKE und SMITH'schen Oxyds, die sich auch im Titanspektrum zeigen, nicht durch die Ggw. von Ti und wahrscheinlich auch nicht durch irgend ein anderes Element veranlaßt werden, sondern daß es sich um übereinstimmende Linien handelt.

**Niobbromide.** ROSE (POGG. Ann. 104. 441) hat durch Überleiten von Br-Dämpfen über ein erhitztes Gemisch von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  u. Kohle ein voluminöses, gelb gefärbtes Prod. erhalten, das er, ohne es zu analysieren, in Analogie mit dem „Niobunterchlorid“ als „Niobunterbromid“ bezeichnet. Vf. hat die Verss. ROSES wiederholt und fand, daß die nach ROSES Angaben entstehende Verb. *Nioboxydbromid*,



$\text{NbOBr}_3$ , ist.  $\text{NbOBr}_3$  stellt einen sehr voluminösen, hellgelben Körper dar, der an der Luft raucht und in feuchter Luft bald in weißes  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  übergeht. Beim Erhitzen in der Bunsenflamme sublimiert es, ohne zu schm. Beim Sublimieren in einer N- oder  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre zerfällt es teilweise in  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  u. eine geringe Menge einer dunkelroten Substanz, die als  $\text{NbBr}_3$  erkannt wurde. Verss., *Niobpentrabromid*,  $\text{NbBr}_5$ , in entsprechender Weise darzustellen, wie das Chlorid, d. h. durch Erhitzen des Oxyds in  $\text{S}_2\text{Br}_2$ -Dämpfen, verliefen negativ. Dagegen konnte  $\text{NbBr}_5$  durch Erhitzen von metallischem Nb (nach der GOLDSCHMIDT'schen Methode dargestellt) in Br-Dämpfen erhalten werden. Es stellt ein fein kristallinisches, dem roten P ähnliches Pulver dar oder bildet, wenn nach dem Schm. kristallisiert, dunkelgranatrote Prismen. Bei ca.  $150^\circ$  schm. es u. destilliert in einer N- oder  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre bei ca.  $270^\circ$  ohne Zers. An der Luft raucht es stark und geht zunächst in gelbes Oxybromid und dann in das Oxyd über. Durch W. wird es unter starker Wärmeerzeugung zers. Es ist sehr hygroskopisch und nimmt an feuchter Luft beträchtliche Menge W. auf, bevor die Zers. vollständig ist. Aus dem Bromid wurde ein unreines Jodid dargestellt. Dieses Jodid ist sehr beständig, kann aber nur schwer vom Bromid befreit werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1668—72. Nov. 1908. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.) ALEXANDER.

Joel H. Hildebrand, *Das Bogenspektrum des Niobs (Columbiums)*. Das Bogenspektrum des Niobs zwischen  $\lambda 2376$  u.  $\lambda 4700$  ist von EXNER u. HASCHEK (Wellenlängentabellen-Bogenspektren, FRANZ DEUTICKE, Leipzig 1904) gemessen worden. Vf. hat unter Verwendung von Nioboxyd verschiedener Herkunft (vgl. das vorst. Ref.) die Wellenlängen zwischen  $\lambda 2600$  und  $\lambda 6000$ , den Teil oberhalb  $\lambda 4700$  wahrscheinlich zum ersten Male gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind aus den Tabellen des Originals zu ersehen. Sie zeigen, daß die von SMITH u. BALKE zur Darst. von Ti-freiem Nb angewandte Methode erfolgreich, und daß die Existenz eines Elementes, das einen gemeinsamen Bestandteil von Nb und Ti bildet, sehr unwahrscheinlich ist. Die Identität der Spektren von Nb verschiedener Herkunft ist ein scharfer Beweis für dessen elementaren Charakter. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1672—84. Nov. 1908. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.) ALEXANDER.

S. Tamaru, *Über Legierungen des Siliciums mit Zinn, Blei und Thallium*. Als Ausgangsmaterial diente teils käufliches Si, teils reines *Silicium* (mit 0,4% Fe und 0,4% Al; F. 1413—1417°), das Vf. nach der Methode von KÜHN (DRP. 147871; C. 1904. I. 64) herstellte. Zur Aufnahme des Schmelzdiagrammes schmolz Vf. je 10 g der Mischungen unter  $\text{H}_2$  in Porzellanröhren bei  $1450^\circ$  zusammen. Si und Sn sind fl. in allen Verhältnissen mischbar. Der F. des Si wird durch Sn zuerst wenig (durch 70% Sn um ca.  $71^\circ$ ), dann aber bei großer Menge (mehr als 90%) Sn sehr stark erniedrigt. Es bilden sich weder Verbb., noch feste Mischungen. Das Eutektikum fällt praktisch mit dem F. des reinen Sn ( $233^\circ$ ) zusammen. — Si u. Pb sind praktisch nicht mischbar; eine gegenseitige Erniedrigung des F. ist nicht bemerkbar. *Blei* greift Porzellan leicht an. Bei hohen Temp. diffundiert Bleidampf durch Magnesiumröhren. — Si und Tl sind ebenfalls praktisch nicht mischbar und geben keine Verbb. (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 40—45. 4/1. 1909. [3/11. 1908.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

B. Vogel, *Über Magnesium-Silicium-Legierungen*. Vf. schmolz zur thermischen Analyse Si (käufliches, zum Teil auch reines [99,2%/ig.]) und Mg (Mischungen von von 10 g) unter  $\text{H}_2$  in Kohleröhren zusammen, nachdem sich gezeigt hatte, daß *Magnesium*, mit *Zuckerkohle* zusammengeschmolzen, zwar beim Behandeln mit SS.

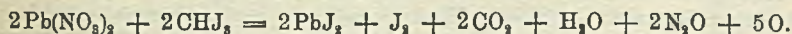
Geruch nach Kohlenwasserstoffen gab, aber sich im F. und in der Struktur nicht veränderte. Porzellan wird von Mg reduziert. Magnesia sog infolge ihrer Porosität die Schmelzen auf. Als Schutzrohr für das Thermolement diente Porzellan, welches bei Mg-reicheren Legierungen mit einer Rußschicht versehen war u. zur Schonung erst kurz vor Beginn der Krystallisation in die Schmelze eingeführt wurde. — Mg u. Si lösen sich fl. in allen Verhältnissen. Mischkrystalle treten nicht auf, dagegen eine Verb.  $Mg_3Si$  (F.  $1102^\circ$ ; glänzend blaßblaue, harte, spröde Krystalle, die an der Luft auch beim Erhitzen nicht anlaufen, von konz.  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  nur langsam, schneller von verd. SS. unter  $H_2$ -Entw., von HCl unter Entw. von [zu Anfang, namentlich bei Legierungen mit überschüssigem Mg, selbst entzündlichem] *Siliciumwasserstoff* angegriffen werden). Eutektikum,  $Mg_3Si + Si$ , bei 42% Mg und  $969^\circ$ . Eutektikum,  $Mg_3Si + Mg$ , bei 96% Mg und  $658^\circ$ . Die Zustandsdiagramme der Systeme Mg-Si, Mg-Sn, Mg-Pb sind einander außerordentlich ähnlich. (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 46—53. 4/1. 1909. [3/11. 1908.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

E. Ferrario und F. Fagetti, *Studium über die Kohlenwasserstoffe  $C_8H_{18}$ . Neue Synthese des Tetramethylmethans*. Vff. haben das Pentan,  $(CH_3)_5C$ , a) durch Einw. von Methylmagnesiumjodür auf das Jodür des tertiären Butylalkohols, b) durch Einw. von tertiärem Butylmagnesiumjodür auf  $CH_3J$  [Ausbeuten nach a) und b) 15—20%] und c) aus tertiärem Butylmagnesiumjodür durch Methylsulfat (Ausbeute 75%) dargestellt.

Experimenteller Teil. Zur Darst. von tertiärem Butylalkohol (*Trimethylcarbinol*),  $(CH_3)_3COH$ , wurde 1 Mol.  $CH_3J$  und 1 Mol. Mg mit 3 Tln. wasserfreiem Ä. am Rückflußkühler bis zur fast völligen Lsg. des Mg erhitzt, dann unter starker Kühlung  $\frac{1}{3}$  Mol. feste  $CO_2$  eingeführt (vgl. GRIGNARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 152; C. 1904. I. 577) (Ausbeute 75%). Das aus diesem A. durch Einw. von HJ gewonnene entsprechende Jodid (1 Mol.) wurde mit 1 Mol. Mg in 3 Tln. wasserfreiem Ä. und dann mit 1 Mol. Methylsulfat, gelöst in seinem dreifachen Volumen Ä., behandelt. Das so erhaltene *Tetramethylmethan*,  $(CH_3)_4C$ , farblose Fl., Kp.  $9^\circ$ , E.  $-20^\circ$ , entsprach den Angaben von BUTLEROW; die äth. Lsg. des KW-stoffes ergab mit W. eine äth. und eine wss. Schicht; die erstere hinterließ beim Verdampfen des Lösungsmittels einen Rückstand der Zus.  $C_8H_{18}$ , wohl der Formel  $(CH_3)_3C \cdot C \cdot (CH_3)_3$ . (Gaz. chim. ital. 38. II. 630—34. 24/12. [8/6.] 1908. Genf. Organ.-chem. Univ.-Lab. von Prof. PICTET.) ROTH-Cöthen.

W. Oechsner de Coninck, *Über die relative Beständigkeit des Bromoforms, Chloroforms und Jodoforms*. Während Chloroform u. Bromoform durch Erwärmen mit  $Pb(NO_3)_2$  nicht angegriffen werden, findet beim Erhitzen von Jodoform mit pulverisiertem  $Pb(NO_3)_2$  Umsetzung statt unter B. von J,  $CO_2$ ,  $PbJ_2$  und nitrosen Dämpfen; die Rk. verläuft anscheinend im Sinne der Gleichung:



(Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 20. 10/1.)

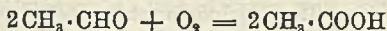
HENLE.

G. W. Heimrod und P. A. Levene, *Die anodische Oxydation der Aldehyde*. Die bei der Oxydation von Aminosäuren an blanken Platinanoden in alkal. Lsg. auftretenden Aldehyde werden leicht durch weitere Oxydation in Fettsäuren übergeführt; anschließend an diese Beobachtung haben Vff. das Verhalten von Alde-



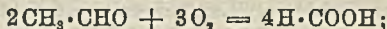
hyden gegen den an der Anode entwickelten  $O_2$  untersucht. — Als Anodenraum diente bei den Verss. ein kleines Glasgefäß, dessen eine Seitenwand eine poröse Tonplatte bildete; die Anodenflüssigkeit trat von unten ein u. wurde oberhalb der Anode, zugleich mit den entwickelten Gasen, abgesaugt. Das Anodengefäß war in ein größeres, mit NaOH, bezw. verd.  $H_2SO_4$  gefülltes Standgefäß eingehängt, in welchem die Fl. durch eine gleichzeitig als Kathode dienende bleierne Kühlschlange auf jeder gewünschten Temp. gehalten werden konnte; ein 23,6 cm langer, 1,45 mm dicker, spiralig aufgewundener Platindraht bildete die Anode (Stromdichte bei 1 Amp. : 0,186 Amp./qcm). Der Strom wurde durch ein in den Stromkreis eingeschaltetes Knallgasoulometer gemessen.

Für die Verss. verwendete man frisch destilliertes *Acetaldehyd* in neutraler (W. +  $Na_2SO_4$ ), saurer (ca. n.  $H_2SO_4$ ) u. alkal. (n.-NaOH) Lsg. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde, bei neutraler und saurer Lsg., die Anodenflüssigkeit mit MgO versetzt u., zur Entfernung des Aldehyds, abgedampft. Alsdann säuerte man mit  $H_2SO_4$  an und fing die überdestillierte organische S. in  $Ba(OH)_2$ -Lsg. von bekanntem Titer auf. Bei den alkal. Lsgg. wurde vor dem Abdampfen  $MgSO_4$  zugesetzt; die entstandene organische S. identifizierte man durch das Ag-Salz. Vff. haben die Ergebnisse der Verss. mit Acetaldehyd tabellarisch zusammengestellt; Versuchstemp. ca. 5°. Als Bestandteile der aus dem Anodenraum abgesaugten Gase fand man in der Hauptsache  $O_2$ ,  $CO_2$  und CO. Aus der Gleichung:



ergibt sich, daß 425,4 ccm  $O_2$ , 38,27 ccm n.-Essigsäure liefern müßten; gefunden wurden 34,1 ccm. Fast der gesamte erzeugte  $O_2$  wird für diese Oxydation verwendet; nur geringe Mengen dienen zur Verbrennung zu CO und  $CO_2$ .

Dasselbe Resultat wie dieses in neutraler Lsg. erhaltene ergibt sich bei schwefelsaurer Anodenflüssigkeit; auch hier führt die Oxydation fast quantitativ zur B. von Essigsäure; minimale Mengen von  $CO_2$  und CO entstehen als Nebenprodd. — Einen wesentlich anderen Verlauf nimmt dagegen die elektrolytische Oxydation, wenn man in alkal. Lsg. (n.-NaOH) arbeitet; es wurden hierbei 92,2%  $O_2$  absorbiert. Während aber nach obiger Gleichung ein Gesamtiter von 32,68 ccm sich ergeben mußte, wurden nur 19,95 ccm gefunden. Übereinstimmend mit der Esterprobe, die mehr auf den Geruch von Ameisensäureester deutet, zeigt die Quecksilberk. an, daß große Mengen *Ameisensäure* sich gebildet haben:



nebenbei entsteht CO in beträchtlicher Menge. Zieht man diesen sekundären Vorgang in Rechnung, so ergeben sich 14,8 ccm n. Ameisensäure statt der gefundenen 14,7. — Da ein Ag-Salz nicht zu erhalten war, so ist es wahrscheinlich, daß Essigsäure, wenn überhaupt, nur in kleinen Mengen entsteht. — Ähnliche Oxydationsvorgänge wie beim Acetaldehyd konnten bei anderen aliphatischen Aldehyden bisher nicht beobachtet werden. *Butyraldehyd* und *Isobutyraldehyd* liefern in ca. n. NaOH neben viel  $CO_2$  nur geringe Mengen Fettsäure; beim Isobutyraldehyd entstehen außerdem beträchtliche Mengen *Aceton*; Ameisensäure war nicht nachweisbar. Da aber beide Aldehyde in W. nur wl. sind, so waren die Bedingungen für die totale Verbrennung zu  $CO_2$  (wegen des fehlenden Depolarisators) sehr günstig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4443—48. 29/12. [1/10.] 1908. New-York. ROCKEFELLER Inst. f. Medic. Research.) JOST.

Marcel Delépine, *Einwirkung von Schwefelsäure auf Aldehyd und Paraldehyd. Darstellung von Crotonaldehyd.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 584; C. 1907. II. 891.). Durch geeignete Anordnung der Absorptionsgefäße und Dest.



der mit W. verd. S., wie dies weiter unten für Paraldehyd beschrieben worden ist, erhielt Vf. aus *Acetaldehyd* und konz.  $H_2SO_4$  neben viel Harz 30% Crotonaldehyd und einige Prozente eines Dimeren,  $C_8H_{12}O_2$ , Kp. gegen  $195^\circ$ . Eine wesentliche Verbesserung des Verf. bedeutet aber die Verwendung von Paraldehyd. Man trägt 50 g Paraldehyd unter Kühlung mit fließendem W. in Portionen von 10–15 g in 250 ccm konz.  $H_2SO_4$  ein, wartet darauf 15 Min., verd. die M. mit W. auf 2 l und destilliert  $\frac{2}{10}$  der Fl. mit Wasserdampf über. Das erste Zehntel destilliert man nochmals, und zwar direkt, wobei in den ersten Anteilen des Destillats der Crotonaldehyd zusammen mit etwas W. übergeht. Man hebt den Crotonaldehyd ab, gießt das mit übergegangene W. in den Kolben zurück und wiederholt diesen Prozeß so oft, bis kein Öl mehr übergeht. Dem Destillationsrückstand u. dem zweiten Zehntel der Wasserdampfdest. entzieht man durch Ä. ein Gemisch von Crotonaldehyd und höheren Kondensationsprodd. desselben. Ausbeute: 43% Crotonaldehyd und 2,4% eines *Dimeren*,  $C_8H_{12}O_2$ , Kp.<sub>80</sub>  $92-98^\circ$ , neben regeneriertem Aldehyd u. viel Harz. Dieses Dimere bildet ein krystallinisches *Semicarbazon*,  $C_8H_{12}O_2N_2$ , F.  $191-194^\circ$ , u. ein *Oxim*,  $C_8H_{12}O_2N$ , F.  $106^\circ$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1316–18. [14/12.\* 1908].) DÜSTERBEHN.

**Heinrich Goldschmidt**, *Untersuchungen über Esterbildungen*. Das Erscheinen der Abhandlung von KAILAN (Monatshefte f. Chemie 29. 799; C. 1908. II. 1814) gibt dem Vf. Veranlassung, die Ergebnisse einer Reihe von Unters. mitzuteilen, die er gemeinsam mit verschiedenen Mitarbeitern ausgeführt hat. Zunächst ist hervorzuheben, daß die Selbstveresterung einer S. ein anderer Vorgang wie die Veresterung durch starke SS. ist. Die Veresterungsgeschwindigkeit der *Trichloressigsäure* wird durch den Zusatz ihres Salzes nur wenig beeinflußt. Folglich kann die Geschwindigkeit nicht lediglich durch die  $H^+$ -Konzentration bedingt sein. Entweder bilden sich vor der Selbstveresterung Doppelmolekeln, oder die ungespaltenen Molekeln treten neben den Ionen in Rk. Ebenso verhalten sich Dichloressigsäure, Ameisensäure und die aromatischen Sulfinsäuren.

Die Veresterung der *Ameisensäure* durch andere SS. ergab eine Bestätigung der Theorie, daß lediglich die  $H^+$ -Ionen katalytisch wirksam sind u. der Veresterung wahrscheinlich die B. eines Ions  $C_2H_7O^+$  vorangeht (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 80. 728; C. 1908. I. 116.) Die Verss. wurden mit reinen Alkoholen als Lösungsmittel sowie mit wasserhaltigen ausgeführt. Stets ergab sich Parallelismus zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der Leifähigkeit, auch der Zusatz gleichioniger Salze wirkte im erwarteten Sinne. Die Angriffe KAILANS auf die Theorie des Vf. sind nicht stichhaltig. Die Einzelheiten der Verss. werden später ausführlich mitgeteilt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 4–10. 1/1. 1909. [29/11. 1908.] Christiania.) SACKUR.

**E. von Meyer**, *Neue Beiträge zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 497–534. 16/12. [Okt.] 1908. Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch. — C. 1908. II. 591.) POSNEB.

**Ernst Koenigs und Bruno Mylo**, *Über einige Amide von Aminosäuren*. Im Anschluß an frühere Unterss. (vgl. FISCHER und KOENIGS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4599; C. 1905. I. 350) über das Asparagin und das Asparaginsäurediamid haben Vf. die Amide einiger Aminomonocarbonsäuren dargestellt, und zwar aus den Äthylestern durch Behandeln mit fl. Ammoniak. In ihren Eigenschaften und Rtk. gleichen diese Amide deutlich dem Asparaginsäurediamid; nur sind sie gegen W. weniger empfindlich; sie sind sämtlich krystallisiert und besitzen einen bitteren, mitunter salmiakähnlichen Geschmack. Zu ihrer Charakterisierung eignen sich gut die wl. Naphthalinsulfoverbb., die leicht zu erhalten sind; sie sind meist ll. in wss.



Alkalien, werden daraus aber durch  $\text{CO}_2$  im Gegensatz zu den Naphthalinsulfoderivaten der freien Aminosäuren gefällt. Für einige der leichter l. Carbäthoxyverb. ist charakteristisch, daß sie unter Einw. von verd. Alkalien leicht in die entsprechenden Hydantoine übergehen.

*Glycinamid*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_2$ , B. aus Glykokollester + dem dreifachen Vol. fl. Ammoniak bei 10-tägigem Stehen im Rohr bei Zimmertemp., wobei sich Diketopiperazin abscheidet; aus dem nach dem Verdunsten des Ammoniaks erhaltenen Rückstand wird durch Auslaugen mit A., Verdampfen unter stark vermindertem Druck, Behandeln des Rückstandes mit w. Chlf. und Eindampfen der Chlf.-Auszüge im Vakuum reines Glycinamid erhalten. Es ist ll. in W., A., Methylalkohol; l. in Essigester, Aceton, h. Chlf.; swl. in Ä., PAe., Bzl.; farblose Nadeln, aus Chlf., F. 65–67° (korr.); es reagiert stark alkal., ist hygroskopisch und zieht heftig  $\text{CO}_2$  an; es gibt eine verhältnismäßig schwache, violette Biuretrk., besitzt einen kühlenden, dem Salmiak ähnlichen Geschmack; mit  $\text{HgCl}_2$  gibt es einen weißen, voluminösen, in der Hitze l. Nd.; in verd. schwefelsaurer Leg. entsteht mit Phosphorwolframsäure ein weißer, in der Wärme l. Nd., der in Prismen auskristallisiert. — Bei der Rk. des Ammoniaks mit Glycinester entstehen außer Glycinamid und Diketopiperazin noch eine Reihe komplizierter Prodd., unter denen das *Glycylglycinamid* mit Hilfe der Carbäthoxyverb. nachgewiesen werden konnte. — *Dinaphthalinsulfoglycinamid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2 \cdot \text{NHCH}_2\text{CONH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ , B. aus Glycinamid in wenig W. + Naphthalinsulfochlorid in Ä. und Zufügen von NaOH; wl. in h. A. und Methylalkohol; wl. in W., swl. in Ä., Chlf.; feine Nadeln, aus h. A., F. 201° (korr.) unter Zers. Beim Kochen mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wurde  $\beta$ -Naphthalinsulfoamid,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$  F. ca. 216° (korr.), erhalten, woraus ziemlich sicher auf die Stellung der Naphthalinsulfogruppen geschlossen werden kann. — *Carbäthoxylglycinamid* entsteht glatt aus dem Glycinamid in W. + Chlorkohlensäureester und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter Kühlung. Läßt man es 24 Stdn. bei Zimmertemp. mit  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH (1 Mol.) stehen, so geht es in *Hydantoin*,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ , über.

*d-Aluminamid*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_2$ , bildet sich aus d-Aluminäthylester, wenn man diesen mit überschüssigen, fl. Ammoniak einen Monat bei Zimmertemp. liegen läßt; es ist ziemlich hygroskopisch, zieht aus der Luft begierig  $\text{CO}_2$  an; all. in W., ll. in A. und Methylalkohol; farblose, feine Prismen, aus Chlf., die nach vorherigem Sintern bei 72° (korr.) schm.; die spezif. Drehung betrug in 5,2%ig., was. Lsg. +6°. Mit  $\text{HgCl}_2$  und Phosphorwolframsäure entstehen bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weiße Fällungen. In derselben Weise wurde das rac. Prod. erhalten, das inzwischen von FRANCHIMONT und FRIEDMANN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 75; C. 1906. I. 818) dargestellt worden ist. — *Carbäthoxyl-dl-alaninamid*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2$ , B. aus dl-Alaninamid analog der Glycineverb.; analog diesem geht es in  $\alpha$ -Methylhydantoin,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ , durch 12-stdg. Behandeln mit der ber. Menge  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH über; F. 146,5° (korr.). —  $\beta$ -Naphthalinsulfo-dl-alaninamid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ , B. aus Alaninamid in wenig W. + 2 Mol.  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid in Ä. und Zusatz von NaOH; feine Nadeln, aus A., F. ca. 220° (korr.) unter schwacher Bräunung; ll. in  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH, wird daraus durch SS. wieder gefällt; in h. A. und h. Aceton wl., unl., bezw. swl. in W., Ä., Bzl., Essigester, Chlf., PAe., Lg.

*dl- $\alpha$ -Amino-n-buttersäureamid*,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ON}_2$ , B. aus dl- $\alpha$ -Amino-n-buttersäureäthylester + überschüssigem Ammoniak in 3 Monaten bei Zimmertemp.; farblose, flache Prismen, aus Bzl., F. 74–75° (korr.); reagiert alkal., recht beständig gegen W., gibt eine ins Violette spielende Biuretrk.; schmeckt schwach bitter; ll. in W. und den üblichen organ. Lösungsmitteln außer in k. Bzl., Ä., Lg., PAe.; wird aus was. Lösung durch  $\text{HgCl}_2$  und Phosphorwolframsäure gefällt. — *Carbäthoxyl-dl- $\alpha$ -amino-n-buttersäureamid*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$ , farblose Nadeln, aus W., F. 115–116° (korr.) nach vorherigem Sintern; ll. in A., Methylalkohol und h. W.; bei Zimmertemp. l.



in W. ca. 1 : 20. Beim Schütteln mit  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH und  $1\frac{1}{2}$ -tägigem Stehen entsteht das  $\alpha$ -Äthylhydantoin,  $C_8H_9O_2N_2$ ; feine Nadeln, aus Chlf., F. 118—120° (korr.); ll. in W., A., Aceton, Essigester, h. Chlf., swl. in Ä., Lg., Bzl. —  $\beta$ -Naphthalinsulfo-dl- $\alpha$ -aminobuttersäureamid,  $C_{14}H_{16}O_3N_2S$ , feine Nadeln, aus viel A., F. ca. 251° (korr.) unter Braunfärbung; wl. in W. und den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; l. in sd. A. 1 : über 300; in sd. W. 1 : ca. 5000.

dl-Valinamid,  $C_6H_{13}ON_2$ , B. aus Valinäthylester + fl. Ammoniak, in 3 Monaten, wobei aber der größte Teil des Esters nicht reagiert hatte; farblose, flache Prismen, aus Bzl., F. 78—80° (korr.); ll. in W., A., Essigester, h. Bzl., swl. in Ä., Lg. Es reagiert alkal., schmeckt bitter und gibt mit alkal. Cu-Lsg. violette Biuretfärbung. Es war identisch mit der aus dem salzsauren Valinamid, nach LIPP (LIEBIGS Ann. 205. 14) dargestellt, gewonnenen freien Base. — Das zur Darstellung des Valinamids dienende Valin wurde analog der Methode von FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3064; C. 1904. II. 1209) bereitet. Die  $\alpha$ -Bromisopropylmalonsäure,  $C_6H_9O_4Br$ , B. durch Bromieren der Isopropylmalonsäure, ist ll. in W., A., Aceton; schmale, häufig zu Sternen vereinigte Prismen, aus Bzl., schm. beim schnellen Erhitzen gegen 130° (korr.); spaltet bei 150°  $CO_2$  ab unter B. von  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure. —  $\beta$ -Naphthalinsulfo-dl-valinamid,  $C_{15}H_{18}O_3N_2S$ , feine Spieße, aus viel h. A., F. 256—257° (korr.); in h. A. nur wl., swl. in W. — Carbäthoxyl-dl-valinamid,  $C_8H_{15}O_2N_2$ , feine Nadeln, aus A., F. 143—144° (korr.); ll. in h. W. und h. A.

dl-Leucinamid,  $C_{10}H_{17}N_2O$ , B. aus dl-Leucinester + fl. Ammoniak nach drei Monaten in recht guter Ausbeute; flache Prismen, aus Bzl., F. 106—107°; ll. in A., Aceton, zl. in k. W., ll. in h. Bzl.; reagiert alkal., gibt mit alkal. Cu-Lsg. violette Biuretrk.; fällt mit  $HgCl_2$  aus wss., mit Phosphorwolframsäure aus schwefelsaurer Lsg. als weißer Nd. aus. —  $\beta$ -Naphthalinsulfoleucinamid,  $C_{16}H_{20}O_3N_2S$ , aus Chlf., F. 176—178° (korr.) beim schnellen Erhitzen; zl. in A. und Aceton; etwas l. in Ä., nur wl. in h. W. — Carbäthoxyl-dl-leucinamid,  $C_9H_{17}O_2N_2$ , aus Bzl. Nadeln + Krystallbenzol, das durch allmähliches Erhitzen im Vakuum bis auf 100° verjagt wird; F. 108° (korr.) nach vorherigem Sintern; ll. in A., viel schwerer in W. Die Umwandlung in  $\beta$ -Isobutylhydantoin,  $C_7H_{13}O_2N_2$ , ergibt eine Ausbeute von 1,1 g aus 3 g.

dl-Phenylalaninamid,  $C_9H_{13}N_2O$ , B. aus dl-Phenylalaninester + fl. Ammoniak viel leichter als die bisher erwähnten Verb., schon nach 5 Tagen in 80% Ausbeute; flache Prismen, aus h. Chlf. oder Bzl., F. 138—140° (korr.); ll. in A., h. Bzl., h. Chlf., zl. in k. W.; reagiert stark alkal., gibt mit alkal. Cu-Lsg. violette Biuretfärbung, mit  $HgCl_2$  in wss., mit Phosphorwolframsäure in schwefelsaurer Lsg. eine weiße Fällung. — Carbäthoxyl-dl-phenylalaninamid,  $C_{13}H_{17}O_2N_2$ , feine, häufig sternförmig angeordnete Nadeln, aus W., F. 141° (korr.); ll. in A., Aceton, Chlf.; zwl. in k. W. Wird von verd. Alkali nur schwer angegriffen, und die Abspaltung von A. zum entsprechenden Hydantoin scheint auch bei mehrtägigem Schütteln nur in sehr geringem Umfange einzutreten; der in sehr kleiner Menge isolierte Körper bildete Nadeln vom F. 190—192° (korr.) — Naphthalin-dl-phenylalaninamid,  $C_{19}H_{19}O_2N_2S$ , farblose Nadeln, aus A., F. 164—166° (korr.), wl. in W., zl. in Methylalkohol, Aceton und h. A.

l-Tyrosinamid,  $C_9H_{13}N_2O_2$ , B. aus Tyrosinester + fl. Ammoniak nach 5-tägigem Liegen in 90% Ausbeute; flache Prismen oder langgestreckte Tafeln, aus A., F. 153 bis 154° (korr.); ll. in A. und Methylalkohol, l. in W.; reagiert stark alkal., gibt mit alkal. Cu-Lsg. violette Biuretfärbung, läßt sich aus h. W. umkristallisieren;  $[\alpha]_D^{20} = +19,47^\circ$  (angewandt wurde eine wss. Lsg. vom Gesamtgewicht 4,3606 g, die 0,2652 g Amid enthielt). — Mit Chlorkohlensäureester gibt es je nach den Mengenverhältnissen ein Mono- oder Dicarbäthoxylderivat: Dicarbäthoxylytyrosinamid,  $C_{15}H_{21}O_6N_2 = C_2H_5O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ ; Nadeln aus h.



W., F. ca. 185° (korr.); ll. in Methylalkohol und Aceton, schwerer in A. u. W.; in W. von 100° l., 1:400. *Monocarbäthoxyl-l-tyrosinamid*,  $C_{12}H_{16}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ , schmale Prismen, aus wenig h. W., F. 155—157° (korr.); ll. in A., Aceton, h. W., wl. in k. W.; zeigt deutlich die MILLONSche Rk., ist ll. in Alkali, wl. in verd. S. — *Dinaphthalinsulfo-l-tyrosinamid*,  $C_{20}H_{24}O_6N_2S_2$ , sehr kleine, zu Sternen vereinigte Nadeln, aus A., F. 204° (korr.) nach vorherigem Sintern; wl. in A., W. und verd. Alkalien; von den üblichen organischen Lösungsmitteln nur in Eg. ll.

*β-Naphthalinsulfo-l-asparagin*,  $C_{14}H_{14}O_6N_2S$ , weiße, feine Blättchen, aus viel sd. W., F. 192—193° (korr.); zwl. in W. und A. auch in der Hitze; ll. in wss. Sodalg. — *Carbäthoxyl-l-asparagin*,  $C_7H_{13}O_6N_2$ , lange, schmale Prismen aus A., F. 169—171° (korr.); ll. in h. W., h. A., wl. in Aceton, swl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4427—43. 29/12. [9/11.] 1908. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

G. Büttner und J. Neuman, *Über die Bildung von Hydrocellulose mittels Schwefelsäure*. Behandelt man Cellulose (Verbandwatte, Filtrierpapier) mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration, so entstehen schwer zu identifizierende Derivate, wahrscheinlich Gemische von Hydrocellulose, Oxycellulose und unveränderter Cellulose. Tränkt man dagegen 50 g Cellulose mit 4%ig. Schwefelsäure bis zur völligen Durchfeuchtung, preßt ab, läßt an der Luft trocknen (ca. 4 Tage) und erwärmt dann 8 Stdn. auf 75° in gut schließenden, innen mit Asbestpapier ausgekleideten Blechbüchsen, so erhält man einheitliche *Cellulosehydrate* der allgemeinen Formel  $(C_6H_{10}O_5)_x \cdot H_2O$ . Einige Male wurden Prodd. der Zus.  $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$ , in einem Fall jedoch ein Prod.  $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot H_2O$  erhalten. Die Cellulose bildet also verschiedene Hydratationsstufen; die Bildungsbedingungen für die einzelnen Stufen, deren Eigenschaften sich gleichen, sind noch nicht völlig geklärt.

*Hydrocellulose* ist ein völlig weißes Pulver, von sandigem Griff, äußerst resistent gegen SS. und Alkalien. In saurer Suspension bildet sie eine kolloidale, milchartige Fl., die sich selbst nach mehrtägigem Stehen nicht absetzt, während sie in alkal. Suspension ihre kolloidalen Eigenschaften aufgibt. Von verd.  $H_2SO_4$  wird sie selbst beim Kochen nicht verändert; ob nicht dabei unter Umständen die eine Hydratationsstufe in die andere übergeht, ist noch nicht festgestellt. L. in k. konz.  $H_2SO_4$  und in rauchender  $HNO_3$ , färbt sich mit KOH oder NaOH selbst beim Kochen nur gelb. L. in Kupferoxydammoniak, mit Essigsäureanhydrid und  $H_2SO_4$  acetylierbar. Sie färbt sich mit Chlorzinkjod oder Jod-KJ-Lsg. blau und reduziert FEHLINGSche Lsg. und ammoniakal. Silberlsg. Völlig rein verträgt sie Temp. über 100° ohne Änderung, zers. sich aber beim Erwärmen ziemlich rasch, wenn sie noch Spuren freier  $H_2SO_4$  enthält. Wahrscheinlich bildet sie das Zwischenprod. bei der Verzuckerung der Cellulose. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2609—11. 25/12. [1/12.] 1908. Tharandt. Chem. Inst. der Forstakademie.) HÖHN.

Henrik Ramsay, *Neue Darstellung der Glykocyamine oder Guanidosäuren*. Vf. hat diese Körper in bequemer Weise analog den Aminosäuren aus den Halogenfettsäuren durch Erwärmen mit einem erheblichen Überschuß (5—10 Mol.) Guanidin erhalten. Zur Bereitung des *Guanidins*, das nur wenig W. enthalten soll, wurden 10 g reines Carbonat  $[(CH_2N_3)_2 \cdot H_2CO_3]$  in verd.  $H_2SO_4$  gelöst, diese mittels Bariumhydrats entfernt u. das Filtrat bei 12—15 mm Druck bis auf ca. 10 cem eingeeengt; diese Lsg. enthält ber. 6,56 g freies Guanidin. Die  $\alpha$ -Halogenfettsäuren bis zur Bromisocaprinsäure mischen sich leicht und vollkommen mit dieser Lsg., wenn das Verhältnis S. zur Base wie 1:5 Mol. gewählt wird, die Phenylbromessigsäure bei dem Verhältnis 1:10 Mol., bei der Brompalmitinsäure ist noch zur Lsg. Zusatz



von A. nötig. — Da bei der Anwendung des von STRECKER für das Guanidin-derivat der Essigsäure gewählten Namens Glykocyamin die Benennung der Homologen unbequem und auch willkürlich wird, nennt Vf. diese Körper in Anlehnung an MULDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 1267 [1877]) allgemein Guanidosäuren.

*Guanidoessigsäure (Glykocyamin)*,  $C_2H_7O_2N_3 = CH_2(CH_4N_3) \cdot CO_2H$ , B. aus Monochloressigsäure + wss. Guanidinlg. durch 2-stünd. Erwärmen auf  $60^\circ$  oder 12 bis 15-stünd. Erwärmen auf  $37^\circ$ ; l. in W. von  $14,5^\circ$  1 : 218. Pikrat, F.  $201^\circ$  (korr.). —  *$\alpha$ -Guanidopropionsäure (Alanocyamin, Isokreatin, Alakreatin)*,  $C_4H_9O_2N_3 = CH_2 \cdot CH(CH_4N_3) \cdot CO_2H$ , B. aus  $\alpha$ -Brompropionsäure + wss. Guanidinlg. bei  $60^\circ$ ; farblose Prismen aus W., F. des reinen Prod.  $226^\circ$  (korr.) beim raschen Erhitzen aber nicht ganz konstant, da gleichzeitig Zers. und starkes Aufschäumen stattfindet; l. in weniger als 2 Tln. h. W., swl. in A., fast unl. in Ä. und Aceton; ll. in verd. Säuren und Alkalien. Salpetersaures Salz, rhombenähnliche Krystalle, zers. sich gegen  $150^\circ$  (korr.); schwefelsaures Salz, schiefe Prismen, zers. sich gegen  $155\text{--}160^\circ$  (korr.). —  *$\alpha$ -Guanido-n-buttersäure (Oxybutyrocyamin)*,  $C_6H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_4N_3) \cdot CO_2H$ , B. aus  $\alpha$ -Brombuttersäure + wss. Guanidinlg. bei  $60^\circ$ ; feine Nadeln oder rechteckige Prismen aus h. W., bräunt sich beim raschen Erhitzen gegen  $240^\circ$  (korr.) und schm. unter starkem Schäumen gegen  $243\text{--}245^\circ$  (korr.); fast unl. in A. und Ä.; ll. in verd. SS. und Alkalien. Salpetersaures Salz, rechteckige Prismen, zers. sich gegen  $162^\circ$  (korr.) unter starkem Schäumen; schwefelsaures Salz, sechseckige Krystalle, zers. sich gegen  $165\text{--}163^\circ$  (korr.). —  *$\alpha$ -Guanidoisovaleriansäure (Oxyvalerocyamin)*,  $C_6H_9O_2N_3 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(CH_4N_3) \cdot CO_2H$ , B. aus  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure + wss. Guanidinlg. bei  $60^\circ$ ; rechteckige Prismen, aus h. W.; bräunt sich, rasch erhitzt, gegen  $240^\circ$  (korr.), sintert und schm. gegen  $242^\circ$  (korr.); fast unl. in A. und Ä.; ll. in verd. SS. und Alkalien; salpetersaures Salz, schiefe Prismen, zers. sich gegen  $172\text{--}176^\circ$  (korr.); schwefelsaures Salz, sechseckige Krystalle, zers. sich gegen  $178\text{--}180^\circ$  (korr.). —  *$\alpha$ -Guanidoisocaprionsäure ( $\alpha$ -Aminocaprocyamin)*,  $C_{17}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_4N_3) \cdot CO_2H$ , B. aus  $\alpha$ -Bromisocaprionsäure + wss. Guanidinlg. bei  $60^\circ$ ; lange, an den Spitzen abgerundete Nadeln, aus 45 Tln. h. W., sintert beim raschen Erhitzen gegen  $240^\circ$  (korr.), schm. unter starkem Schäumen gegen  $242\text{--}243^\circ$  (korr.); fast unl. in A. und Ä., ll. in verd. SS. und Alkalien; salpetersaures Salz, feine Nadeln, zers. sich gegen  $177\text{--}180^\circ$  (korr.); schwefelsaures Salz, kleine, schiefe Prismen, zers. sich gegen  $182\text{--}185^\circ$  (korr.). —  *$\alpha$ -Guanidopalmitinsäure*,  $C_{17}H_{35}O_2N_3 = C_{14}H_{29} \cdot CH(CH_4N_3) \cdot CO_2H$ , B. aus  $\alpha$ -Brompalmitinsäure + Guanidinlg. + A. im Rohr bei  $100^\circ$ ; kleine, achteckige Krystalle, aus 80 Tln. h. Methylalkohol, sintert, rasch erhitzt, gegen  $170^\circ$  (korr.), schm. unter Schäumen gegen  $173^\circ$  (korr.); swl. in A., fast unl. in W., Ä., Aceton; l. in Alkalien und konz. SS.; die Salze mit den Mineralsäuren zeigen anomale Zus., sie enthalten auf 1 Mol. S. 2 Mol. des Guanidokörpers; ( $C_{17}H_{35}O_2N_3$ ) $_2 \cdot HNO_3$ , feine, seidglänzende Nadeln aus 50 Tln. Methylalkohol, F. unter Zers.  $155\text{--}156^\circ$  (korr.); ( $C_{17}H_{35}O_2N_3$ ) $_2 \cdot HCl$ , achteckige Krystalle aus ca. 50 Tln. Methylalkohol, zers. sich gegen  $132$  bis  $134^\circ$  (korr.). — *Phenylguanidoessigsäure*,  $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_4N_3) \cdot CO_2H$ , B. aus Phenylbromessigsäure + wss. Guanidinlg. bei  $80^\circ$ ; weiße, rundliche, amorphe Körper, aus h. HCl + h. Ammoniak; scheint identisch zu sein mit dem von BERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 992 [1880]) gewonnenen *Glykolylmonophenylguanidin*, es zers. sich wie dieses bei  $260^\circ$ ; ll. in Alkalien und konz. SS. Die Salze mit den Mineralsäuren haben eine ähnliche anomale Zus. wie die der Guanidopalmitinsäure; ( $C_9H_{11}O_2N_3$ ) $_2 \cdot HNO_3$ , rechtwinklige Prismen, aus ca. 60 Tln. h. W., bräunt sich gegen  $215^\circ$ , zers. sich gegen  $220\text{--}226^\circ$  (korr.); ( $C_9H_{11}O_2N_3$ ) $_2 \cdot HCl$ , viereckige Körner, aus ca. 45 Tln. h. W., bräunt sich gegen  $250^\circ$ , schm. unter Zers. gegen  $255\text{--}258^\circ$  (korr.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4385—93. 29/12. [11/12.] 1908. Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.



A. Korczyński, *Über Addition von Chlorwasserstoff an einige organische Basen und Azoverbindungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat analog zu den Ergebnissen, die er bei anormalen Ammoniumsalzen (vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 633; C. 1908. II. 2009) erhielt, konstatiert, daß bei der Addition von HCl an organische Basen, wobei die Absorption im Apparat von LEY und WIEGNER innerhalb weiter Temperaturgrenzen (Zimmertemperatur bis  $-75^{\circ}$ ) studiert wurde, das Maximum der absorbierten HCl-Moleküle von der Stärke der Base nicht abhängt.

— Der Theorie der Nebervalenzen zufolge könnte man die Formel der entstandenen Verb. wie nebenstehend deuten, wobei Chlorwasserstoff polymer vorliegen würde, oder direkt annehmen, daß bei diesen Reaktionsbedingungen der N auch in anderer Wertigkeit auftritt. — *Anilin* liefert bei  $-75^{\circ}$  ein Salz  $R \cdot NH_2 \cdot 3HCl$ ; ebenso das *p-Toluidin*; *Dibrom-p-toluidin* bindet bei  $-75^{\circ}$  2 Mol. HCl; *o-* und *m-Nitranilin* bindet unter diesen Bedingungen 3, *p-Nitranilin* dagegen nur 2HCl.

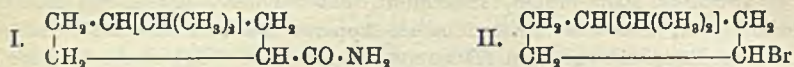
Vf. hat auch Azoverbindungen untersucht und teilt die Resultate, obwohl sie von seinem Standpunkt nicht viel ergeben, mit, weil die Zus. der Prodd. von den auf anderem Wege (vergl. VORLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1644; C. 1904. I. 1602; LOGOTHETIS, Diss. Halle 1904) erhaltenen etwas abweicht, u. weil meistens Farbenveränderung konstatiert wurde. — *Azobenzol* lieferte ein Salz  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 \cdot 2HCl$ ; *p-Oxyazobenzol* das dunkelrubinrote, an der Luft scheinbar ziemlich beständige  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \cdot 2HCl$ ; *Oxyazobenzolmethyläther* das dunkelrotviolette  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot 2HCl$ ; *Aminoazobenzol* das dunkelviolette, vom normalen Salze durch Farbe nicht zu unterscheidende  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot 2HCl$ ; *Dimethylaminoazobenzol* das violette  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 3HCl$ ; doch ist hier die Absorption nicht vollständig, da die Substanz infolge der Reaktionswärme zusammenbackt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4379—81. 29/12. [4/12.] 1908.) BUSCH.

A. Béhal, *Darstellung von Estern der cyclischen Reihe.* Die Halogenderivate der cyclischen Reihe reagieren mit den organischen SS. unter Entw. von Halogenwasserstoff und Bildung eines cyclischen Esters. So entwickeln sich beim Erhitzen von 63 g *Benzylchlorid* mit 100 g Eg. in 1 Stde. 54, in 30 Stdn. ca. 400 Millimol. HCl. Hierbei tritt der H des Säurehydroxyls mit dem Cl des Benzylchlorids unter B. von *Benzylacetat* aus. Eisensalze beschleunigen die Rk. sehr, wirken aber gleichzeitig stark kondensierend, so daß die Rk. zwischen 63 g Benzylchlorid und 500 g Eg. in Ggw. von 0,71 g Eisenacetat zwar in 8 Stdn. bereits abgelaufen ist, das Reaktionsprod. aber nahezu vollständig aus Harz besteht. Wie die Eisensalze wirken auch die Zink- u. Zinnchloride. Beschleuniger sind ferner die Chloride des Sb, Bi, Mn, Cu, Zn, Co, Verzögerer oder indifferent dagegen die Chloride des Mg, Ni, Cd, Hg, Cr, Ca, Ba u. Sr. So ist z. B. die Rk. zwischen 1 Mol. Benzylchlorid und 500 g Eg. in Ggw. von 1 g  $BiCl_3$  in 133, in Ggw. von 2 g  $BiCl_3$  in 81, in Ggw. von 3 g  $BiCl_3$  in 33, in Ggw. von 4 g  $BiCl_3$  in 19 Stdn. beendet. Aus den Verss. mit 1 Mol. Benzylchlorid, 4 g  $BiCl_3$  u. 100, 200 und 300 g Eg. ging hervor, daß die Rk. sich von einer genügenden Verdünnung ab verlangsamt. — Mn u. Co kommen in ihrer Wrkg. dem Fe am nächsten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1478—81. [28/12.\* 1908.]) DÜSTERBEHN.

J. Bouveault und G. Blanc, *Synthesen von Camphenilonderivaten.* Das durch Einw. von Na-Amid auf Camphenilon entstehende Amid besitzt die Konstitution I, was Vf. endgültig durch folgende Verss. beweisen. Man geht aus vom  $\beta$ -Isopropylcyclopentanone, welches man durch Zers. von  $\beta$ -Isopropyladipinsäureanhydrid erhält, und reduziert dasselbe durch Na und A. zum korrespondierenden sekundären A.,



dem  $\beta$ -Isopropylcyclopentanol oder Apocamphenilol (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 233; C. 1908. I. 1271), Kp.<sub>33</sub> 98°; das Semicarbazon des korrespondierenden Brenztraubensäureesters schm. bei 164°. Wird dieses Apocamphenilol mit k., gesättigter



HBr auf 100° erhitzt, so geht es in  $\beta$ -Isopropylbromcyclopentan (II.), farblose Fl., Kp.<sub>18</sub> 82°, schwerer als W., über. Aus diesem Bromderivat erhält man mit Hilfe der GRIGNARD'sche Rk. die  $\beta$ -Isopropylcyclopentancarbonsäure und aus dieser durch Einw. von  $\text{PCl}_5$  und Behandeln des resultierenden Chlorids mit  $\text{NH}_3$  das obige Amid vom F. 167°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1314—15. [14/12.\* 1908.])

DÜSTERBEHN.

Messinaer Öle. Kurz vor dem neulichen Erdbeben veröffentlichte die Handelskammer zu Messina eine Reihe von Abhandlungen ihrer offiziellen Chemiker Berté und Romeo über die Analyse dieser wichtigen Öle; darinnen werden die Eigenschaften reiner Öle folgendermaßen angegeben: Citronenöl. D.<sup>15</sup> 0,856—0,861,  $\alpha_D^{20} = +58^\circ$  bis  $+66^\circ$ ; Beginn des Siedens 175°, fester Rückstand 2—3,5%. Gesamtgehalt an Aldehyden (nach dem Verf. von SOLDANI und BERTÉ) 6,5—7,5%, Citralgehalt (nach ROMEO'S Methode durch Titration mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in Ggw. von  $\text{KHSO}_3$  bestimmt) 4—5,6%. — Süß-Pomeranzenöl. D.<sup>15</sup> 0,847—0,852,  $\alpha_D^{20} = +96^\circ$  bis  $+98^\circ$ ; Beginn des Siedens 176—177°. Die Drehung der zuerst übergehenden 50% soll mindestens um 1° 30' höher sein, als die des ursprünglichen Öles. — Bitter-Pomeranzenöl. D.<sup>15</sup> 0,852—0,856,  $\alpha_D^{20} = +88^\circ$  bis  $+96^\circ$ . Wenn von 20 cem Öl 10 cem abdestilliert werden, so sollen diese wenigstens 3° — bei Dest. unter vermindertem Druck sogar meist 5° — stärker drehen als das Öl selbst. — Mandarinenöl. D.<sup>15</sup> 0,854—0,858,  $\alpha_D = +67^\circ$  bis  $+73^\circ$ ; Beginn des Siedens 176—177°. Die zuerst übergehenden 50% sollen mindestens 3° stärker drehen als das Öl selbst. — Bergamottöl. D.<sup>15</sup> 0,880—0,887,  $\alpha_D = +7^\circ$  bis  $+25^\circ$  (gewöhnlich  $+10^\circ$  bis  $+20^\circ$ ); Gehalt an Estern (ber. als Linalylacetat) 33—44%. Beginn des Siedens 180°, Verdunstungsrückstand 5—6%, Säuregehalt (ber. als Essigsäure) 0,15—0,20%. Beinahe alle unverfälschten Öle lösen sich im gleichen Volumen 80%ig. u. im halben Volumen 90%ig. A. Wird das Öl fraktioniert dest., so soll das Drehungsvermögen der aufeinanderfolgenden Fraktionen allmählich abnehmen. Als minderwertig wird das Öl aus unreifen Bergamottfrüchten (bergamotella) und dest. Bergamottöl bezeichnet, als Verfälschungsmittel werden Oxal- u. Bernsteinsäureester, sowie Methylsalicylat und griechisches Terpentingöl angegeben. (The Chemist and Druggist 74. 81. 16/1.)

HELLE.

E. F. Harrison, Bemerkung über südafrikanisches Eucalyptusöl. Das aus Transvaal stammende Öl hatte D.<sup>15</sup> 0,9227,  $[\alpha]_D = +3^\circ 33'$ , gab keine Phellandrenk. u. enthielt 83,7% Cineol (nach der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Methode bestimmt); es war also von guter Qualität und geeignet zu medizinischem Gebrauche. (Pharmaceutical Journ. [4] 28. 4. 2/1.)

HELLE.

Kurt Bode, Über die Bestandteile und Eigenschaften des ostindischen Sandelholzöls. Vf. bespricht im wesentlichen die seit 1882 ausgeführten Unterss. über Sandelholzöl, durch die wir eine Reihe von Bestandteilen, darunter als die wichtigsten die Santalole, kennen gelernt haben; etwas eingehender werden die Arbeiten SEMMLEBS und seiner Mitarbeiter gewürdigt, welche die Konstitution der Santalole, der Teresantalensäure und des Santens betreffen. Schließlich erörtert Vf. die Eigenschaften, die an normales Sandelholzöl zu stellen sind; er ist der Ansicht, daß

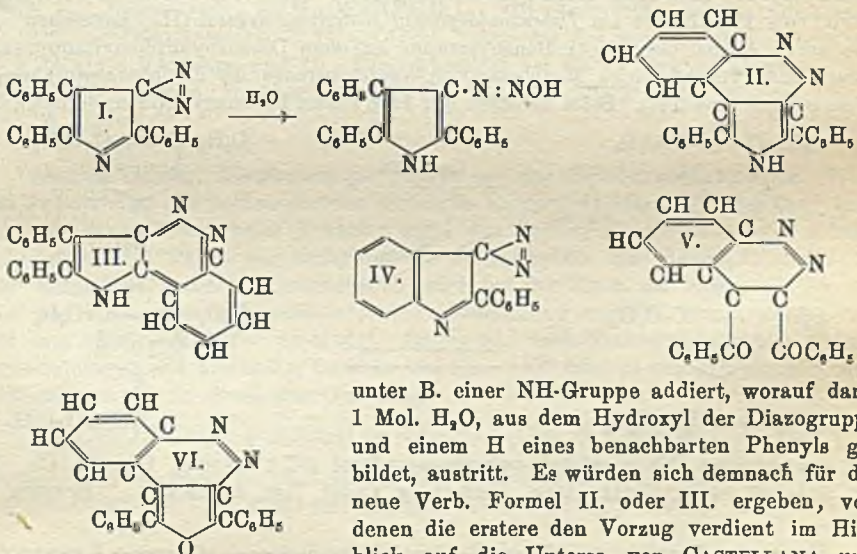


von der Norm abweichende Öle, falls gutes Rohmaterial verwendet wurde, Prodd. nicht normal verlaufener Destst. sind. (Apoth.-Ztg. 24. 17—19. 6/1.) HELLE.

V. Brdlik, *Über die quantitative Kontrolle der Arbeiten über Chlorophyll*. Eine quantitative Kontrolle der Arbeiten zur Isolierung von Reinchlorophyll ermöglicht das Spektrophotometer von KÖNIG-MARTENS. Benzolische Lsgg. von Rohchlorophyll, dargestellt nach KRAUS, wurden in verschiedenen Regionen des Spektrums photometriert u. die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  bei verschiedenen Wellenlängen berechnet, daraus die Kurve des Absorptionsspektrums konstruiert. Die relative Reinheit der Lsgg. ergibt sich nach  $P = \frac{\epsilon}{r}$ , worin  $r$  das Gewicht des Rückstands desselben Volumens der zu vergleichenden Lsgg. ist. Mit dieser Methode kann man die Reinheit kontrollieren. Und es ergibt sich daraus, daß das Schütteln der alkoh. Lsgg. des Chlorophylls mit Bzl., das Eindunsten bei niederer Temp. und Waschen des Rohchlorophylls mit k. W. geeignet sind für die Darst. von reinen Präparaten, daß aber andere Operationen, wie Eindunsten bei höheren Temp. und Wiederauflösen in verschiedenen Lösungsmitteln ungeeignet sind. Vielleicht stehen verschiedene Linien des Spektrums des Chlorophylls in Beziehung zu bestimmten Farbstoffen desselben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 990—93. 23/11.\* 1908.) BLOCH.

Luigi Mascarelli und Giuseppe Benati, *Über Derivate des Diphenyljodoniumhydrats*. Eine neue Klasse von heterocyclischen Substanzen, die Jod in geschlossenem Ring enthalten. (Gaz. chim. ital. 38. II. 619—29. — C. 1908. I. 133.) ROTH-Cöthen.

F. Angelico, *Umwandlungen von Diazopyrrolen*. Diazotriphenylpyrrol (Formel I.) geht beim längeren Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  in eine isomere Verb. über, indem wahrscheinlich zunächst die Diazogruppe entsprechend dem Schema I. 1 Mol.  $H_2O$



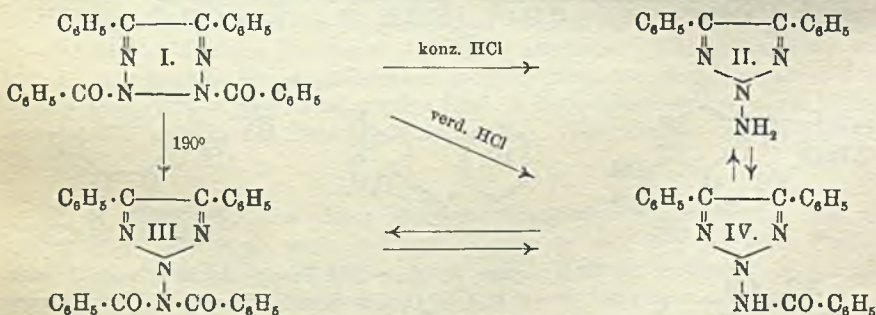
unter B. einer NH-Gruppe addiert, worauf dann 1 Mol.  $H_2O$ , aus dem Hydroxyl der Diazogruppe und einem H eines benachbarten Phenyls gebildet, austritt. Es würden sich demnach für die neue Verb. Formel II. oder III. ergeben, von denen die erstere den Vorzug verdient im Hinblick auf die Unterss. von CASTELLANA und D'ANGELO (Gaz. chim. ital. 36. II. 56; C. 1906. II. 1127) über das Diazotriphenylpyrrol in der Konstitution entsprechende Diazophenylindol (Formel IV.). Die neue Verb. liefert in festem Zustande mit wenig  $HNO_3$ , D. 1,4, oder in essigsaurer Lsg. mit  $HNO_3$  oder  $NaNO_2$ , ein Diketon (Formel V.), das in essigsaurer Lsg.

mit Zinkpulver zu einer furanartigen *Verbindung* (Formel VI.) reduziert wird, die der Pyrrolverb. der Formel II. entspricht.

Experimenteller Teil. Einw. von verd.  $H_2SO_4$  auf Diazotriphenylpyrrol. 10 g der Pyrrolverb. werden in etwa 100 g 25%ig.  $H_2SO_4$  am Rückflußkühler etwa 36 Stdn. erhitzt. Verb.  $C_{22}H_{15}N_3$  (Formel II.), rote Schuppen, liefert mit starken SS. blaue, unl. Salze, l. in alkoh. KOH mit Violettfärbung; W. hydrolysiert die Salze. Liefert beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  auf 100° ein Prod., l. in W., das in saurer Lsg. violett, in alkal. rot sind. Beim 1-stünd. Erhitzen der Verb.  $C_{22}H_{15}N_3$  mit der alkoh. Lsg. von 1 Atom Na und 1 Mol. (etwas Überschuß)  $C_2H_5J$  auf dem Wasserbade wurde der *Äthylester*,  $C_{22}H_{14}N_3(C_2H_5)$ , blaue Nadelchen (aus absol. A.), F. 181°, erhalten. — *Diketon*,  $C_{22}H_{14}O_2N_2$  (V.). B. aus der Verb.  $C_{22}H_{15}N_3$  in Eg. durch wenige Tropfen  $HNO_3$ . Gelbbraune Krystalle (aus A.), F. 163°, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit Blaufärbung. Gibt in wss., alkoh. Lsg. mit alkal. gemachter Hydrazinsulfatlg. das *Azin*,  $C_{22}H_{14}N_4$ , goldgelbe Nadelchen (aus A.), F. 240°, unzers. sublimierend; liefert mit konz.  $H_2SO_4$  ein rotes, mit W. leicht hydrolysierbares Salz. Mit Zinkpulver wird das Diketon in Eg.-Lsg. zur Verb.  $C_{22}H_{14}ON_2$  (Formel VI.), rote Nadelchen (aus Bzl. oder Essigsäure), F. 195°, unzersetzt sublimierbar, sl. in Phenol, reduziert; gibt mit konz.  $H_2SO_4$  oder HCl blaue Salze. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 655—62. 6/12. 1908. Palermo. Pharmaz.-chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen*. XXV. *N-Aminoosotriazole*. Das aus Dibenzoylbenzilosazon entstehende *Dibenzoyldiphenylsotetrazin* (I.) (Journ. f. prakt. Ch. [2] 70. 433; C. 1904. I. 188), F. 179°, spaltet beim Erhitzen mit Säure eine Benzoylgruppe leicht, die zweite erst nach längerem Kochen ab. Das so entstehende vermeintliche *Diphenylsotetrazin* ist in Wirklichkeit *Diphenyl-N-aminoosotriazol* (II). Es liefert mit Benzoylchlorid und Soda nicht das Ausgangsprod. zurück, sondern eine isomere Verb. vom F. 151°, die als *Dibenzoyldiphenyl-N-aminoosotriazol* (III.) anzusehen ist. Die durch Abspaltung einer Benzoylgruppe aus dem Dibenzoyldiphenylsotetrazin entstehende vermeintliche *Monobenzoyldiphenylsotetrazin* ist *Monobenzoyldiphenyl-N-aminoosotriazol* (IV.). Beim Erhitzen auf 190° liefert Dibenzoyldiphenylsotetrazin



(I.) das isomere Dibenzoyldiphenylaminoosotriazol (III). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 544—46. 16/12. [29/11.] 1908. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Hans von Liebig, *Zur Kenntnis des Resorcinbenzeins*. Das von KEHRMANN und DENGLER kürzlich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3441; C. 1908. II. 1778) aus Aminophenolfluoron erhaltene *Resorcinbenzein* (vgl. l. c. Formel IV.) entsteht außerdem aus Benzotrichlorid oder Benzoesäure mit Resorcin, aber nicht aus Benzaldehyd und Resorcin. Dagegen entsteht dieser Körper wiederum aus Benzil u. Resorcin,

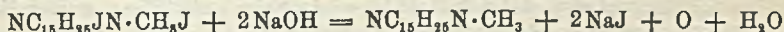


bei welcher Rk. man eigentlich ein Hexaphenyläthanderivat erwarten sollte. Dies stimmt überein, mit der Annahme, daß das Hexaphenyläthan (Triphenylmethyl) unbeständig ist. Vf. stellte folgende Derivate des Resorcinbenzeins dar.

*Anhydrosorcinbenzein*,  $C_{76}H_{52}O_{18} + C_2H_5OH$  (?) (auf diese Formel stimmt der Gewichtsverlust beim Trocknen nicht). Resorcinbenzein wird in h. Ammoniak gelöst und die Lsg. mit sd. verd. Essigsäure gefällt. Der Nd. wird. in alkoh.  $NH_3$  gelöst u. die Lsg. eingedampft. Braunrote, blauschimmernde Blättchen; wl. in den meisten Lösungsmitteln. Die Lsg. in Ammoniak fluoresciert nicht. — *Resorcinbenzein*. Salze:  $C_{76}H_{54}O_{18}Ba_4$ . Aus 5 g Resorcinbenzein beim Kochen mit  $\frac{1}{3}$  l Barytwasser und Einengen der Lsg. Blaurote Blättchen. —  $C_{76}H_{50}O_{18}, 4HCl$ . Durch Lösen von Resorcinbenzein in 5 Tln. starker HCl und 10 Tln. A. Braungelbe Blättchen. — *Verb.*  $C_{76}H_{54}O_{14}, CH_3 \cdot COOH$ . Aus Resorcinbenzein beim Kochen mit 20 Tln. Eg. (1 Stde.). Braunrote, blauglänzende Blättchen. — *Verb.*  $C_{86}H_{30}O_6$ . Aus 10 g Resorcinbenzein bei mehrstündigem Kochen mit 20 g KOH und 150 g A. Dann wird angesäuert, ausgeäthert, der Ätherextrakt mit 2%iger Pottaschelsg. ausgeschüttelt und diese wieder angesäuert und ausgeäthert. Drusen von benzolhaltigen, gelben oder farblosen Krystallen. Das Bzl. entweicht bei  $100^\circ$ . F.  $147^\circ$ ; ll. in A. Aus dem mit Pottaschelsg. ausgeschüttelten Äther (s. oben) resultiert *2,4,2',4'-Tetroxytritan-2,2'-äther*,  $C_{18}H_{14}O_8$ . Benzolhaltige Blättchen oder Prismen. F.  $170-171^\circ$ . Das Bzl. entweicht bei  $100^\circ$ ; ll. in A. — *Verb.*  $C_{32}H_{20}O_4 = C_{19}H_{11}O(OCOCH_3)_3$ . Aus 0,5 g Resorcinbenzein in warmer, alkal. Lsg. beim Schütteln mit 5 g Dimethylsulfat. Farblose Krystalle aus A. F.  $105^\circ$ . — *Diacetylsorcinbenzein*,  $C_{19}H_{13}O(OCO \cdot CH_3)_3$ ,  $C_2H_5OH$ . Mit Anhydrid und konz.  $H_2SO_4$  bei  $100^\circ$ . Farblose Prismen aus A. F.  $147^\circ$ . — *Verb.*  $C_{88}H_{36}O_8(OCO \cdot CH_3)_4$ . Aus 5 g Resorcinbenzein, 10 g Natriumacetat, 15 g Zinkstaub und 100 g Essigsäureanhydrid beim Kochen (1 Stde.). Farblose Nadeln aus Essigester. Kocht man Resorcinbenzein mit Zinkstaub und Eg. oder alkoh.  $NH_3$  oder alkoh. HCl, so entsteht *2,4,2',4'-Tetroxytritan-2,2'-äther* (s. oben). — *Diacetylverb.*,  $C_{19}H_{13}O(OCO \cdot CH_3)_3$ . Mit Anhydrid und Natriumacetat. F.  $184^\circ$ . — *Dimethylverb.*,  $C_{19}H_{13}O(OCO \cdot CH_3)_3$ . Aus 2 g des vorstehenden Äthers mit 15 g 33%iger Kalilauge und 10 g Dimethylsulfat bei  $100^\circ$ . Farblose Blättchen aus A. F.  $126^\circ$ . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 534—43. 16/12. 1908. Gießen. Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

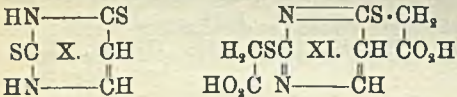
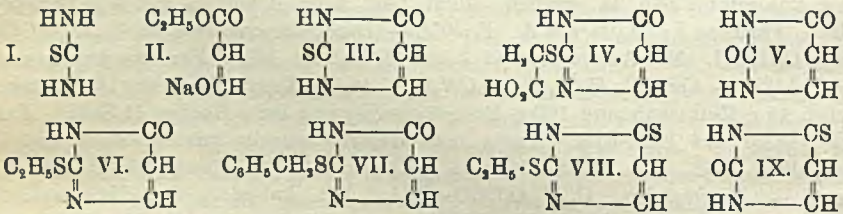
**Amand Valeur**, *Einwirkung der Säuren auf das Dijod- $\alpha$ -methylspartein*. Wird das Jodmethylat des Jodisoparteins (S. 28) in b., verd.  $H_2SO_4$ , HCl oder Essigsäure gel., so krystallisiert beim Erkalten nicht das Sulfat, Chlorhydrat oder Acetat, sondern in allen Fällen das Jodhydrat des Jodmethylats,  $HJ \cdot NC_{15}H_{25}JN \cdot CH_3J$ , F.  $198^\circ$  unter Zers., aus. Wahrscheinlich wird bei der Einw. der verd., sd. SS. ein Teil des Jodisoparteinjodmethylats unter Abspaltung von HJ zers., welche sich mit dem nicht zers. Anteil verbindet. Gegen sd., verd. Natronlauge ist das Jodisoparteinjodmethylat beständig, im Rohr bei  $125-130^\circ$  wird es dagegen unter B. von  $\alpha$ -Methylspartein im Sinne der Gleichung:



zerlegt. Der O dient wahrscheinlich zur Oxydation eines Teiles des  $\alpha$ -Methylsparteins. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1318—19. [14/12.\* 1908.] DÜSTERBEHN.

**Henry L. Wheeler** und **Leonard M. Liddle**, *Untersuchungen über Pyrimidine. Thioderivate des Uracils und Darstellung von Uracil in größeren Mengen*. 40. Abhandlung. (39. vgl. JOHNSON, JONES, S. 193.) *Die Darst. von Uracil, Thymin und Cytosin* nach den synthetischen Methoden (vgl. WHEELER, MERRIAM, JOHNSON, Amer. Chem. Journ. 29. 478. 492; C. 1903. I. 1308) erfolgt leichter u. ist ergiebiger

als die Isolierung dieser Substanzen aus Nucleinsäuren. Sie wäre daher in BEILSTEINs Ergänzungsbänden nicht als Bildungsweise, sondern als beste Darstellungsmethode anzuführen. — Die Vff. beschreiben nun eine verbesserte *Darstellungsmethode für Uracil* (V.), welche darauf beruht, daß *Thioharnstoff* (I.) mit *Natriumformyl-essigester* (II.) eine größere Ausbeute an Pyrimidinverb. ergibt, als Äthylpseudothioharnstoff, da das entstehende 2-Thiouracil (III.) 10 mal weniger l. ist als das 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin u. sich beim Ansäuern fast vollständig abscheidet. Auch die Anwesenheit von Mercaptan wird bei dieser Methode umgangen. 2-Thiouracil ist eine viel stärkere S. als Uracil. Es wird nach den üblichen Methoden nicht leicht, wenn überhaupt entschweifelt; es bildet mit Metalloxyden mehr oder weniger beständige Salze. Die Entschweifung gelang aber quantitativ, wenn es mit einer wss. Lsg. von Chloressigsäure in geringem Überschuß gekocht u. hernach eingedampft wurde. Es bildet sich hierbei intermediär die unbeständige 6-Oxypyrimidin-2-thioglykolsäure (IV.), welche sich beim Kochen mit W. in Uracil u. Thioglykolsäure (oder deren Zersetzungsprodd.) spaltet. Diese Art der *Entschweifung mit Chloressigsäure*, welche die Vff. auch in anderen Fällen prüfen werden, führte wie beim 2-Thiouracil auch beim 6-Thiouracil (IX.) zum Ziel, nämlich zum Uracil, dagegen nicht beim 2,6-Dithiouracil (X.), welches hierbei anscheinend in die beständige Pyrimidin-2,6-dithioglykolsäure (XI.) übergeht. — Die Vff. stellten auch einige Alkylverbb. des 2-Thiouracils her.



#### Experimenteller Teil.

*2-Thiouracil* (III.); man löst Natriumformyl-essigester in einer k. gesättigten, wss. Lsg. von Thioharnstoff, erhitzt nach einer Stunde auf dem Dampfbad und versetzt in der Kälte mit Essigsäure; entsteht auch, wenn 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin bei 170° geschmolzen und zugleich mit trockenem HCl-Gas behandelt wird; farblose Büschel von prismatischen Platten (aus W.), schm. gegen 340° unter Zers.; 100 Tle. W. lösen bei 17° 0,053—0,06 g; ll. in KOH u. NaOH, bildet damit ll., krystallinische, wasserfreie Salze; es kann bequem aus wss. NH<sub>3</sub> umkrystallisiert werden, in welchem es viel leichter l. ist als in W. Das NH<sub>4</sub>-Salz verliert NH<sub>3</sub> beim Trocknen oder beim Kochen mit W. HgO nimmt es aus Lsgg. auf zu einem amorphen, wasserfreien, unl. Salz. — Cu·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>ON<sub>2</sub>S; entsteht mit wss. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. mit oder ohne Alkali; senfgelber, unl. Nd. mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. — Ag-Salz; gelatinöser, weißer Nd. — *6-Oxypyrimidin-2-thioglykolsäureäthylester*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S; aus 5 g 2-Thiouracil, einer Lsg. von 0,9 g Na in 30 ccm A. und 4,8 g Chloressigester auf dem Dampfbad; lange, dünne, durchsichtige Platten (aus W.) mit 1/2 Mol. Krystallwasser; F. 154 bis 155°; ll. in h. W. und h. A., fast unl. in k. W.; gibt bei kurzem Erhitzen mit überschüss. KOH *6-Oxypyrimidin-2-thioglykolsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S (IV.); Büschel von feinen Prismen (aus W.) mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 178°; beim Rühren der Lsg. entsteht die wasserfreie Form in feinen Nadeln; spaltet sich beim Kochen mit W. in Uracil und Thioglykolsäure.

*2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin* (VI.); entsteht aus 2-Thiouracil mit Na-Äthylat



und  $C_8H_5J$  in alkoh. Lsg.; 100 Tle. W. von  $17^\circ$  l. 0,793—0,8 g. Glatter erfolgt die B. von *2-Benzylmercapto-6-oxypyrimidin*,  $C_{11}H_{10}ON_2S$  (VII.), aus 2-Thiouracil u. KOH, gel. in wenig W., mit Benzylchlorid u. A.; lange, dünne, farblose Prismen (aus A.), F. 192—193°; l. in etwa 16 Tln. h., in 50 Tln. k. A.; gibt beim Erwärmen mit HCl Benzylmercaptan und Uracil. —  $Na \cdot C_{11}H_9ON_2S$ ; entsteht mit wss. NaOH; große Platten mit 3 Mol. Krystallwasser; sl. in W., ll. in A. — *2-Äthylmercapto-6-thiopyrimidin*,  $C_8H_8N_2S_2$  (VIII.); aus 2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin und dem  $2\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Menge KSH in alkoh. Lsg.; glänzende, nadelähnliche, hellgelbe Prismen (aus W.), F. 149°; ll. in A., l. in h. W., fast unl. in k. W., gibt mit konz. HCl auf dem Wasserbad *6-Thiouracil*,  $C_4H_4ON_2S$  (IX.), und ein wenig Uracil; kleine, hellgelbe Nadeln (aus h. W.), wird über  $270^\circ$  schwarz und schm. unter Aufschäumen bei  $328^\circ$ ; unl. in starkem A., l. in h. W. — *2,6-Dithiouracil*,  $C_4H_4N_2S_2$  (X.); aus 2,6-Dichlorpyrimidin u. dem Vierfachen der berechneten Menge von wss. KSH auf dem Wasserbad; entsteht auch, wenn 2-Äthylmercapto-6-thiopyrimidin bei  $170^\circ$  geschm. und zugleich mit trockenem HCl-Gas behandelt wird; filzige M. von feinen, gelben Nadeln (aus W.), wird dunkel u. zers. sich über  $230^\circ$ , ohne einen bestimmten F. zu zeigen; gibt in h., wss. Lsg. mit Chloressigsäure *Pyrimidin-2,6-dithioglykolsäure*,  $C_8H_8O_4N_2S_2$  (XI.); weißes Pulver (aus viel h. W.), zers. sich über  $200^\circ$ ; l. in A., wl. in h. W. — *2-Methylmercapto-6-oxypyrimidin*; 100 Tle. W. von  $17^\circ$  lösen 0,6620 g. (Amer. Chem. Journ. 40. 547—58. Dez. 1908. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

BLOCH.

## Physiologische Chemie.

**Werner Magnus**, *Weitere Ergebnisse der Serumiagnostik für die theoretische und angewandte Botanik*. Im Anschluß an frühere, in Gemeinschaft mit Friedenthal ausgeführte Arbeiten (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 602; 25. 337; C. 1907. II. 474. 923) teilt Vf. neuere Untersuchungsergebnisse mit *Mais-* u. *Weizenimmunsera* mit. Vf. glaubt, aus diesen Beziehungen einen wichtigen Hinweis auf eine natürliche Gruppierung der *Gramineen* geben zu können. Des weiteren konnte Vf. feststellen, wenigstens für eine Anzahl Gramineen, daß sie mehr oder minder mit allen übrigen Gramineen Ndd. geben. Mit einer Nichtgraminee gelang es auch nicht bei den höchst immunisierten Tieren, eine Rk. zu erzielen. Mit Hilfe dieser serumdiagnostischen Methode konnte Vf. Verunreinigungen des *Weizenmehls*, z. B. *Kastormehl*, nachweisen, die mkr. nicht mehr aufgefunden werden konnten. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 28a. 532—39. 26/11. [7/8.] 1908.)

BRAHM.

**G. Ampola und F. Scurti**, *Die Zuckerarten in der Tabakpflanze*. Über die Natur der im Tabak vorhandenen Zuckerarten ist trotz verschiedener Unterss. bisher nichts Sicheres bekannt. Vff. haben die Zuckersubstanz aus Blättern u. Blüten von im Garten der R. Scuola superiore di Agricoltura in Portici kultivierten Tabakpflanzen isoliert und auch Tabaksamen darauf untersucht. Bei der Unters. der Tabakblätter konnten Vff. nur die Angaben früherer Forscher bestätigen, d. h. keine krystallinische Substanz gewinnen, dagegen ließ sich der aus den Blüten und dem Samen extrahierte Zucker als *Glucose*, verunreinigt durch höchstens geringe Spuren von Lävulose, durch die Eigenschaften u. die Zus. des *Osazons*,  $C_{15}H_{22}O_4N_4$ , identifizieren. Im Samen ist die *Glucose* wahrscheinlich als leicht zersetzbares *Glucoseallantoin* vorhanden, da ja nach SCURTI u. PERCIABOSCO (Gaz. chim. ital. 36. II. 626; C. 1907. I. 282) Allantoin im Samen sich findet. Die in den Blättern vorhandene *Tabacose* verwandelt sich im Kreisprozeß der Pflanze offen-



bar in gewöhnliche Glucose. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 668—72. 1908. [Nov.] Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

J. Bougault und L. Bourdier, *Über das Wachs der Coniferen. Neue Gruppe von unmittelbaren natürlichen Bestandteilen.* Im Laufe seiner Unterss. über die Glucoside isolierte BOURDIER aus den Blättern von Juniperus Sabina ein weißes, krystallinisches, im Aussehen an gewisse Pflanzenwachse erinnerndes Pulver. Dasselbe Wachs oder analoge Verbb. fanden sich in vielen anderen Coniferen, so in Juniperus communis, Picea excelsa, Pinus silvestris und Thuja occidentalis. Das Verf. zur Darst. dieser Wachse beruht auf deren Löslichkeit in sd., 90%ig. A. und deren Unlöslichkeit in k. A. Die sehr mühsame Reinigung gründet sich ebenfalls auf die verschiedene Löslichkeit der Wachse in sd. und k. Bzl., Ä. u. Aceton; sie wird so lange fortgesetzt, bis das Prod. folgender Probe genügt. Das Wachs wird durch alkoh. Kalilauge verseift, die Reaktionsflüssigkeit neutralisiert und durch  $\text{BaCl}_2$  ausgefällt; der Nd. darf nach dem Trocknen an k. Bzl. u. k. Ä. nichts abgeben, u. die alkoh. Mutterlange keine merkliche Menge organischer Substanz mehr enthalten.

Die so gereinigten Wachse sind immer noch Gemische. So läßt sich dasjenige von Juniperus Sabina, F. 73—78°, durch wiederholte Krystallisation in eine Reihe von Verbb. zerlegen, die in der Hauptsache zwischen 65 und 84° schm., von denen aber höchstens eine (F. 82°) in reiner Form erhalten worden ist. Alle diese Verbb. sind Ester mit einer Säuregruppe und mindestens einer freien Alkoholgruppe; SZ. 25—54, VZ. ca. 230. Die mit Hilfe von alkoh. Kalilauge bereitete h., wss. Lsg. erstarrt beim Erkalten zu einer trüben Gallerte. Sämtliche Verseifungsprodd. sind saurer Natur, keines derselben besitzt ausschließlich Alkoholcharakter. Die meisten, wenn nicht alle Verseifungsprodd. sind einbasische, zweiwertige *Oxysäuren*. Isoliert wurden bis jetzt zwei dieser Oxysäuren, eine Oxypalmitinsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_3$ , F. 95°, *Juniperinsäure* genannt, aus allen bisher untersuchten Wachsen, u. eine Oxylaurinsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$ , F. 84°, *Sabininsäure* genannt, aus dem Wachs von Juniperus Sabina vom F. 82° (s. o.).

Diese Coniferenwachse sind demnach durch Esterifizierung der Oxysäuren untereinander entstanden. Ihre Konstitution dürfte dem Schema:  $\text{R}\cdot\text{CHOH}\cdot(\text{CH}_2)_n\cdot\text{COO}\cdot\text{CHR}'\cdot(\text{CH}_2)_m\cdot\text{COO}\cdot\text{CHR}''\cdot(\text{CH}_2)_p\cdot\text{COOH}$  entsprechen, in dem R, R' u. R'', ebenso n, m und p identisch sein können, und es auch meistens sein werden. — Vff. nennen diese neue Gruppe natürlicher Bestandteile, welche zahlreiche Analogien mit den Peptiden von E. FISCHER zeigt, *Estolide*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1311—14. [14/12.\* 1908.]) DÜSTERBEHN.

C. Gerber, *Wirkung der Labfermente bei verschiedenen Temperaturen.* Früheren Unterss. des Vfs. zufolge sind die Abweichungen vom SEGELCKE-STORCHSchen Gesetz bei den langsamen Koagulationen in den meisten Fällen auf einen zu geringen Gehalt der Milch an Mineralstoffen zurückzuführen, und genügt es, diesen Gehalt durch Zusatz eines neutralen Alkali- oder Erdalkalisalzes entsprechend zu erhöhen, um das Gesetz der umgekehrten Proportionalität wieder zur Geltung zu bringen. Die neutralen Salze können hierbei auch durch SS. ersetzt werden. — Bei den raschen Koagulationen liegen die Verhältnisse wie folgt: Geht man von gleichen Koagulationszeiten aus, so ist die Abweichung vom SEGELCKE-STORCHSchen Gesetz bei 2-, 4- . . . mal größeren Dosen um so stärker, je niedriger die Temp. ist. Für eine und dieselbe Temp. ist die Abweichung um so stärker, je größer die Labmenge ist. Für ein und dieselbe Labmenge ist die Abweichung um so größer, je reicher das Lab an Mineralstoffen ist. Die SS. und Erdalkalisalze rufen, wenn sie der Milch zugesetzt werden, eine um so stärkere Beschleunigung der



Koagulation hervor, je größer die vorhandene Labmenge ist. Die Alkalisalze korrigieren die Abweichungen vom SEGELCKE-STORCHSchen Gesetz nur dann, wenn sie in einer die Koagulation beschleunigenden oder dieselbe verzögernden Menge angewandt werden. — Die Erklärung von DUCLAUX für die durch sehr große Labmengen hervorgerufenen Abweichungen vom SEGELCKE-STORCHSchen Gesetz ist unannehmbar; logischer ist es, die in keinem Lab fehlenden Albumine und Globuline für diese Abweichungen verantwortlich zu machen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1320—22. [14/12.\* 1908]; 148. 124. [11/1.\* 1909.]) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Kinzel, *Lichtkeimung. Einige bestätigende und ergänzende Bemerkungen zu den vorläufigen Mitteilungen von 1907 und 1908.* Im Anschluß an frühere Mitteilungen (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 269—76; 26 a. 105—15; C. 1907 II. 926; 1908. I. 1714) gibt Vf. ausführliche Angaben seiner mit lichtempfindlichen Samen ausgeführten Verss. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26 a. 631—45. 26/11. [12/8.] 1908.) BRAHM.

S. Kostytschew, *Über die Anteilnahme der Zymase am Atmungsprozesse der Samenpflanzen.* Die Annahme, daß die Alkoholgärung der Samenpflanzen von der Sauerstoffatmung unabhängig sei, ist unrichtig, da auch tüchtige Gärungserreger (Erbsensamen) bei tadelloser Lüftung keinen Alkohol erzeugen. Allerdings ist, um diesen Effekt zu erzielen, erforderlich, daß die Samen geschält werden, da die Samenhülle nur ungenügenden Luftzutritt gestattet. Geschälte Erbsensamen verbrauchen sogar allmählich bei Luftzutritt den bei Luftmangel gebildeten Alkohol, von den Keimen abgetrennte Samenlappen etwas langsamer als die abgeschälten Samen; indessen scheint der Alkoholverbrauch keine Steigerung der Atmungsenergie zur Folge zu haben. In Weizenkeimen und Weizensamen findet ein *Alkoholkonsum* selbst bei energischster Lüftung nicht statt, auch wird ihre Atmungsenergie durch Anwesenheit von Alkohol nicht gesteigert, wohl aber sehr erheblich durch die Ggw. von Glucose. Daraus wird gefolgert, daß der Alkohol kein Zwischenprod. der Oxydation der Glucose im Atmungsprozeß ist, da er als Zwischenprod. energischer als das Ausgangsmaterial verarbeitet werden sollte. Das Auftreten geringer Alkoholmengen in manchen Samenpflanzen bei Luftzutritt ist in der Weise zu deuten, daß ein Bruchteil der durch die Zymase gespaltenen Zuckermoleküle nicht momentan durch oxydierende Faktoren angegriffen und infolgedessen zu Alkohol und CO<sub>2</sub> verarbeitet wird.

Einweichen von Weizenkeimen in Peptonlsg. statt in W. hat keine Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Produktion zur Folge. In durch Zymin teilweise vergorene Glucoselsgg. eingelegte Keime weisen eine bedeutend größere Atmungsenergie auf, als wenn sie in W. oder gewöhnliche Glucoselsgg. eingeweicht werden. Die Erhöhung ist weder etwa gebildeter Milchsäure, noch anorganischen oder organischen Phosphaten zuzuschreiben; auch 2%ig. Lsgg. von milchsaurem Ammonium sind ohne Einw. Es dürften also wohl andere, bis jetzt nicht nachgewiesene Zwischenprodd. der alkoh. Gärung die Zwischenphasen der Atmung darstellen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26 a. 565—73. 26/11. [5/10.] 1908; Biochem. Ztschr. 15. 164—95. 24/12. [24/11.] 1908. Petersburg. Pflanzenphysiol. Lab. d. Univ.) MEISENHEIMER.

W. Lubimenko, *Einfluß des Lichtes auf die Entwicklung der Früchte und Samen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 435; C. 1908. II. 1109.) Wie Vf. gefunden hat, ist das Licht nur zu Beginn der Fruchtbildung für die Entw. der Früchte und Samen absolut notwendig. Sobald die Frucht diese ziemlich kurze Spanne Zeit in einer gewissen Belichtung zurückgelegt hat, kann sie sich auch in der Dunkelheit entwickeln. Die B. von Trockensubstanz bei den Früchten nimmt 31\*.



in der Dunkelheit stark ab. Andererseits besteht für die B. der Trockensubstanz ein Belichtungsoptimum, welches dem mehr oder weniger abgeschwächten Tageslicht entspricht. Die Säurebildung wird durch eine Verminderung der Belichtung in der Regel herabgesetzt, die B. von reduzierenden Substanzen dagegen erhöht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1926—28. [14/12.\* 1908.]) DÜSTERBEHN.

Filippo Bottazzi und Noè Scalinci, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Linse*. III. *Wasseraufnahme der Linse in flüssigem Wasser und in Wasserdampf*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 153. 305; C. 1908. II. 1371 und 1909. I. 389.) Hunde- oder Kaninchenlinsen werden unter verschiedenen Bedingungen Wasserdampf, W. oder Lsgg. ausgesetzt u. ihre Gewichtszunahme verfolgt. Legt man die Linsen in W. oder Lsg., so verlieren sie etwas l. Fakoprotein, da der Druck im Inneren der Linse durch die Wasseraufnahme so groß wird, daß etwas vom Inhalt durch die Kapsel tritt. Die Wasseraufnahme ist anfangs groß, nimmt dann ab und ist nach 27 Stdn. noch nicht beendet. Die Aufnahme hängt von dem Verhältnis der Größe der Linse zur Oberfläche, von der Konzentration der Lsgg. in der Linse u. von der Elastizität der Kapsel ab. Von der Kapsel befreite Linsen nehmen weniger an Gewicht zu, weil sie mehr l. Eiweiß verlieren; die Verhältnisse sind hier also nicht eindeutig. — Während man annehmen sollte, daß eine Linse in Wasserdampf an Gewicht zunehmen sollte, tritt stets das Gegenteil ein, obwohl der Wasserdampf seine Maximaltension hatte (38°). Ähnliches ist mit Gelatine beobachtet worden (v. SCHRÖDER, Ztschr. f. physik. Ch. 45. 74; C. 1903. II. 795). Der Prozeß der Wasserabgabe scheint anders zu verlaufen wie der der Wasseraufnahme.

IV. *Wasserabgabe der Linse in trockener Luft und Wiederaufnahme in Wasser und in Wasserdampf*. Die Vf. arbeiten bei 27°. In 4 Stdn. verlieren die Linsen, ohne trüb zu werden, 30—40% H<sub>2</sub>O. Das Trübwerden tritt erst nach längerer Zeit ein. Die Wiederaufnahme des W. geht namentlich im Wasserdampf äußerst langsam vor sich, nur in den ersten Stunden, die die Linse im W. liegt, werden größere Mengen aufgenommen, ohne daß die ursprünglichen Gewichte wieder erreicht werden. Auch bei anorganischen Hydrogelen und bei Gelatine hat man beobachtet, daß die Wasserabgabe und die Wasseraufnahme ganz verschieden verlaufen. Auch wenn die Wasserentziehung nicht durch Austrocknen in Luft, sondern durch Einlegen in eine konz. NaCl-Lsg. erfolgt, verlaufen Abgabe und Aufnahme verschieden. Die Abgabe verläuft weit langsamer. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 445—54. 8/11.\* 566—71. 22/11.\* 1908. Neapel. Lab. f. exp. Physiol. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Hugo Kühl, *Die Fäulnis*. Auf Grund eigener Verss. gibt Vf. eine Übersicht der Fäulniserscheinungen im Tier- und Pflanzenreich. (Apoth.-Ztg. 23. 934—36. 23/12. 1908.) BRAHM.

E. A. Bogdanow, *Über die Abhängigkeit des Wachstums der Fliegenlarven von Bakterien und Fermenten und über Variabilität und Vererbung bei den Fleischfliegen*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (Journ. f. Landw. 56. 53—87; C. 1908. I. 1306) teilt Vf. neuere Beobachtungen mit, die sich besonders auf eine Methode der Fliegenzüchtung, auf die Frage der Sterilisation der Fliegeneier, beziehen. Über die Entwicklungsfähigkeit der Calliphoralarven finden sich Angaben, wobei festgestellt werden konnte, daß für die normale Entw. der Larven eine gelatineverflüssigende Bakterienart nötig ist. Die Verss. zeigten des weiteren, daß die Bakterien für die Larven hauptsächlich Fermentträger sind. Die Trypsinbeigabe stellte für die Larvenentw. einen sehr günstigen, oft entscheidenden Faktor dar. Auch



über die Variationsfähigkeit der Fliegen finden sich Angaben. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1908. Suppl. 173—200. 24/12. 1908. Moskau. Landw. Inst.) BRAHM.

A. Noll, *Über Fettsynthese im Darmepithel des Frosches bei der Fettresorption.* Auf Grund seiner Unterss. über die Zus. der Fetttropfen des Darmepithels beim Frosch konnte Vf. nachweisen, daß die flüssigen Fette, *Triolein* und Olivenöl, die *Ölsäure* und die Seifenlg. viel besser als die feste Palmitinsäure und Stearinsäure durch die Epithelzellen resorbiert werden. Tripalmitin u. Tristearin wurden nicht aufgenommen. Für den Frosch konnte der Nachweis erbracht werden, daß das Darmepithel die verführten freien Fettsäuren nur in gebundener Form in dem Plasma abscheidet, so daß in den Zellen eine Synthese stattfindet. Die Fette unterscheiden sich, je nachdem eine S. oder deren Triglycerin in den Darm gegeben wird. Nach der Einführung von Triolein ist es ein Fett, welches die gleiche Löslichkeit wie das Triolein hat. Das nach Einführung der Ölsäure aber erscheinende Fett ist, abgesehen von einem verschwindend kleinen Anteil, viel leichter löslich. Hierdurch ergibt sich, daß das Glycerin von den Zellen mit zur Synthese verwendet wird, wenn im Darm Glycerin zugleich mit der Fettsäure vorhanden ist. Ist es nicht im Darm, dann gibt die Zelle ihrerseits kein Glycerin zur Synthese her, sondern liefert eine andere Komponente zur Bindung der Fettsäure. Die Intensität der Fettablagerung ist unabhängig von der Anwesenheit des Glycerins. Aus dem Befund, daß die meisten Zellen kein Glycerin zur Verfügung hatten, ist noch nicht der Schluß zu ziehen, daß das Glycerin zu allen Zeiten den Fröschen ganz u. gar fehlt. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß das Glycerin der Zelle während der Resorption ganz oder zum Teil von außen geliefert wird. Auch bei einem Meer-schweinchen konnte Vf. nach Verführung von Ölsäure nachweisen, daß in der Schleimhaut einer Dünndarmschlinge keine freie Ölsäure vorhanden war. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1908. Suppl. 145—60. 24/12. 1908. Jena. Physiol. Inst.) BRAHM.

Klett, *Zur Beeinflussung der phototropen Epithelreaktion in der Froschetina durch Adrenalin.* Durch eingehende Unterss. konnte Vf. nachweisen, daß *Adrenalin* auf die Pigmentkörnchen in den Pigmentepithelien der Retina bei lokaler Applikation eine zusammenballende Wrkg. ausübt. Dieser kontrahierende Einfluß vermag sogar die durch den Lichtreiz hervorgerufene Vorwanderung des *Pigments* bis zu einem gewissen Grade zu hemmen, und da, wo sie bereits erfolgt ist, eine nachträgliche Ballung und Zusammenziehung des Pigments in wechselnder Stärke herbeizuführen. Nach Einführung des Adrenalins in die Blutbahn tritt diese Erscheinung nicht ein, weil wahrscheinlich die Konzentration zu gering ist, in der es auf das Retinapigmentepithel wirken kann. Durch Zusatz einer 1/100 Adrenalinlösung zu einem Nickhautpräparat in physiologischer NaCl-Lsg. läßt sich in 90% eine deutliche Kontraktion der Schleimdrüsen hervorrufen, wie sie durch einen elektrischen Induktionsschlag auszulösen ist. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1908. Suppl. 213—18. 24/12. 1908. Berlin. Univ. Physiolog. Inst.) BRAHM.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

G. Gimel, *Einfluß einiger Mineralsalze, besonders des Zinnchlorürs auf die Gärung.* Unter dem Einfluß von sehr geringen Mengen  $\text{SnCl}_2$  wird Hefe zur schnelleren Gärtätigkeit angeregt. Die in Ggw. von  $\text{SnCl}_2$  gezüchteten Kulturen behalten diese Eigenschaft. Auch scheint die reduzierende Eigenschaft des Salzes auf Entw. und

Leben der Hefe günstig zu wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1324—26. [14/12.\* 1908.]) LÖB.

P. Boysen Jensen, *Die Zersetzung des Zuckers während des Respirationsprozesses. Dioxyaceton ist Zwischenprod. der alkoh. Gärung*; es läßt sich in kleiner Menge als Oxim und nach beendeter Gärung als Methylphenylosazon isolieren. Durch Oxydation von Glycerin mit  $H_2O_2$  und  $FeSO_4$  dargestelltes Dioxyaceton ist zu A. und  $CO_2$  vergärbar. Durch Oxydasen wird es unter Entw. von  $CO_2$  zers., bildet also bei der normalen Atmung den Angriffspunkt für den Sauerstoff. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 666—67. 19/12. [5/11.] 1908. Kopenhagen. Pflanzenphysiol. Lab. d. Univ.) MEISENHEIMER.

Alexander Kossowicz, *Bakteriologische Untersuchungen über das Weichwerden eingesäuerter Gurken*. Durch eingehende Unterss. konnte Vf. nachweisen, daß Gurken, die unter Zusatz von *Bacterium coli* u. *Bacterium vulgare* gesäuert waren, eine feste, harte Konsistenz aufwiesen, während die unter Zusatz von *Bacillus mesentericus vulgatus* und *Bacillus sinapivagus* gesäuerten Gurken ausgesprochen weich wurden. *Bacillus atrosepticus* bewirkte eine schwächere Erweichung. Um das Weichwerden der Gurken zu verhindern, empfiehlt Vf., die Fässer mit Knoblauch auszuschmieren, unter Zusatz von trockenem Dillkraut, Knoblauch, Estragon, Krenstücken (Meerrettig), wenig Weichsel-, Wein- u. Eichenlaub mit Gurken dicht zu füllen, mit 6%igem Salzwasser zu versehen und fest verschlossen, unmittelbar nach dem Einlegen in der Kälte (im Keller) aufzubewahren. Eine Tabelle über den Säuregehalt ist der Arbeit beigegeben. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 894—900. Dez. 1908. Wien. Lab. d. K. K. Landw. bakteriolog. und Pflanzenschutzstation.) BRAHM.

Hans Pringsheim, *Zur Regeneration des Stickstoffbindungsvermögens von Clostridien*. Vf. wahrt sich unter Bezugnahme auf die Arbeiten BREDEMANN'S (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26. 362; C. 1908. II. 895) seine Prioritätsrechte. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 547—49. 26/11. [18/9.] 1908.) BRAHM.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Juckenack, *Beitrag zum Kapitel: „Alkoholvergiftung“*. In den inneren Teilen eines an Alkoholvergiftung verstorbenen Mannes waren enthalten Gewichtsprozente Alkohol in: Blut 0,53; Herz, Lungen, Netz und Milz 0,44; Magen und Speiseröhre samt Inhalt 0,72; Nieren 0,37; Harn 0,65; Leber u. Gallenblase 0,24; Gehirn 0,42. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 16. 732—33. 15/12. [29/10.] 1908. Berlin.) RÜHLE.

T. Katayama, *Über die Zusammensetzung der Kuhmilch verschiedener Rassen, mit besonderer Berücksichtigung ihres Kalk- und Phosphorsäuregehaltes*. Um zu ermitteln, ob die Milch hochgezüchteter Rassen entsprechend dem von v. SOXHLET betonten Kalkbedürfnis der mit solcher Milch ernährten Kälber eine spezifische Kalkarmut zeigt, untersuchte Vf. Milchproben von zehn bekannten Kulturassen u. von Urrassen aus Rumänien, Ceylon, Korea u. Afrika, sowie von einer Büffelkuh. Er ergaben sich weder bezüglich der prozentischen Schwankungen, noch der Mittelwerte von Fett, N, Asche,  $CaO$ ,  $P_2O_5$  wesentliche Unterschiede (nur der Fettgehalt der Milch aus Korea war ungewöhnlich niedrig), jedoch erwies sich die Trockensubstanz u. die Asche bei der Milch der Urrassen im allgemeinen als etwas reicher



an CaO und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Hinsichtlich des Verhältnisses von CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist die Milch der hochgezüchteten Tiere keineswegs durch eine spezifische CaO-Armut gekennzeichnet. Das Verhältnis von CaO:N dagegen läßt ein Übergewicht des Stickstoffes bei den Kulturrasen erkennen. (Landw. Vers.-Stat. 69. 342—58. 16/12. 1908. Breslau. Agrik.-chem. Inst. d. Univ.)

MACH.

**Rich. Kržízan, Über Johannisbeerkernöl.** Der Ölgehalt betrug, auf lufttrockene Kerne berechnet, 16, bzw. 18,5%. I. Öl der Kerne aus italienischen Johannisbeeren. Das mit PAe. extrahierte gelbe Öl von Leinölgeruch zeigte die in der Tabelle angegebenen Konstanten. Auf Glasplatten in dünner Schicht ausgestrichen, trocknete es in 3—4 Tagen zu einem elastischen Häutchen ein. Die Probe nach LIVACHE, mit genau 1 g molekularem Bleipulver durchgeführt, ergab nach 7 Tagen eine O-Aufnahme von 9,24%. Bei Abscheidung des Unverseifbaren wurden 1,58% Rohphytosterin, bzw. 1% reines Phytosterin, F. 133° (unkorr.), erhalten. Das Öl enthielt, im Gegensatz zu dem Öl aus böhmischen Kernen, 0,14% S nach der LIEBIGSchen Methode; die gefundene REICHERT-MEISSLSche Zahl 1,1 ist nur eine scheinbare und auf die Titrierung des überdestillierenden H<sub>2</sub>S mit der  $\frac{1}{10}$ -n. Lange zurückzuführen. Zur Gewinnung der fl. Fettsäuren empfiehlt Vf. die Methode von WAGNER u. CLEMENT (Ztschr. f. Unters. Nabrgs.- u. Genußmittel 16. 149; C. 1908. II. 970), bei der das Abhalten des Luftsauerstoffs jedenfalls die Hauptsache ist. Das Abfiltrieren der in Ä. unl. Bleiseifen nimmt Vf. im Filterrohr über fest gestampfter Papierwolle vor, die man zweckmäßig erst mit h. W. einstampft, um dann das Filter mit A. und 2—3-mal mit Ä. zu waschen; ein Absaugen der Bleiseifen mit der Pumpe ist nicht ratsam. Nach dieser Methode schied Vf. rund 5% feste Fettsäuren (*Stearin-* u. *Palmitinsäure*) ab. Die behufs Ermittlung der ungesättigten Fettsäuren vorgenommene Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in alkal. Lag.

| Ital. Johannisbeerkerne:   | Öl:    | Fettsäuren |          | Böhm. Johannisbeerkerne:   | Öl:    | fl. Fettsäuren: |
|----------------------------|--------|------------|----------|----------------------------|--------|-----------------|
|                            |        | unl.:      | flüssig: |                            |        |                 |
| D. <sup>15</sup> . . . . . | 0,9265 | 0,9117     | —        | D. <sup>15</sup> . . . . . | 0,9303 | —               |
| Verseifungszahl .          | 189,9  | 196,3      | 199,9    | Verseifungszahl .          | 186,9  | 200,6           |
| Jodzahl . . . . .          | 172,3  | 178,7      | 187,8    | Jodzahl . . . . .          | 175,9  | 193,0           |
| Säurezahl . . . . .        | 40,6   | —          | —        | Säurezahl . . . . .        | -2,9   | —               |
| Acetylzahl . . . . .       | —      | 13,2       | —        |                            |        |                 |

ergab die Ggw. von vornehmlich *Linolsäure*, von *Ölsäure*, *Linolensäure* u. vielleicht auch *Isolinolensäure*. Die durch Oxydation der Linolsäure erhaltene *Tetraoxy-stearinsäure*, Säurezahl 161,8, Theorie 161,2, zeigte, ähnlich wie Vf. schon früher (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 8; C. 1908. I. 755) beobachtet, F. 157—158° statt 173—174°. — II. Öl der Kerne aus böhmischen Johannisbeeren. Das nach Farbe, Geruch u. Trockenfähigkeit mit dem eben beschriebenen Öl identische Öl zeigte sich schwefelfrei, wies die in der Tabelle angegebenen Konstanten auf, wird bei langem Stehen selbst in verschlossenen Gefäßen lichtgelb u. stark ranzig. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 16. 1—3. Januar 1909. [11/11. 1908.] Prag. K. K. Allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.)

ROTH-Cöthen.

**Wilh. Theopold, Anakardien als Nuß- oder Mandelersatz.** Vf. macht darauf aufmerksam, daß neuerdings Anakardiensamen als Mandel- oder Nußersatz dienen. Die chemische Unters. zweier Muster ergab folgende Werte: Trockenverlust 3,8%, fettes Öl (PAe.-Extrakt) 47,15%, Ä.-Extrakt 0,4%, A.-Extrakt 7,2%, reduzierende Substanzen 8,1%, N-Substanzen 9,7%, Stärke 8,9%. Als Konstanten des Fettes wurden ermittelt: Jodzahl I. 77,0, II. 83,6; VZ. 182, 187; Refraktion bei 25° 58,8,

58,1. Von Mandeln und Walnüssen unterscheiden sie sich durch die Jodzahlen des Fettes und durch das Vorhandensein von Stärke. Die Samen finden vor allem in der *Schokoladenfabrikation* Anwendung, wo auch Erdnüsse verwendet werden. Zur Erkennung der Anakardien wird man immer außer den Konstanten des Fettes das Mikroskop heranziehen müssen. (Pharm. Zentralhalle 49. 1057—58. 24/12. 1908. Magdeburg. Städt. Nahrungsm. Unters.-Amt.)

HEIDUSCHKA.

K. Fischer und K. Alpers, *Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung von Beerenfrüchten, insbesondere bezüglich der Alkalität der Aschen*. Bei der Unters. von 14 Proben verschiedener Beeren wurde gefunden, daß in 9 Fällen die Alkalität der Asche des wasserl. Anteils größer war als die der Gesamtasche, sowohl bei Benutzung des alten als auch des FARNSTEINERSchen Verf. Die daraufhin ausgeführten Aschenanalysen führten zu der Annahme, daß der Grund der Erscheinung in dem Vorherrschen organisch gebundenen Phosphors in den Kernen zu suchen ist (organische S-Verbb. kommen weniger in Betracht); beim Veraschen der ganzen Früchte wird ein Teil der Oxyde oder Carbonate der Asche des l. Anteils durch die aus dem organisch gebundenen P u. S entstehende Phosphorsäure u. Schwefelsäure gebunden u. somit erreicht, daß die Alkalität der Gesamtasche häufig nicht größer, sondern zuweilen geringer ist als die Alkalität der Asche des l. Anteils. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 738—41. 15/12. 1908. Bentheim. Chem. Lab. d. Auslandsfleischbeschaustelle.)

RÜHLE.

A. Juckenack, *I. Ein neues Fruchtsaftkonservierungsmittel*. Ein als frei von Benzoesäure, Salicylsäure, Borsäure, HF, Formalin, Ameisensäure und SO<sub>2</sub> ausgegebenes Konservierungsmittel bestand aus Benzoesäure (zu etwa 45%) u. Kalium-Natriumtartrat. — *II. Räucherpulver „Vapor“*. Das zur Konservierung von *Wurst- und Fleischwaren* angebotene Mittel enthielt 92% Schwefel; der Rest bestand aus Mn-haltigem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Bestandteilen einer getrockneten Beere, wahrscheinlich von Wacholderbeeren. Das Schwefeln von Fleischwaren verstößt selbstverständlich auch gegen die Bestst. des zum Gesetz vom 3/6. 1900 erlassenen Bundesratsbeschlusses. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 730—32. 15/12. [29/10.] 1908. Berlin.)

RÜHLE.

A. Juckenack, *Beiträge zur Fruchtsaftstatistik für 1907 und 1908*. Angabe der Analysen von 18 Himbeer-, 4 Kirsch-, 5 Erdbeer- und 4 Johannisbeersäften aus 1907. Von 15 Himbeer-, 5 Kirsch- und 5 Erdbeersäften aus 1908 wird der Gehalt an Asche u. ihrer Alkalität angegeben. Sämtliche Säfte sind selbst aus in Berlin aus dem Handel entnommenen Früchten hergestellt. Der Mineralstoffgehalt der Himbeersäfte aus 1907 schwankt zwischen 0,4008 und 0,6388 g in 100 g Saft, seine Alkalität (cem n. Säure) zwischen 4,26 und 6,60; die entsprechenden Werte für die Himbeersäfte aus 1908 sind 0,390 u. 0,645, sowie 4,26 u. 7,46. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 742—43. 15/12. 1908. Berlin. Staatl. Anst. zur Unters. von Nahrungs- u. Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen f. d. Landespolizeibezirk.)

RÜHLE.

A. Behre, Fr. Große und G. Schmidt, *Beitrag zur Fruchtsaftstatistik des Jahrgangs 1908*. Vff. haben, wie im Vorjahr (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 131; C. 1908. I. 1079), selbst dargestellte Himbeer- (20), Heidelbeer- (10) und Preiselbeersäfte (6) aus dem Jahre 1908 untersucht. Die Himbeer- u. Heidelbeersäfte zeigen in den 3 Jahren 1906—1908 keine großen Schwankungen. Die Preiselbeersäfte besitzen einen wesentlich geringeren Aschengehalt und bedeutend höhere Aschenalkalitäten als im Vorjahr. Die Preiselbeersäfte des Jahres 1907



enthielten zwischen 0,045 und 0,112 g Benzoesäure in 100 ccm. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 734—37. 15/12. 1908. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

F. Härtel, P. Hase und W. Mueller, *Beiträge zur Fruchtsaftstatistik*. Unterss. an 4 Sorten *Aprikosen* (zum Teil als Mark bezogen), 10 Sorten *Himbeeren* und 4 selbsthergestellten *Himbeersäften*, sämtlich aus 1907, und 4 Sorten *Himbeeren* aus 1908. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 744—45. 15/12. 1908. Leipzig. Kgl. Unters.-Anst. beim Hygien. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

A. Gronover, *Beitrag zur Fruchtsaftstatistik*. Analysen von je 2 *Himbeersäften* aus 1907 und 1908. Die Säfte wurden von einer Fruchtsaftpresserei geliefert. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 745. 15/12. 1908. Mülhausen i. E. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

### Pharmazentische Chemie.

O. Tunmann, *Die Bedeutung der Mikrochemie für die Drogenwissenschaft*. Vf. hebt folgendes besonders hervor: Die Mikrochemie klärt uns 1. über mannigfache physiologische Fragen der Arzneipflanzen auf, zeigt uns 2. den Sitz der von den Chemikern isolierten Bestandteile an und gibt uns, in vielen Fällen wenigstens, 3. die beste Handhabe zu einer einfachen Prüfung auf Identität und Reinheit der Drogen. Diese Punkte sucht Vf. an der Hand einiger Beispiele zu erläutern. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 813—18. 19/12. 1908.) HEIDUSCHKA.

O. Tunmann, *Über Zwillingköpfchen von Spilanthes oleracea Jacquin und über die wirksamen Bestandteile dieser Pflanze*. Auf Grund seiner Unterss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Der wirksame Bestandteil ist nur im Sekret der schizogenen Gänge enthalten. Da nun die Blüten am reichlichsten Sekretbehälter besitzen und die größten Mengen Sekret, d. h. die größten Mengen wirksamer Substanzen, führen, da andererseits die Pflanze zur B. von Zwillingköpfchen neigt, so ließe sich der Gehalt der Droge bedeutend steigern, indem man, vielleicht durch passende Aussaat, eine Vergrößerung der Blütenstände oder die überwiegende B. von Zwillingköpfchen anstrebt. (Apoth.-Ztg. 23. 947—49. 30/12. 1908. Bern.) HEIDUSCHKA.

L. Bernegau, *Studien über die Colanuß*. Vf. beschreibt die verschiedenen im Handel vorkommenden Colanüsse, ferner berichtet er über den Anbau, über die Verwendung, Aufbereitung, Sterilisation u. über den Versand dieser Nüsse. Folgendes sei daraus besonders angeführt: Der Gehalt der Colapasten an reinem Kaffein betrug ca. 1,5%. — *Colafluidextrakt* aus frischen Colanüssen färbt sich, mit W. verd., auf Zusatz von FeCl<sub>3</sub> grün, bei Fluidextrakt aus trockenen Nüssen trat Mißfarbe auf. Zum Schluß gibt Vf. nähere Angaben über die Herst. von *Colarot Bernegau* aus Kameruner Cola acuminata-Nüssen (D.R.P. 137060). Colarot spaltet sich mit W. in Phloroglucin und Colafarbstoff, es ist demnach ein Glucosid aus der Gruppe der Phloroglucide. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 468—91. [5/11.\*] 1908. Berlin.) HEIDUSCHKA.

F. Utz, *Mandelmasse und Mandelmilchpastillen*. Vf. untersuchte verschiedene Mandelmassen des Handels. Die Ergebnisse der Unterss. weichen nicht wesentlich von denen ab, wie sie von HÄRTEL u. HASE (Pharm. Zentralhalle 48. 1029; C. 1908. I. 414) gefunden worden waren. Die Unters. der Mandelmasse aus der Fabrik von

Dr. ANDRAE in München-Thalkirchen ergab folgendes Resultat: Feuchtigkeit 9,91, Fett 26,63, fettfreie Trockensubstanz 63,46, Mineralbestandteile 1,27, Rohrzucker 15,0, Milchzucker 15,77%. Die Refraktion des Fettes betrug 1,4806, es gab weder die KREISsche, noch die BELLIERsche Rk., Pfirsich- oder Aprikosenkerne waren also nicht beigemischt worden. Die mkr. Unters. ergab, daß fremde Zusätze, wie Mehl, Cocosnüsse etc. keine Verwendung gefunden hatten. — Die aus dieser M. hergestellten Mandelmilchpastillen enthielten an Feuchtigkeit 2,31, Fett 23,96, fettfreie Trockensubstanz 73,73, Mineralbestandteile 0,98, Rohrzucker 19,49, Milchzucker 19,51%. Fremde Zusätze waren nicht vorhanden, ebenso ergab die Prüfung des Fettes die gleichen Resultate wie bei der M. Die aus den Pastillen bereitete Mandelmilch schmeckt sehr angenehm und nicht, wie die auf gewöhnliche Weise hergestellte, kratzend. (Pharm. Zentralhalle 49. 1038—39. 17/12. 1908. München.) HEIDUSCHKA.

Fr. Schaub, *Zur Prüfung von Samen Strophanti* (s. nachfolgendes Ref.). Um festzustellen, in welchem Grade die Konzentration der  $H_2SO_4$  auf den Verlauf der bekannten  $H_2SO_4$ -Rk. der *Strophantussamen* (Grünfärbung) von Einfluß ist, stellte Vf. Vers. mit 6 SS. an, deren Verdünnung von 95 bis zu 70% von 5 zu 5% abgestuft war. Nach den Ergebnissen dieser Unters. empfiehlt sich eine Behandlung der dünnen Samenquerschnitte mit ca. 75%ig.  $H_2SO_4$ . Dabei ist es durchaus nicht nötig, die S. genau auf eine bestimmte D. einzustellen. Die Schnitte lassen sich rasch herstellen u. erfordern bei weitem weniger Arbeit u. Zeit, als das mühsame Entschälen der Samen. (Apoth.-Ztg. 23. 920—22. 19/12. 1908. Braunschweig. Pharm. Inst. d. techn. Hochschule von H. BECKURTS.) HEIDUSCHKA.

T. F. Hanausek, *Notiz zu dem Aufsatz von Fr. Schaub: „Zur Prüfung von Samen Strophanti“* (s. vorst. Ref.). Vf. macht darauf aufmerksam, daß die erste genaue Beschreibung über den Verlauf der  $H_2SO_4$ -Rk. von ihm herrührt (vgl. Pharm. Post 20. 285. 301. 689). (Apoth.-Ztg. 23. 949. 30/12. 1908.) HEIDUSCHKA.

## Agrikulturrehemie.

S. Krawkow, *Über die Prozesse der Abspaltung löslicher mineralischer Produkte aus sich zersetzenden Pflanzenresten*. Vf. hatte eine Reihe systematischer Vers. über das Auslaugen durch W. mineralischer Bestandteile verschiedener Pflanzenreste, wie Blätter, Nadeln, Stroh, Heu und Wurzeln, angestellt, deren Ergebnisse er folgendermaßen zusammenfaßt: 1. Das W. löst eine bedeutende Menge mineralischer und organischer Stoffe schon aus frischen Pflanzenresten, die noch keinem Zersetzungsprozeß unterworfen waren. Dabei werden am reichlichsten K, Mg und Fe-Salze, sowie Schwefel- und Phosphorsäure gelöst, während Kalk und Kieselsäure nur spärlich ausgelaugt werden. — 2. Das Wurzelsystem landwirtschaftlicher Kulturpflanzen enthält die größten Mengen wasserlöslicher Verb.; ihm folgen die Blätter der Laubbölzer, weiter die verschiedenen Heuarten, dann das Stroh der Halmfrüchte und zuletzt die Nadeln der Tanne, Kiefer und Fichte. — 3. Die Zersetzungsfähigkeit dieser Pflanzenreste steht im direkten Zusammenhang mit der ursprünglichen Menge ihrer wasserlöslichen Aschenbestandteile. Je weiter der Zersetzungsprozeß fortgeschritten ist, desto schwerer erfolgt die Abspaltung l. mineralischer Bestandteile. Zur vollständigen Mineralisation sich zersetzender Pflanzenreste ist ein sehr langer Zeitraum erforderlich. — 4. Zuerst werden aus den sich zersetzenden Pflanzenresten Kalk- und Magnesiumverb. abgespalten, dagegen Kalium- und Phosphorverb. werden am hartnäckigsten festgehalten. — 5. Der Charakter und der Verlauf der Zers. von Pflanzenresten hängt unter anderem davon ab, ob die Prodd. dieser



Zers. mit dem sich zersetzenden Material in Berührung bleiben oder von demselben entfernt werden. Im ersten Falle werden die entstehenden SS. durch das sich auscheidende Kalk und Magnesium neutralisiert, und der Zersetzungsprozeß verläuft normal und stetig. Dagegen beim systematischen Entfernen der l. Zersetzungsprodd. führt der Zersetzungsprozeß zur Anhäufung von sauren Prodd., die hemmend auf den weiteren Verlauf der Zersetzung einwirken. (Russ. Journ. f. exper. Landw. 9. 569—626. 17/1. 1909. [1908.] V. ZAWIDZKI.

**E. Haselhoff**, *Versuche über die Einwirkung von Flugstaub auf Gras*. Vf. kommt bei Verss. mit Gras, bei denen die Parzellen mit sechs verschiedenen Arten von *Flugstaub*, sowie mit CaS, Na<sub>2</sub>S u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestäubt wurden, zu ähnlichen Ergebnissen wie bei früheren Verss. (Landw. Vers.-Stat. 67. 157; C. 1907. II. 1755). Die nach dem Bestäuben mit den Flugstaubarten wie mit den reinen Salzen erhaltenen Mindererträge lassen keinen Zweifel über die nachteilige Wrkg. auf das Gras; diese Wrkg. kam bei Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am-stärksten zum Ausdruck. Auch die Ergebnisse der chemischen Unterss. der Ernte bestätigen im allgemeinen die früheren Befunde. (Landw. Vers.-Stat. 69. 477—82. 16/12. 1908.) MACH.

**Sante de Grazia**, *Beobachtungen und Untersuchungen über die Temperatur des Erdbodens*. II. Einfluß der Temperatur des Erdbodens auf das Wachstum einiger Pflanzen während der ersten Stadien ihrer Entwicklung. (I. Staz. sperim. agrar. ital. 41. 97; C. 1908. I. 2197.) Aus diesen vom Vf. selbst als vorläufig bezeichneten Verss. geht hervor, daß unter normalen Bedingungen des Erdbodens, der Feuchtigkeit, der Temp. der umgebenden Luft etc. u. für Temp. des Bodens zwischen etwa 10—15° Pflanzen, wie Kartoffel, Mais, Weizen u. Hanf, während der ersten Stadien ihrer Vegetation, gegen kleine Temperaturerhöhungen, auch wenn sie nur wenig über 1/2° betragen, empfindlich sind. Der günstige Einfluß, den die Temperaturerhöhungen auf die genannten Pflanzen ausüben, zeigt sich in einer bemerkenswert rascheren Entw. des Halms und besonders der Wurzel und verdient daher Beachtung. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 689—703. [Mai 1908.] Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH Cöthen.

**M. Schmoeger**, *Vergleichender Fütterungsversuch mit Schweinen über gewöhnliche gedämpfte Kartoffeln und Trockenkartoffeln*. Bei den vorliegenden Verss. hat die Kartoffeltrockensubstanz in Form von gedämpften Kartoffeln am besten auf die Lebendgewichtszunahme gewirkt, sodann folgte die von Kartoffelflocken, dann die von gedämpften Karstoffelschnitzeln und schließlich die von geweichten Schnitzeln. Vf. beobachtete, daß der Kot der mit Trockenkartoffeln, insbesondere der mit geweichten Schnitzeln gefütterten Tiere noch unverdaute Stärke in wesentlicher Menge enthielt. Die Schnitzeln nehmen beim Einweichen und selbst beim Dämpfen nicht die physikalische Beschaffenheit der gewöhnlichen gedämpften Kartoffeln an. Vielleicht liegt hieru der Grund für die geringere Verdaulichkeit der Trockenkartoffeln. (Landw. Vers.-Stat. 69. 359—91. 16/12. 1908. Danzig.) MACH.

**T. Katayama**, *Über das Eiweißminimum für ausgewachsene Hammel*. An zwei vierjährigen Hammeln, die anfänglich ein sehr eiweißarmes, aber kohlenhydratreiches Futter erhielten, wurde die Wrkg. eines dem Stärkewert entsprechenden Ersatzes eines Teiles der Kohlenhydrate durch steigende Mengen (17, 25 und 33 g) Aleuronat auf den N-Umsatz studiert, um so das Eiweißminimum (Wollezuwachs unberücksichtigt) berechnen zu können. Die beiden Tiere zeigten in bezug auf die Resorption der N-haltigen Substanzen und den Eiweißumsatz individuelle Unterschiede; der Eiweißbedarf oder richtiger die zur Erzielung des N-Gleichgewichtes

nötige Menge an verdaulichen Eiweißstoffen (einschließlich der geringfügigen Menge an Nichteiweiß) berechnete sich daher für 1000 kg Lebendgewicht bei Hammel I auf 0,375, bei Hammel II auf 0,432 kg (Mittel 0,41 kg). Die beobachtete geringe Verdaulichkeit der N-haltigen Substanzen beruhte auf einem sehr hohen Gehalt des Kotes an N-haltigen Stoffwechselfroducten (0,63—0,78 g auf 100 g verdauter Trockensubstanz). Mit Einschluß dieser Prodd. würde sich der Eiweißbedarf auf 0,83 kg erhöhen, doch wird dann der Begriff des verdaulichen Eiweißes verschoben. (Landw. Vers.-Stat. 69. 321—41. 16/12. 1908. Breslau. Agrik.-chem. Inst. d. Univ.) MACH.

Jaroslav Just, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung des Eiweißes und einiger nicht eiweißartiger Stickstoffverbindungen auf den Fleischansatz der Wiederkäuer*. Nach einer kritischen Würdigung der bisherigen Arbeiten über den Wert der nicht eiweißartigen N-Verbb. für die tierische Ernährung berichtet Vf. über ausgedehnte Verss. mit 2 Lämmern, aus denen hervorgeht, daß im jugendlichen, rasch wachsenden Organismus die Fähigkeit, das dargebotene verdauliche Eiweiß zum Körperaufbau zu verwenden, außerordentlich stark entwickelt ist, u. daß die nicht eiweißartigen N-Verbb. verschiedener Futtermittel in ihrer Nährwrkg. erhebliche Unterschiede zeigen. Während das Nichteiweiß der *Melasse* und der *Malzkeime* keinerlei positive Wrkg. erkennen ließ, vermochten die aus jungen *Gräsern* u. *Leguminosen*, sowie aus *Kartoffeln* stammenden Stoffe dieser Art eine beschränkte Eiweißersparnis herbeizuführen. (Landw. Vers.-Stat. 69. 393—460. 16/12. 1908. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

## Mineralogische und geologische Chemie.

A. Himmelbauer, *Resultate der Ätzmethode beim Kupferkies*. Zahlreiche Ätzverss. werden genau beschrieben und die Orientierung der Ätzzonen graphisch dargestellt. Nach allem besitzt der Kupferkies pseudotesseralen Aufbau, u. weder die von GOLDSCHMIDT und FEDOROW gewählte Aufstellung, noch BECKENKAMPF'S Ansicht von einer Verzwilligung rhombischer Einzelindividuen kann als richtig anerkannt werden. (TSCHERMAK'S min. u. petr. Mitt. [2] 27. 327—52. Wien.)

ETZOLD.

F. Becke, *Über Myrmekit*. „Die Art des Auftretens des Myrmekits, die augenfällige Bindung an Mikroklin, seine Entw. dort, wo Plagioklas an Kalifeldspat grenzt, das Fehlen an den Quarzmikroklingrenzen, die parallele Orientierung des Plagioklasgrundes zu benachbarten Gesteinsplagioklasen, die Struktur, welche gleichzeitige B. von Plagioklas und Quarz beweist und ein Wachstum des Gebildes vom Rand des Kalifeldspatkornes einwärts vermuten läßt, alle diese Momente drängen dazu, für den Myrmekit eine sekundäre Entstehung anzunehmen. Damit soll gesagt sein: Die Verdrängung des Kalifeldspats durch den Myrmekit muß zu einer Zeit stattgefunden haben, als der Kalifeldspat schon vorhanden war, also nach seiner Krystallisation, sonst wäre das Vordringen des Myrmekits längs Sprüngen im Mikroklin nicht zu verstehen.“ Andererseits lassen Beobachtungen darauf schließen, daß die Myrmekitbildung vor die Herausbildung der Glimmer und Klinozoisitkryställchen in den Gesteinsplagioklasen (alpiner Zentralgneis) fällt und gleichzeitig mit der Ausbildung der inversen Zonenstruktur der Plagioklase vor sich ging. Mit der eigentlichen Kataklase hat der Myrmekit kaum etwas zu tun. Besonders interessant ist beim Myrmekit die Beziehung zwischen Quarzmenge und Anorthitgehalt des Feldspatgrundes. Myrmekit mag sich aus Kalifeldspat unter Ersatz des K durch die äquivalente Menge Na, bzw. Ca bilden. Ist das richtig, so ist die Quarzmenge im Myrmekit mit dem Anorthitgehalt des Plagioklasgrundes in eine quan-



titative Beziehung zu setzen, die durch die Beobachtung geprüft werden kann. Geht Kalifeldspat durch Austausch von K gegen Na in Albit über, so ist zu Quarzbildung kein Anlaß, wohl aber werden beim Austausch von K gegen Ca für jede Anorthitmolekel 4 Mol. Quarz gebildet ( $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{Ca} = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 4\text{SiO}_2 + 2\text{K}$ ). Rechnung und Beobachtung ergeben, wie im Original nachzulesen ist, eine genügende Übereinstimmung. Die Myrmekitbildung auf Kosten des Kalifeldspates scheint also in einer bestimmten Entwicklungsphase des Gesteins Na u. Ca zu binden, aber K frei zu machen. Der Nachweis dieser Kaliquelle könnte manches Rätsel lösen (mannigfaltige Glimmerbildungen in den Tiefengesteinen, von denen manche evident späterer B. sind als die primäre Erstarrung des Gesteines, häufige B. von Biotit auf Kosten der Hornblende; häufige Entstehung von Muscovit, für den bald primäre, bald sekundäre Entstehung behauptet wird; Abgabe von K an den Kontakthof der Tiefengesteine). (TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. [2] 27. 377 bis 390. Wien.) ETZOLD.

**J. Thoulet**, *Über den Einfluß der Deflation auf die Konstitution des Meeresbodens*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1346; C. 1908. II. 821.) Vf. hat durch erneute Unterss. von äolischem Staub, den er auf den Kirchtürmen von Gérardmer, Cette und Montpellier gesammelt hatte, seine Hypothese von der kosmischen und äolischen Herkunft des größten Teiles der ganz feinen *Mineralien des Meeresbodens* bestätigt gefunden. Den Hauptbestandteil des äolischen Staubes bildet der Quarz. Erwiesen ist ferner der kosmische Ursprung des Magnetits und die äolische Herkunft des äußerst fein verteilten Tons. Das Calciumcarbonat der von der Erde weiter entfernten Meeresböden ist fast ausschließlich organischen Ursprungs und besteht aus Resten von Foraminiferen. Der an irgend einer Stelle des Kontinents gesammelte Staub zeigt in seiner qualitativen und quantitativen Zus. Beziehungen zur lithologischen und topographischen Natur der nächsten Umgebung und, wenn auch in geringerem Maße, zu der darüber hinaus liegenden Region unter Berücksichtigung der vorherrschenden Winde. Letzteres trifft für die Meeresgegenden zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1363—65. [14/12.\* 1908.])

DÜSTERBEHN.

**Ed. Donath**, *Zur Kenntnis der fossilen Kohlen*. (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 19. 657; C. 1906. II. 153.) PH. BEDSON hat bereits 1899 die stark lösende Wrkg. von Pyridin auf Steinkohlen mitgeteilt, danach (1900) BAKER (Trans. Inst. Min. Engin. 20. 159), der zugleich gefunden hatte, daß gut backende Steinkohlen nach der Extraktion mit Pyridin ihre Backfähigkeit verloren hatten, während sich der Abdampfrückstand der Pyridinlsg. sehr backfähig erwies, endlich konstatierte die Pyridinlöslichkeit 1907 SMITH (Proc. of the Univ. of Durham Philos. Soc. 2. 6). Die Anschauung, daß man es in der Steinkohle zum Teil mit ähnlichen Substanzen zu tun hat, wie im Steinkohlenpech, wurde bereits von HODUREK (Österr. Chem.-Ztg. 7. 368; C. 1904. II. 924) ausgesprochen.

Auf Veranlassung des Vf. suchte Otto Manouschek einige charakteristische Bestandteile des Steinkohlenpeches, bzw. hochsd. Bestandteile des Steinkohlenteers in der Steinkohle selbst nachzuweisen u. prüfte daher die sehr stark backende Kohle des Rossitzer Flözes (bei Brünn) auf Anthracen. Er extrahierte sie im Soxhlet mit  $\text{CS}_2$  — die Extraktion ist in allen Lösungsmitteln eine sehr langwierige —, erhitzte den Rückstand der  $\text{CS}_2$ -Lsg. anhaltend bei  $110^\circ$  zur Vertreibung der Reste des  $\text{CS}_2$ , oxydierte mit Eg. und Chromsäure und erhielt so Anthrachinon [das durch die Oxanthranolrk. (mit Zn-Staub und KOH) nachgewiesen wurde], wahrscheinlich im Gemisch mit Chrysochinon. Der Bitumenextrakt gab die für Anthracen u. Chrysen von DITZ (Chem.-Ztg. 31. 445. 486; C. 1907. II. 32) beschriebenen Farbenkk.; auch erwies sich der  $\text{CS}_2$ -Extrakt N-haltig. Mit Chlf. als (geeigneterem) Extraktionsmittel



wurden bei Rossitzer u. Mährisch-Osterauer Kohle ebenfalls Anthracen und Chrysen oder Derivate derselben nachgewiesen (beim Abdestillieren des Chlf. gehen Bestandteile des Bitumens mit ihm über). Anthracen ist bisher in keinem Naturprod. nachgewiesen; wahrscheinlich ist es durch trockene Dest. in der Kohle entstanden. Bei der B. dieser Steinkohlen dürften höhere Temp. mitgewirkt haben. Man kann diese *Steinkohlen* (vielleicht auch andere) als ein Gemisch einer dem Steinkohlenpech ähnlichen Substanz mit einem festen Verkohlungsrückstand, letzteren als den Hauptbestandteil der Kohle, betrachten. Auch Geologen sind der Ansicht, daß durch Gebirgsdruck eine derartige Wärmewrkg. auf das Steinkohlenmaterial ausgeübt werden konnte, daß es zur trocknen Dest. und zur völligen Erweichung gelangte. Vielleicht steht damit im Zusammenhang, daß man die in den Steinkohlen enthaltenen Gase unter einem Druck bis über 40 Atmosphären stehend fand. Im Steinkohlenbitumen sind vielleicht auch Carbazol, Inden und polymere Cumarone enthalten.

Die Extraktionsrückstände einer böhmischen *Braunkohle* und einer solchen von Seegraben bei Leoben mit muscheligen Bruch und hohem Glanz zeigten viele Ähnlichkeit mit dem Braunkohlenpech, so daß in diesen Kohlen ebenfalls Bestandteile des Braunkohlenpeches enthalten sein dürften. (Chem.-Ztg. 32. 1271—73. 30/12. 1908. Chem.-technol. Lab. d. deutschen techn. Hochschule Brünn.) BLOCH.

Bruno Leinweber, *Technische und wirtschaftliche Grundlagen der Erdöl-gewinnung in Österreich*. Vf. bespricht in dem Vortrag die Entstehungsweise des Petroleums, die geologischen Verhältnisse im galizischen Bezirk, sowie vom Standpunkte des Praktikers aus den Bohrbetrieb und dessen Gesteungskosten. Die galizischen Öle sind vorwiegend Methanöle nach der Formel  $C_nH_{2n+2}$ , die rumänischen Äthanöle nach der Formel  $C_nH_{2n}$ . (Petroleum 4. 373—84. 6/1.) ETZOLD.

B. Nasini und M. G. Levi, *Radioaktivität einiger italienischer Gasausströmungen*. Über die Toskanischen Borsäure-Soffiani soll anderweitig berichtet werden. Sehr aktiv sind die Thermen von Albano bei Padua, die zu 22% aus  $CO_2 + H_2S$  bestehen ( $369 \times 10^{-12}$  Amp.); bei der Rechnung wird angenommen, daß man es nur mit Radiumemanation zu tun hat, aus deren Abklingungskonstante u. der bis zur Unters. verstrichenen Zeit auf die Aktivität des frischen Gases umgerechnet wird. Ebenfalls relativ stark aktiv ist das Gas aus der Hundsgrotte bei Neapel ( $24 \times 10^{-12}$  Amp.), dann folgt das Gas aus den Soffiani von Trequanda bei Siena. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 551—53. 22/11.\* 1908. Padua u. Pisa. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Hurmuzescu und N. Patriciu, *Die Radioaktivität einiger Mineralwässer Rumäniens*. Zur Methode der Best. der Radioaktivität vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 788; Le Radium 5. 331; C. 1908. II. 1961. Die Aktivitätszahlen der untersuchten Mineralwässer liegen zwischen  $1,112 \times 10^{-3}$  und  $0,128 \times 10^{-3}$ , sind also im allgemeinen von derselben Größenordnung wie die für Schweizer Mineralquellen erhaltenen. (Ann. scient. Univ. Jassy 5. 159—65. Dez. 1908. Jassy. Physik. Lab. der Univ.) BUGGE.

B. Mauritz, *Über einige Gesteine des Vulkans Meru in Ostafrika*. Ein aus den Brockentuffen bei ca. 1500 m Meereshöhe zwischen Kilimandscharo u. Meru stammender Lavablock bildet einen Übergang von den Phonolithen zu den Nepheliniten. Von den Phonolithen unterscheidet ihn das Fehlen der Sanidineinsprenglinge u. der Reichtum an farbigen Mineralien, von den echten Nepheliniten der etwas mehr salische Charakter. Ein anderer Block vom Südfuß des Meru am Fließchen Natu-



more ist typischer Trachydolerit, wie auch die beigegebene Analyse erkennen läßt. Diesem Gestein nahe stand Lava vom Merunikerater am Towaila und von letzterem selbst, schließlich wird ein Aschentuff (hauptsächlich Leucitnephelintephrit) beschrieben. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 27. 315—26. Heidelberg.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

Franz Hundeshagen, *Über die Anwendung organischer Farbstoffe zur diagnostischen Färbung mineralischer Substrate*. Färbungen mit organischen Farbstoffen können bei der Unters. mineralischer Objekte in ähnlicher Weise von Nutzen sein wie bei der pflanzlicher und tierischer Gewebe und Substanzen. Vf. bespricht zunächst die Grunderscheinungen der Färbung organischer Substrate; bezüglich dieser Ausführungen sei auf seine früheren Publikationen (Ztschr. f. öffentl. Ch. 8. 221. 241. 261; C. 1902. II. 751. 753) verwiesen. — Alle die dort beschriebenen Verhältnisse finden sich im wesentlichen bei der Färbung der mineralischen Substrate wieder; man kann, neben indifferenten, typisch oxyphile, basophile u. amphophile Körper unterscheiden, verschiedene Abstufungen der *Chromatophilie* konstatieren, typische Färbungen pseudochromatisch verstärken, entgegengesetzte Pseudofärbungen erzeugen u. Gebrauch machen von den Operationen der Phaseolyse (Chromatolyse) u. Anathese; sehr häufig treten auch metachromatische Färbungen auf. Die Färbungen werden von den Regeln der Auswahl im engeren Sinne, der Massenwirkung, des chemischen Gleichgewichtes etc. beherrscht; ferner ist neben den chemischen Voraussetzungen der physikalische Zustand des Substrats von ausschlaggebender Bedeutung, und der Vorgang der Färbung wesentlich eine Funktion der Fläche u. des Molekularbaues. Färbbar sind nur Körper von mangelnder oder gering entwickelter kristallographischer Individualisierung, am intensivsten färbbar gelatinöse, feinkörnig-amorphe oder krypto- bis mikrokrystalline, auch feinschuppige oder feinfaserige Substrate, sofern die Substanz überhaupt chromatophil ist. Die schwache Färbbarkeit weitgehend zerkleinerter glasig-amorpher Körper steht in keinem Verhältnis zur eigentlichen Chromatophilie und scheint häufig auf einer chemischen Veränderung (Wasseraufnahme etc.) zu beruhen. Vielfach ist auch mit einer Strukturänderung des Substrats unter Beibehaltung des chemischen Charakters der Übergang aus dem indifferenten in den chromatophilen Zustand verbunden.

Diagnostisch maßgebend sind nur diejenigen intensiveren Färbungen, die nach ausreichendem Behandeln mit der klaren Farblösung und Auswaschen nicht nur makro-, sondern auch mikroskopisch ins Gewicht fallen, sowie „apochromatische“ Färbungen. Letztere entstehen, wenn sich ein Substrat zwar im Sinne seiner spezifischen Chromatophilie intensiv anfärbt, den gebundenen Farbstoff bei fortgesetztem Auswaschen mit der indifferenten Waschflüssigkeit (W., A.) mehr oder weniger leicht, manchmal bis zur völligen Entfärbung, wieder abgibt. — In manchen Fällen ist das färbende Medium zur Erzielung eines bestimmten Effektes mit etwas Essigsäure oder HCl anzusäuern oder mit etwas  $\text{NH}_3$  alkal. zu machen, wieder in anderen mit A. zu versetzen oder ganz alkoh. anzuwenden. Auch sukzessive Behandlung mit mehreren Farbstofflag. oder simultane Kombinationsfärbung leistet oft gute Dienste.

Ausschließliche, typische Oxyphilie, ohne die Fähigkeit, basische Farbstoffe auch nur pseudochromatisch zu binden, trifft man bei Oxyden und Hydraten von ausschließlich elektropositivem Charakter, vor allem bei *Magnesia*, *Kalk*, *Strontian* und *Baryt*. Abgeschwächte oxyphile Affinitäten zeigen z. B. *Wismut*-, *Thor*- u. *Zirkonoxyd*. Oxyde von chemisch amphoterem Charakter sind mehr oder weniger deutlich amphophil; bei *Zink*- u. *Bleioxyd* und deren Hydraten überwiegt noch der



oxyphile Charakter, beim Oxyd u. Hydrat des *Berylls* und der eigentlichen Erden tritt deutliche Basophilie hervor, bei der *Tonerde* zeigt der amphochromatophile Charakter seine reinste Entw. Die Sesquioxyde des *Eisens* und *Chroms* verhalten sich analog, nur ist hier das Farbbindungsvermögen geringer, und die Farbstoffaufnahme wegen der Eigenfärbung des Substrats nicht so deutlich. Treten verschiedene Oxydationsstufen als färbbare Substrate auf, z. B. bei Sb, Sn, Ti, so läßt das niedere Oxyd mit elektropositiverem Charakter die Oxyphilie, das höhere Oxyd die Basophilie vorwalten. Den Typus der rein basophilen Mineralsubstanz bildet die *Kieselsäure*.

Die Substanz der meisten chemisch neutralen mineralischen Substrate ist färberisch indifferent, so im allgemeinen die der Sulfate, Chromate, Carbonate, Sulfide, Haloidsalze (außer Fluoriden) etc., doch tritt hier auch mitunter ausgesprochene Chromatophilie auf. Die amorphen, gefällten Fluoride des Mg und Ca sind stark oxyphil, die des Sr u. Ba schwächer; die amorphen Silicofluoride des Mg und Ca sind typisch amphophil, das amorphe Fluorid und besonders das Silicofluorid des Al stark basophil. — Die natürlichen oder künstlichen amorphen oder kryptokristallinen *Silicate* sind stark chromatophil, und zwar ausschließlich oder vorwiegend basophil, sowohl im wasserhaltigen, wie im geblühten, wasserfreien Zustande. Bedeutende Chromatophilie findet sich auch bei einigen deutlicher kristallographisch individuellisierten Silicaten, vor allem beim *Kaolin*. Bei diesem hat es den Anschein, als ob gewissermaßen die aktiven Gruppen der (ortho)-Kieselsäure und der Tonerde den Farbstoffen gegenüber selbständig in Tätigkeit treten, entsprechend der Formel:  $(HO)Al \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle Si(OH) \cdot O \cdot (HO)Si \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle Al(OH)$ , die auch der Tatsache genügt, daß von dem Konstitutionswasser des Kaolins die Hälfte schon bei relativ niedriger Temp. (Si-Hydroxyle?), die andere Hälfte erst bei angehender Glühhitze (Al-Hydroxyle?) entweicht. — Äußerst stark chromatophil sind die *Zeolithe*; nach der Stärke der Basophilie der mäßig geblühten Substanz lassen sie sich in folgender Weise ordnen: Indifferent: Prehnit; schwach basophil: Heulandit (Stilbit), Laumontit, Desmin; ausgesprochen basophil: Analcim, Chabasit, Comptonit, Phillipsit, Harmotom; stark basophil: Natrolith, Apophyllit, Plombinoit. — Schließlich wird die gute Brauchbarkeit der Farbenmethoden bei der Unters. an einer Reihe von *Mineralien* (Magnesit, liparitische Tuffbreccie, Bolus, Marmor, Hornblende- und Serpentinasbest, Serpentin, Calcit, Dolomit, Diaspor, Hydrargyllit, Beauxite, Laterite, Tone etc.), sowie an natürlichen und künstlichen *Zementen* gezeigt. Die Färbungen lassen sich meist gut in Canadabalsam konservieren. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2405—15. 20/11. 1908. 2454—61. 27/11. [23/9.] 1908. Stuttgart. Öffentl. Chem. Lab. HUNDES-HAGEN & PHILIP.) HÖHN.

H. Murschhauser, *Eine neue Bürette zur Analyse hochprozentigen Sauerstoffs*. (Vgl. STOCK, NIELSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3389; C. 1906. II. 1734.) Der Apparat (Abbildung im Original) ist eine Doppelbürette vom Typus des ZUNTZ-GEPPERTSchen App. Er ermöglicht bei bequemer Handhabung exakte Ablesung und Feststellung etwaiger Druck- u. Temperaturänderungen während der Analyse. Zu beziehen von F. HUGERSHOFF, Leipzig. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2503—4. 4/12. [7/10.] 1908. Düsseldorf. Akad. Klinik f. Kinderheilkunde.) HÖHN.

A. Gust. Palmqvist, *Die Fettbestimmung in Futtermitteln*. Vf. empfiehlt folgendes Verf.: Man verzuckert 2 g Substanz in einem passend kalibrierten Kolben, der mit Kork und einem  $\frac{1}{2}$  m langen Glasrohr als Rückflußkühler verschlossen ist, mit 20 ccm 0,5%ig. HCl 1 Stde. im sd. Wasserbad, neutralisiert mit 0,5 g Marmorpulver, kühlt den Kolben in k. W. ab u. setzt 20 ccm 92—93%ig. A. und 40 ccm



Ä. (D. 0,72) zu. Mit Hilfe eines in den Kolben gebrachten, mit Rückflußkühler kombinierten Rührwerks digeriert man 30 Min. bei 45–50° im Wasserbade, kühlt durch 15 Min. langes Einstellen in  $\frac{1}{2}$  l W. von 13–14° auf 17° ab, streicht die am Rührer haftende Fl. am inneren Kolbenhals ab, gibt 60 ccm PAe, der unter 75° überdestilliert, zu, verschließt mit einem von W. benetzten Kork und schüttelt einige Male um. Nach vollständiger Trennung der Schichten, die man durch zeitweilige Pendelschwingungen unterstützt, läßt man mindestens 1 Stde. stehen. Hat kein Verlust an Fl. stattgefunden, so beträgt der Kolbeninhalt 140 ccm, die Ätherfettlg. 102 ccm. Man pipettiert 5 l ccm der Ätherfettlg. (= 1 g Substanz) ab, dampft auf dem Wasserbade vorsichtig ein, trocknet den Rückstand auf sd. Wasserbade 15 Min. unter zeitweiligem Einblasen von Luft u. wägt nach  $\frac{1}{2}$  Stde. Bei Abweichungen des Gesamtvolumens oder bei wasserreichen Substanzen ist das Resultat dem Volumen der Gesamtl. und der Emulsion entsprechend zu korrigieren. Vorteile der Methode sind schnelleres und bequemes Arbeiten, Wegfall des Vortrocknens, bezw. des Extrahierens der Substanz, Unabhängigkeit vom Feinheitsgrad der Substanz, vollständige Gewinnung und geringere Verunreinigung des Fettes, sowie übereinstimmende Resultate. (Landw. Vers.-Stat. 69. 461–75. 16/12. [Juli] 1908. Wisby. Staatl. Kontrollstat.) MACH.

N. Schoorl, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse. IV. Die Gruppe der basischen Sulfide.* (III. vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 47. 367; C. 1908. II. 726.) Der Vf. bespricht die Rkk. des Bleies, Wismuts, Kupfers, Cadmiums und die Methoden der Trennung dieser Metalle, sowie den in HNO<sub>3</sub> unl. Teil der basischen Sulfide (HgS, S, PbSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub> etc.). (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 729–54. 25/11. 1908. [Sept. 1907.] Chem. Univ.-Lab. Amsterdam.) BLOCH.

B. Lunghetti, *Über einige Methoden der Färbung des Faserknorpels und ihre praktische Anwendung.* Hämatoxylin eignet sich nicht so gut zum Färben wie die Anilinfarben, welche die verschiedene Natur der Faser der Grundsubstanz besser hervortreten lassen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 306–16. 5/1. [23/8.] 1908. Bologna. Anatom. Inst. d. Univ.) BUGGE.

S. Rothenfußer, *Über den Nachweis von Wasserstoffperoxyd, Formaldehyd und Persulfaten.* (Vorläufige Mitteilung.) Das Prinzip der Rk. zum Nachweis nicht erhitzt gewesener oder roher Milch (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 63; C. 1908. II. 908) gestattet eine Umkehrung und praktische Anwendung zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd. Zum Nachweis in Milch gibt man etwa 10 Tropfen 2%ig. alkoh. Benzidinlg. (oder auch eines der anderen früher angeführten Reagenzien) zu etwa 10 ccm Milch oder Serum unter Beifügung von einigen Tropfen verd. Essigsäure. Der positive Ausfall der Rk. ist beweisend für die Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, der negative aber nicht beweisend für das Nichtvorhandensein, bezw. die Nichtanwendung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zum Zweck der Keimtötung. Bei einem zwischen Gewinnung und Verwendung liegenden Zeitraum von etwa 17 Stdn. verschwinden schon so große Mengen, daß dadurch schon eine etwa 2%ige Wässerung bedingt werden kann. — Zum Nachweis von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in anderen Fl. hält man sich ein Reagens vorrätig, das man auf folgende Weise darstellt: Man versetzt frische Milch mit 6 Volumprozent Bleiessig, schüttelt gut, bringt den dünnfl. Brei aufs Filte- und versetzt das sofort klare Filtrat mit 30%ig. Essigsäure (auf 180 ccm Serum 20 ccm 30%ig. Essigsäure). Zum Nachweis von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in wss. Lsg. versetzt man 10 ccm der wss. Lsg. mit 10 Tropfen obigen Serums u. etwa 10–20 Tropfen 2%ig. alkoh. Benzidinlg. und schüttelt kräftig, wonach sofort oder bei sehr großer Verdünnung nach wenigen Sekunden bis 1 Minute eine schöne blaue Färbung ein-



tritt. Unter Anwendung von Kontrollproben kann man noch einen Gehalt von 1 : 6 Millionen  $H_2O_2$  deutlich nachweisen.

Eine ähnliche Färbung, aber nicht mit dieser Empfindlichkeit, tritt auch mit Persulfaten ein. Persulfate geben dann Rkk. ähnlichen Charakters auch bei Abwesenheit von Proteinen,  $H_2O_2$  nur in Anwesenheit von Proteinen bestimmten Charakters. Eine stark verd. Lsg. von Persulfaten gibt mit Benzidin blaue Färbung (sehr verd.) u. Nd., konz. Lsgg. Braungelbfärbung und Nd., der sich wieder mit dunkelgelber Farbe löst. Es läßt sich noch ein Gehalt von 1 : 800 000 bis 1 : 1 000 000 deutlich erkennen; die Empfindlichkeit kann in ganz verd. phosphorsaurer Lsg. noch erhöht werden, die Färbung schlägt dann ins Gelbe um; Anwendung zum *Nachweis von Persulfaten in photographischen Bädern u. Waschwässern.*

Formaldehyd gibt auch in sehr großer Verdünnung mit dem gleichen Volumen einer alkal. Silberlsg. in der Kälte eine dunkle Färbung, bezw. Nd. Zur Darst. der Silberlsg. versetzt man 10 ccm Kalilauge von 15% mit 10–15 Tropfen ammoniakal. Silberlsg. (2%ig.  $AgNO_3$ -Lsg. und so viel 10%ig.  $NH_3$ , daß der entstehende Nd. eben wieder gel. wird) in der Weise, daß man nur 1 Tropfen Silberlsg. der Lauge zufügt, dann sofort stark schüttelt, bis Lsg. erfolgt ist, u. gibt, wenn eine bräunliche Trübung entstanden sein sollte, so viel  $NH_3$  zu, bis eben Lsg. erfolgt ist (Ameisensäure ruft in der Kälte keine Reduktion hervor, wohl aber beim Erwärmen; *Nachweis von Formaldehyd neben Ameisensäure.*) — Formaldehyd läßt sich auch nachweisen durch Lösen von sehr wenig Molybdänsalz (z. B. molybdän-saurem Ammonium), U-, Co-, Ni-, Au-, Pt-, Ag-, Hg-, Cu-Salzen etc. in  $H_2SO_4$  (100 Tle.  $H_2SO_4$  1,84 und 20 Tle. W.), Zusatz eines etwa gleichen Volumens des Destillates und etwas ammoniakal. Caseinlsg. (Eiweißlsg.), welche haltbar ist, und Schütteln (event. Erwärmen im Wasserbad), wobei rasch eine dunkel- bis hellviolette Färbung der vollständig klaren, sehr verd. Lsg. auftritt. Zum *Nachweis in Milch* mischt man einen Raumteil Milch mit 2 Raumteilen einer Lsg. von sehr wenig (etwa 1 Tropfen 2%ig. Lsg. der erwähnten Salze auf 10 ccm S.) konz. HCl und erwärmt; es tritt Violett-färbung ein. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 589—91. 15/11. 1908. Aml. Milchuntersuchungsstelle d. Stadt München. Chem. Abtlg. als Nebenstelle II d. Unters.-Anst. für Nahrungs- und Genußmittel.)

BLOCH.

Jules Flamand, *Nachweis von Fluor im Bier.* 1 l durch Schütteln  $CO_2$ -frei gemachtes Bier wird in einem 2 l-Kolben mit  $NH_4$ -Carbonat und einigen Tropfen  $NH_3$  schwach alkal. gemacht, mit einigen ccm einer konz. Lsg. von  $K_2SO_4$  oder  $Na_2SO_4$  versetzt und zum Sieden erhitzt. Man schlägt mittels einer 10%ig.  $BaCl_2$ -Lsg. nieder, kocht 10 Min., läßt absitzen, dekantiert, filtriert, trocknet den Nd., ohne ihn zu waschen, bringt ihn in einen Pt-Tiegel, calciniert schwach, bringt den Tiegel nach dem Erkalten in ein k. Wasserbad, vermischt seinen Inhalt mit reiner konz.  $H_2SO_4$ , bedeckt den Tiegel rasch mit einer Glasplatte, auf deren Unterseite man mittels Paraffin und eines Metallstiftes eine Zeichnung angebracht hat, bringt das Wasserbad zum Sieden und überläßt Tiegel mit Inhalt 1 Stde. lang der Einw. des Wasserbades. Nach Ablauf dieser Zeit kann man auf der Glasscheibe eine etwaige Einw. von HF deutlich wahrnehmen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 451—53. Dezember 1903. Gent.)

HENLE.

Wm. H. Wahl, *Ballentines Verfahren zur Prüfung der Härte und Festigkeit von Metallen.* Vf. bespricht kurz die üblichen Verfahren und berichtet kurz über das durch das amerikanische Patent 855 923 geschützte Verf. BALLENTINES. Dies beruht auf folgendem. Ein bekanntes Gewicht fällt aus bekannter konstanter Höhe und überträgt dadurch auf einen Ambos eine bekannte u. konstante Kraft. Diese bringt mit einer harten Nadel in dem zu prüfenden Stoff eine Einkerbung hervor,



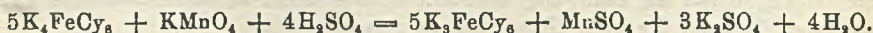
deren Tiefe die Härte relativ zu anderen Stoffen ergibt. (Journ. Franklin Inst. 166. 447—51. Dez. [1/4.] 1908. Philadelphia.)  
MEUSSER.

W. A. Drushel, *Die volumetrische Bestimmung von Kalium in tierischen Flüssigkeiten*. Vf. benutzt die von ihm modifizierte Methode der *Best. des Kaliums als Kaliumkobaltinitrit* (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 223; C. 1908. I. 1328) zur Unters. von *Harn, Blut und Milch*. Den erstgenannten dampfte er ein u. oxydierte ihn zunächst mit  $\text{HNO}_3$ , den Rückstand übergoß er mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und erhitze, bis die Ammoniumsalze u. die Schwefelsäure verjagt waren. Vorteilhafter war es aber, ein Gemisch von  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 9 : 1$  zu benutzen. — Das Blut wurde zunächst mit Brom übergossen, dies nach 1 Stde. verdampft, die organischen Stoffe wurden verkohlt und mit W. ausgezogen. Der Rückstand des Auszuges wurde mit etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedampft bis zum Verschwinden der Ammoniumsalze. — Auch bei der Milch mußte eingedampft und der Rückstand mit  $\text{HNO}_3$  oxydiert werden, weil wie beim Blut, gefällte Proteine Kalium einschließen. Die verbleibenden Salze aus den Fl. wurden mit etwas Eg. und W. aufgenommen. Die Analysen stimmen gut überein. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 555—62. Dez. 1908. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.)  
MEUSSER.

W. Oechsner de Coninck und E. Vidal, *Untersuchung zweier Kreidemuster*. Die Unters. zweier Muster käuflicher Kreide ergab die Ggw. kleiner Mengen von  $\text{CaS}$ ; dieselbe dürfte auf mikrobischer Reduktion von  $\text{CaSO}_4$  beruhen. Der *Nachweis des CaS* geschah durch 5-tägiges Waschen der Kreidemuster mit W. und Behandlung der Waschflüssigkeit mit  $\text{AgNO}_3$  und mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , wodurch schwarzes  $\text{Ag}_2\text{S}$ , bezw.  $\text{PbS}$ , ausgefällt wurde. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 425—26. Dezember 1908. Montpellier.)  
HENLE.

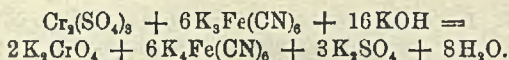
M. Dittrich, *Über die Bestimmung des Cers und anderer seltenen Erden in Gesteinen*. Die Oxalate von Cer und anderer seltenen Erden werden ähnlich wie nach den Beobachtungen von HAUSER (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 677; C. 1908. II. 1564) durch Urannitratlsgg. auch durch Ferrisalzlsgg. gelöst und fallen erst durch großen Überschuß von Oxalsäure oder besser von Ammoniumoxalat quantitativ wieder aus; der Nd. ist vollkommen eisenfrei. — Zur Best. des Cers in Gesteinen nimmt Vf. den aus einer größeren Menge Gestein nach Verjagung der Kieselsäure durch Fluß-Schwefelsäure erhaltenen Rückstand in wenig  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  u. fällt die Lsg. durch sehr viel Ammoniumoxalat in der Hitze; Cer- und auch Ca-Oxalat fallen aus. Die Trennung erfolgt nach Veraschen des Nd. und Glühen durch zweimalige Fällung des in S. gel. Rückstandes durch Ammoniak. — Beleganalysen mit gewogenen Mengen ergaben gute Resultate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4373—75. 29/12. [7/12.] 1908. Lab. des Vf.)  
DITTRICH.

H. Bollenbach und E. Luchmann, *Über die oxydimetrische Bestimmung des Chroms mit Ferricyankalium*. (Vergl. über die Best. des Mangans S. 44.) Theoretisches. Nach Besprechung einiger Veres. das Kaliumferricyanid zur quantitativen Best. zu verwenden, begründen die Vf. die leitenden Gesichtspunkte des von ihnen gewählten Verf. der Best. des gebildeten *Kaliumferrocyanids* nach DE HAEN gemäß der Gleichung:

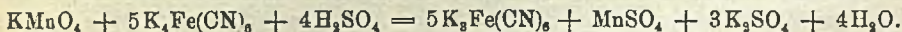


Dabei war die Lsg. des  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anzusäuern und  $\text{KMnO}_4$  bis zur deutlichen Rotfärbung in gemessener Menge zuzugeben, damit  $\text{K}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$  in Lsg. blieb. Der Überschuß von  $\text{KMnO}_4$  war dann durch  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  zurück-

zutitrieren, nachdem etwas  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. hinzugesetzt war. Der Umschlag zeigte sich durch grünblaue Färbung. Die Best. des Chroms sollte auf folgender Gleichung aufgebaut werden:



Es mußte aber ein mindestens 4—6-facher Überschuß an rotem Blutlaugensalz genommen werden. Auch die Menge des Alkalis ist nicht gleichgültig. Titriert wird in saurer Lsg., nachdem das Chromat vor dem Ansäuern durch Barytlaugung entfernt wurde. Als S. war HCl zu benutzen. Aus der obigen Gleichung u. der folgenden ergibt sich, daß 3 Mol. Permanganat 5 At. Chrom äquivalent sind:



2. Ausführung der Titration. Die Chromilsg., die frei von Metall der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe sein muß, kein Co, Ni, Mn, Fe'', kein  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und organische Verbb. enthalten darf, wird in eine frische Lsg. von 4—12 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  u. 50 cem 2-n. NaOH-Lsg. eingetragen. Danach gibt man so viel  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  hinzu, bis alles Chromat ausgefällt ist, filtriert durch doppeltes Filter. Das Filtrat wird durch verd. HCl angesäuert und durch  $\text{KMnO}_4$  titriert, wie oben ausgeführt. Ggw. von  $\text{NH}_4$ - und Al-Salzen schaden nicht viel. Größere Eisenmengen müssen vorher entfernt werden.

3. Analysen. Gefunden wurden bei Anwendung von ca. 0,03—0,13 Cr in % 98,7—100,9, wobei aber die überwiegende Zahl der Werte näher an 100% liegt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 446—55. 19/12. [3/11.] 1908. Münster i. W. Chem. Inst. d. Univ.)

MEUSSER.

K. Schröder, *Über den Einfluß des Kupfers auf die Ergebnisse der Zimmermann-Reinhardt'schen Eisentitrationsmethode*. Es werden die Verss. beschrieben, welche zu den schon an anderer Stelle (Chem.-Ztg. 32. 907; C. 1908. II. 1291) mitgeteilten Ergebnissen geführt haben. Wurden Kiesabbrände, die 0,3—0,4% Cu enthielten, in der üblichen Weise vorbehandelt und sodann einmal ohne Rücksicht auf das anwesende Cu, ein zweites Mal nach Entfernung desselben titriert, so war zwischen den gefundenen Eisengehalten eine Differenz von 0,1—0,5% festzustellen, und zwar wurde bei Nichtentfernung des Cu zu wenig Fe gefunden. Daß dies Minus auf der B. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beruht, die ihrerseits wieder die Folge einer Autoxydation des Cuprosalzes ist, läßt sich dadurch nachweisen, daß man 15 cem konz. HCl (D. 1,19) in einem Rundkölbchen mit ca. 0,5 cem einer etwa 4 g Cu im l enthaltenden  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. versetzt, bei Siedehitze mit  $\text{SnCl}_2$  reduziert, 25 cem  $\text{H}_2\text{O}$  und einige Tropfen einer schwefelsauren Titansäurelsg. zufügt und nach dem Abkühlen das überschüssige  $\text{SnCl}_2$  mit  $\text{HgCl}_2$  entfernt. Nach einigen Minuten und wiederholtem Umschwenken tritt Gelbfärbung ein. Daß zwischen Cuprisalzen und Ferrosalzen eine umkehrbare, dem Massenwirkungsgesetz unterworfenere Rk. statthat, läßt sich gleichfalls experimentell nachweisen. Löst man 3 g Ferroammoniumsulfat in 100 cem  $\text{H}_2\text{O}$ , fügt 3—5 g Rhodankalium und 5—10 cem konz. HCl hinzu und läßt in diese schwach gerötete Lsg. eine solche von reinem  $\text{CuSO}_4$  in dünnem Strahle einfließen, so tritt an der Einfallstelle dunkle Rotfärbung auf. Läßt man umgekehrt in eine durch  $\text{SnCl}_2$  reduzierte, salzsaure Cu-Lsg., die von überschüssigem  $\text{SnCl}_2$  durch  $\text{HgCl}_2$  befreit ist,  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. einträufeln, so entsteht an der Einfallstelle eine gelbgrüne Färbung, die beim Umschwenken verschwindet.

Um Näheres über die quantitativen Beziehungen zwischen den anwesenden Cu-Mengen und den Resultaten der Fe-Best. zu erfahren, wurde eine große Anzahl vergleichender Bestst. in der Weise ausgeführt, daß Ferriammoniumsulfatlsgg. von



bekanntem Gehalt mit Cu-Lsgg. von gleichfalls bekanntem Gehalt gemischt und unter wechselnden Versuchsbedingungen maßanalytisch analysiert wurden. Es zeigte sich, daß eine Oxydation reiner, kupferfreier, stark saurer Ferro-lsgg. durch den Luftsauerstoff bei dem üblichen Titrationsverf. nicht stattfindet. Bei Anwendung von etwa 0,6 g Fe machte sich bereits die Ggw. von 0,0001 g Cu durch Erniedrigung des Resultats bemerklich. Ihr Maximum erreichte die störende Wrkg. des Cu, wenn ca. 0,034 g zugegen waren; bei weiterer Steigerung der Cu-Menge nahm der Einfluß des Cu wieder ab, um schließlich bei Ggw. von 0,09 g ganz zu verschwinden. Steigerte man den Cu-Zusatz noch weiter, so trat statt des Verlustes ein Mehrverbrauch an  $\text{KMnO}_4$  auf. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 477—92. 30/12. 1903. Wiesbaden. Lab. von MEINEKE & GENOSSEN.) HENLE.

H. Morawitz, *Volumetrische Bestimmung von Mercurisalzen*. Vf. ließ zu  $\frac{1}{20}$  mol. Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  etwa  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von KCN fließen. Sowohl Phenolphthalein als auch Nitrophenol färbte sich um so mehr, als KCN hinzufloß. Er folgert daraus, daß die Rk.:  $\text{Hg}'' + 2\text{CN}' = [\text{Hg}(\text{CN})_2]$  in verd. Lsgg. nicht schnell genug verläuft. Diese Rk. wird durch H' so beschleunigt, daß man das  $\text{HgCl}_2$  wie eine S. titrieren kann. Als Titerflüssigkeit benutzte Vf. KCN, das durch  $\text{BaCl}_2$  carbonatfrei gemacht war. Als Indicator u. Katalysator dienten ca. 10 Tropfen einer  $\frac{1}{50}$ -n. HCl, die mit p-Nitrophenol gesättigt war. Der Titer dieser Lsg. wurde vorher bestimmt. Abgewogen wurde beispielweise 0,1252 g  $\text{HgCl}_2$  u. 0,3104 g, gefunden 0,1254 und 0,3103 bei 100 ccm Endvolumen. Auch mit  $\frac{1}{25}$ -n. Lsg. lassen sich Bestst. mit  $\pm 0,5\%$  ausführen. Das Verf. scheint auch für andere  $\text{Hg}''$ -Salze brauchbar zu sein. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 456—58. 19/12. [16/11.] 1908. Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

F. G. Wiechmann, *Refraktometerstudien*. (Vgl. PRINSEN-GEERLIGS, Archief voor de Java-Suikerindustrie 1907. 121; LANGE, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 177; C. 1908. I. 1427 u. 1493.) Im Vakuumschrank bei  $70^\circ$  ausgeführte Wasserbestat. in rohen und raffinierten Zuckern fallen stets etwas niedriger aus als bei  $100^\circ$  unter normalem Druck angestellte Analysen; erstere Werte sind wohl zuverlässiger. Mit dem Refraktometer erhielt Vf. keine guten Resultate; die gefundenen Wasserprocente wichen ziemlich stark von den durch Trocknen bestimmten ab. Die Tabelle von MAIN (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 1008; C. 1908. I. 180) gibt die Zuckerprocente etwas zu hoch an. Die Aufstellung einer genauen Tabelle für  $20^\circ$  wäre wünschenswert. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 1083 bis 1093. Dezember 1908.) MEISENHEIMER.

J. Pieraerts, *Zum Nachweis der Pentosen mit Orcin und Salzsäure*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1157—62. — C. 1908. II. 1209.) MEISENHEIMER.

A. Alexander Ramsay, *Die Bildung von Formaldehyd in Rohrzuckerlösungen und deren Bedeutung für den Hehnerschen Nachweis von Formaldehyd in zuckerhaltigen Mischungen*. Formaldehyd bildet sich schon beim Erhitzen von Saccharose-lsgg. auf  $100$ — $103^\circ$  in geringer Menge und kann durch die HEHNEBSche Probe nachgewiesen werden; daher ist die letztere in der üblichen Ausführung zum Nachweis von Formaldehyd in Marmeladen u. ähnl. unzuverlässig. (Chem. News 98. 288—89. 11/12. 1908.) MEISENHEIMER.

A. Monvoisin, *Nachteile des als Konservierungsmittel verwendeten Kaliumdichromats für die zur Analyse bestimmte Milch*. (Vgl. GRÉLOT, Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 369; C. 1907. II. 100.) Der obligatorische Zusatz von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu

der zur Analyse bestimmten Milch verhindert den Nachweis von  $H_2O_2$  in der Milch und die Erkennung von gekochter Milch nach der STORCHSchen Methode mittels p-Phenylendiamin. Reine Milch, welche kein  $H_2O_2$  enthält, aber mit  $1\%$   $K_2Cr_2O_7$  konserviert worden ist, gibt mit p-Phenylendiamin die gleiche intensive Blaufärbung wie dichromathaltige Milch, der  $1\%$   $H_2O_2$  zugesetzt worden ist. Die gleiche Rk. gibt gekochte,  $H_2O_2$ -freie, aber mit  $1\%$   $K_2Cr_2O_7$  versetzte Milch und rohe Milch mit oder ohne Zusatz von  $H_2O_2$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1403—4. [21/12.\* 1908.])  
DÜSTERBEHN.

R. K. Dons, *Studien über einige Butterfettsäuren*. Vf. hat durch eingehende Verss. mit reinen Fettsäuren (Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure) die Löslichkeits- und Ausschüttungsverhältnisse (Best. des Verteilungskoeffizienten) dieser SS. studiert sowohl im Hinblick der theoretischen Begründung seines Verf. der Best. der „Caprylsäurezahl“ (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 75; C. 1908. I. 771) als auch zum Zwecke der Ausarbeitung von Verf. zur Abscheidung von Fettsäuren aus Gemischen solcher durch das Ausschüttungsverf. Die Unterss. sind noch auf die Best. der Flüchtigkeit der festen Fettsäuren mit Wasserdämpfen ausgedehnt worden. Die Einzelheiten der Unterss., sowie der darauf begründeten Verf. zur *genauen Best. der Capryl-, Caprin-, Laurin- und Myristinsäure* im Butterfette oder dessen Mischungen mit Cocosfett entziehen sich der Wiedergabe in einem kurzen Referate. An 3 aus reiner Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- u. Ölsäure gefundenen Gemischen wurden an den 3 ersten SS. wiedergefunden:

|                         | vorhanden %: |      |      | gefunden %: |       |       |
|-------------------------|--------------|------|------|-------------|-------|-------|
|                         | I.           | II.  | III. | I.          | II.   | III.  |
| Caprinsäure . . . . .   | 3,8          | 3,5  | 4,0  | 3,62        | 3,32  | 3,65  |
| Laurinsäure . . . . .   | 15,0         | 10,9 | 14,7 | 16,34       | 11,85 | 17,60 |
| Myristinsäure . . . . . | 10,0         | 21,5 | 29,5 | 9,74        | 22,67 | 27,26 |
| Palmitinsäure . . . . . | 35,0         | 30,0 | 14,8 | —           | —     | —     |
| Ölsäure . . . . .       | 36,2         | 37,1 | 37,0 | —           | —     | —     |

(Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 705—25. 15/12. [10/11.] 1908. Kopenhagen. Lab. f. staatl. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel.) RÜHLE.

L. Müller, *Zur Wasserbestimmung in Butter und Margarine*. Das einfachste und genaueste Verf. ist wohl dasjenige von DROOP-RICHMOND (vgl. FABER, Maelkeritidende 20. 199; Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 7; C. 1908. I. 680); vereinfacht wurde es von WINGLER u. v. SURY (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 403; C. 1908. II. 1633) und auf Veranlassung des Vfs. von PAUL FUNKE & Co. (Milch-Ztg. 37. 485; C. 1908. II. 1632) durch Konstruktion des Perplex-App. Dieser wird nochmals beschrieben. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 725—28. 15/12. 1908. Griethausen bei Cleve.) RÜHLE.

A. Hoger, *Untersuchung von Seife, Seifen- und Waschpulvern*. Die Waschpulver des Handels bestehen hauptsächlich aus wenig Seife, mehr Soda und reichlich W. Folgender Analysengang hat sich bei der Unters. von Seifenpulvern als praktisch erwiesen: Wasserbest. 2 g Seifenpulver werden 1 Stde. lang bei  $70^\circ$ , später bei  $100^\circ$  getrocknet. — Best. des freien Alkalis. 5 g Pulver werden mit 100 ccm absol. A. auf dem Wasserbade am Rückfußkühler 5 Minuten lang gekocht, dann filtriert, nach dem Erkalten mit Phenolphthalein versetzt und beim Eintreten einer Rötung mit  $1/10$ -n. HCl titriert. — Fettsäurebest. Der titrierte alkob. Auszug wird zur Trockne gebracht, mit ca. 50 ccm w. W. aufgenommen,



mit 25 ccm n.  $H_2SO_4$  versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Fettsäuren sich als klare, ölige Fl. abscheiden. Die Fettsäuren können auf verschiedene Weise zur Wägung gebracht werden, entweder durch direktes Abfiltrieren, Trocknen und Wägen, event. unter Zusatz einer gewogenen Menge Wachs, oder durch Aufnehmen in Ä.; die äth. Schicht wird dann von der wss. getrennt, der Ä. verdampft und die zurückbleibenden Fettsäuren getrocknet und gewogen. — Best. des gebundenen Alkalis. Durch Best. der bei der Fettsäurebest. verbrauchten Mengen  $H_2SO_4$ . — Best. der Soda in dem bei der Best. des freien Alkalis auf dem Filter gebliebenen Rückstand auf die übliche Weise. — Best. von Wasserglas. Ist bei der Titration der Soda ein gallertartiger Nd. entstanden, so ist Wasserglas vorhanden, daß durch Best. der  $SiO_2$  quantitativ bestimmt wird.

**Harzseifenachweis.** Wird das Waschpulver in Essigsäureanhydrid gelöst und vorsichtig mit 1 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  versetzt, so entsteht eine rotviolette Färbung. Oder: Die abgeschiedenen Fettsäuren werden mit 100 ccm 60%ig. A. gekocht und an einem kühlen Ort stehen gelassen, die klare, abgegossene Fl. wird verdunstet. Bleibt ein harziger Rückstand, so fügt man konz.  $HNO_3$  zu. Lebhaftes Einw. zeigt Harz an, überschüssiges  $NH_3$  erzeugt braunrote Färbung. — Freies Cl. Die wss. Lsg. des Seifenpulvers färbt, mit KJ-Lsg. versetzt, Chlf. violett. Quantitativ: Durch Titration der mit KJ versetzten Lsg. mit  $Na_2S_2O_3$ -Lsg. — Boraxnachweis. Ein Teil des A.-Rückstandes wird mit HCl angesäuert und mit Curcumapapier geprüft. Quantitativ: Nach Ausfällen der Soda mit  $BaCl_2$  titriert man die Borsäure mit  $\frac{1}{2}$ -n. HCl, Methylorange als Indicator. — NaCl wird im A.-Rückstand mittels  $AgNO_3$  nachgewiesen, quantitativ bestimmt man es durch Titration des Cl. — Perborate weist man mit  $KMnO_4$ -Lsg. nach. 2—3 Tropfen werden in die Waschpulverlsg. gebracht; tritt unter Schaumbildung sofortige Entfärbung auf, und ist  $H_2BO_3$  nachgewiesen, so sind Perborate vorhanden. —  $Na_2O_3$ : Tritt obige Rk. auf, und ist keine  $H_2BO_3$  vorhanden, so ist  $Na_2O_3$  zugegen. — Unverseiftes Fett: Wird das Pulver mit Chlf. geschüttelt, so darf letzteres beim Verdunsten keinen fettigen Rückstand hinterlassen. (Pharm. Zentralhalle 49. 1079—82. 31/12. 1908. Karlsruhe.)

HEIDUSCHKA.

**A. Ronchèse, Zur Bestimmung des Ammoniaks im Harz.** Gegenüber H. MALFATTI (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 273; C. 1908. I. 2114) wahrt der Vf. seine Priorität (vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 611; Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 900; C. 1907. II. 1115. 1710). Seine Methode der Anwendung von Formaldehyd weicht nur in kleinen Einzelheiten von der MALFATTI ab. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 757. 15/11. 1908.)

BLOCH.

**Leopold Singer, Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1907.** (Chem. Rev. Fett- u. Harz Ind. 15. 214—17. Sept. 242—46. Okt. 268—77. Nov. 297—301. Dez. 1908 und 16. 5—9. Jan. 1909.)

ROTH-Cöthen.

**Richard Kissling, Neue Konstanten in der Mineralschmierölanalyse.** In der unter gleichem Titel in der Chem.-Ztg. 32. 938; C. 1908. II. 1386 veröffentlichten Abhandlung waren die wichtigen russischen Schmieröle nur durch eine Sorte, das gewöhnliche schwere russische Maschinenöl, vertreten. Zur Ausfüllung dieser Lücke teilt Vf. die Teerzahl, Verteerungs- und Verkokungszahl von 4 russischen Schmierölen von sehr ungleicher Viscosität mit. Der Gehalt an teer- und koksähnlichen Stoffen schwankte bei den 4 Proben Teerzahl 0,168—0,266, nach dem Erhitzen: Verteerungszahl 0,458—0,501, Verkokungszahl 0,355—0,782; Summe der Verteerungs- und Verkokungszahl 0,823—1,240. Nach diesen Zahlen nehmen die russischen

Schmieröle eine mittlere Stellung ein, die pennsylvanischen Schmieröle verhalten sich hinsichtlich ihres Gehalts an Teer, ihrer Verteerungs- und Verkokungszahl am besten, die texanischen am ungünstigsten. Vf. wünscht, daß nach der von ihm angegebenen Methode auch von anderer Seite Mineralschmieröle untersucht würden, besonders solche, die längere Zeit zur kontinuierlichen Schmierung gedient haben. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 16. 3—5. Januar.) ROTH-Cöthen.

F. W. Richardson und W. Walton, *Die Untersuchung von Campheröl auf Campherersatzmittel*. Die direkte Polarisation des (fetten) Campheröles im 100 mm-Rohr gibt mit 0,69 multipliziert den Volumenprozentgehalt an natürlichem Campher; durch Multiplikation mit 0,926 — dem  $D_{15}^{15}$  des Öles erhält man die Anzahl g in 100 g Öl. — Besaß das zu untersuchende Campheröl kein Drehungsvermögen, während die übrigen analytischen Zahlen dem Naturprod. entsprachen, so muß durch Dest. im  $\text{CO}_2$ -Strom auf künstlichen Campher untersucht werden. 10 g des Öles werden in einer 30 ccm-Retorte im Ölbad auf  $200^\circ$  erhitzt u. die Dämpfe in eine gewogene, zweihalsige WOLFFsche Flasche von 120 ccm Inhalt geleitet, welche durch Eis gekühlt und mit einem gläsernen, ebenfalls gewogenen Spiralkühler versehen ist. In dem Retortenhals sammelt sich die Hauptmenge des Camphers als weiße, krystalline M.; nach Abschneiden des Halses wägt man ihn u. löst den Campher in  $\text{CCl}_4$ . Die Gewichts-differenz des Rohres u. die Zunahme der WOLFFschen Flasche entspricht der Gesamtmenge des Camphers. Nach Lösen in  $\text{CCl}_4$ , Wägen der Lsg. wird bestimmt D., Jodzahl und Polymerisation durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zu letzterem Zweck wird die Hälfte der Lsg. in einen 120 ccm-Rundkolben mit seitlichem Tubus gegeben und hierzu  $\frac{1}{2}$  des Volumens konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  langsam, wenn nötig unter Kühlung zugefügt. Nach 5 Min. Einw. wird in den seitlichen Tubus ein umgebogener LIEBIGScher Kühler befestigt, welcher mit einem 250 ccm-Scheidetrichter als Vorlage versehen ist, und durch das Ganze ein Dampfstrom geleitet, bis die Vorlage beinahe gefüllt ist; die abgetrennte  $\text{CCl}_4$ -Schicht wird genau gewogen. Terpentinöl u. Campheröl werden vollständig polymerisiert und sind nicht flüchtig, während 95% des Camphers unverändert überdestillieren. Aus der Änderung von D. und der Refraktometerzahl der  $\text{CCl}_4$ -Lsg. kann man das Gewicht des gesamten Camphers berechnen, während die Polarisation im 200 mm-Rohr ausgeführt, mit 0,22385 multipliziert und mit 0,95 dividiert die Menge des natürlichen Camphers gibt; die Differenz ist künstlicher Campher. Wenn kein Unterschied vorhanden ist, so fehlt natürlicher Campher. — Olivenöl kann durch Dest. im  $\text{CO}_2$ -Strom vollständig von Campher befreit werden und bleibt unverändert zurück. Umsetzungen von bekannter Zus. gaben, nach dieser Methode analysiert, gute Resultate. (The Analyst 33. 463—66. Dez. [4/11.\*] 1908; Pharmaceutical Journ. [4] 28. 3—4. 2/1. 1909.) DITTRICH.

## Technische Chemie.

*Gewinnung von Metallen, welche leichter sind als ihr Elektrolyt.* Eine in Frankreich übliche Vorrichtung wird beschrieben u. abgebildet. Die Kathode ist konisch, die sie umschließende Anode ringförmig; mit der Kathode ist durch einen Widerstand ein lichtschirmartiger Metalldeckel verbunden, der nur wenig in die Lsg. eintaucht und in dem sich die Metallkügelchen sammeln. Sein Durchmesser liegt zwischen dem der beiden Hauptelektroden. Er ist in seinem oberen Teil mit einem leicht geneigten Abflußrohr versehen, das durch die Wand des Elektrolysergefäßes isoliert hindurchgeführt ist. (Elektrochem. Ztschr. 15. 170—72. November 1908.)

W. A. ROTH-Greifswald.



**N. Piltshikow**, *Technische Elektrochemie in Rußland*. Außer Ätznatron- und Bleichkalkfabriken arbeiten in Rußland Kupferwerke elektrolytisch; letztere zum Teil nach einem eigenen Verf., bei dem die Fe-Salze an den Bleianoden unter Rührung unschädlich gemacht werden, während sich das Cu gut niederschlägt. Auch in Rußland soll der Luftstickstoff elektrisch nutzbar gemacht werden. Der Bogen brennt in einem umgekehrten Trichter, der sich in eine stark gekühlte Schnecke fortsetzt, durch die Luft gesaugt wird. Auch elektrisches Gerben und Beladen des Leders mit Cu wird in Rußland ausgeführt, desgleichen elektrische Wasserreinigung durch Ozonisation. Der Vf. gibt zum Schluß eine Übersicht über Rußlands jährliche Mineralförderung. (Elektrochem. Ztschr. 15. 169—70. Nov. 1908.)

W. A. ROTH-Greifswald.

**K. Goldschmidt**, *Die Entzinnung der Weißblechabfälle und ihre wirtschaftliche Bedeutung*. Es werden die Methoden zur Entzinnung von Weißblechabfällen und von gebrauchten verzinnnten Gegenständen, nämlich die elektrolytische Entzinnung und die Entzinnung mittels trocknen Chlorgases, beschrieben, u. es wird die Entw. der Entzinnungsindustrie im Laufe der letzten 30 Jahre geschildert. (Stahl u. Eisen 28. 1919—26. 30/12. 1908. Essen.)

HENLE.

**G. Guillemin und B. Delachanal**, *Untersuchung der okkludierten Gase, welche in einem komplexen, manganhaltigen, von Gasblasen durchlöcherten Messing enthalten waren*. Das fragliche Messing bestand aus 60,15% Cu, 0,94% Sn, 0,39% Pb, 1,19% Fe, 0,23% Al, 2,34% Mn und 34,76% Zn. Die Gasentw. begann bereits unterhalb Rotglut und nahm mit steigender Temp. zu. 50 g der Legierung lieferten das 3,5fache ihres Vol. = 21 ccm Gas; dasselbe bestand aus 79,1% H, 3,9% Methan, 8,9% CO und 8,1% CO<sub>2</sub>. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1309—11. [14/12.\* 1908.])

DÜSTERBEHN.

**Henri Rousset**, *Zucker und Melasse. Industrielle Verfahren der Krystallisation des Zuckers aus unreiner Lösung*. Übersicht über die Fortschritte in der Gewinnung der Nachprodd. in der Rübensuckerfabrikation. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 419—28. 6/12. 1908.)

MEISENHEIMER.

**Eng. Stuyvaert**, *Die Saturation der Rübensäfte*. Fortsetzung der früher begonnenen zusammenfassenden Darst. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 956; C. 1908. I. 2049), umfaßt Kalkbehandlung u. erste Saturation. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 1051—82. Dez. 1908.)

MEISENHEIMER.

**Carl G. Schwalbe**, *Probleme der Zellstoff- und Kunstseideindustrien*. Kurze Besprechung der chemischen Fragen der Zellstoffindustrie und verwandter Industriezweige. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2401—5. 20/11. [23/10.] 1908. Darmstadt.)

HÖHN.

**Frédéric Reverdin**, *Farbstoffe*. Übersicht über die neuen Farbstoffe in Hinsicht auf ihre Verwendung in der Färberei. (Moniteur scient. [4] 23. I. 14—26. Januar.)

BLOCH.

**F. Muhlert**, *Über Trisazofarbstoffe des Resorcins*. (Vgl. PAUL, Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2086; C. 1908. II. 1704.) Resorcin kuppelt in ätzalkal. Lsg. mit 3 Mol. p-Diazotoluolchlorid unter B. eines unl., braunschwarzen Farbstoffs; ebenso reagiert es in ätzalkal. Lsg. auf 3 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure, diazotierte Naphthionsäure oder Safranin. Derartige Trisazofarbstoffe entstehen auch durch Einw. von 1 Mol. einer Diazoverb. auf 1 Mol. eines Resorcindisazofarbstoffs. Bezüglich ihrer beizenziehenden Eigenschaften stehen diese Trisazofarbstoffe zwischen den

Mono- und Disazofarbstoffen des Resorcins. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2611—12. 25/12. [30/11.] 1908. Hildesheim.) HÖHN.

C. Piest, *Über die Nitration von Baumwolle*. Unters. der Frage, welchen Einfluß die Vorbehandlung der Nitrierbaumwolle (Bleichen, Waschen mit SS. und Alkalien) auf ihr Verhalten bei der Nitrierung und die Zus. der Nitrierungsprodd. hat. Die Verss. ergaben, daß die zur Reinigung der Baumwolle erforderliche Behandlung mit verd. h. NaOH und verd. SS. auf die Kupferzahl keinen Einfluß zu haben scheint. Dagegen wird um so mehr Cellulose in Oxycellulose übergeführt, je stärker die Baumwolle gebleicht wird. Zu starkes Bleichen scheint für die Erzielung eines hohen Stickstoffgehaltes der *Nitrocellulose* nachteilig zu sein. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2497—99. 4/12. [10/10.] 1908. Hanau. Pulverfabrik.) HÖHN.

Karl Voigt, *Über die Schmelzbarkeit der Aschen von Brennstoffen*. Die Erfahrungen des Vfs. widersprechen den Angaben von FELLNER und ZIEGLER (vgl. C. 1908. II. 1397). Die auf die Asche im Innern des Calorimeters oder der calorimetrischen Bombe wirkende Temp. ist nicht immer die gleiche; die Maximaltemp. hängt bei gleichen Substanzmengen und Sauerstoffdrucken auch ab vom Heizwert und der Schnelligkeit des Entzündens und Verbrennens. Unter verschiedenen Hitze-graden erzeugte *Schlacken* können für Vergleiche in bezug auf Schmelzbarkeit nicht gut benutzt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2461—62. 27/11. [27/10.] 1908. Hannover.) HÖHN.

Alfons Bujard, *Über den Luftzusatz zum Steinkohlenrohgas*. Die Arbeit ist im wesentlichen Literaturzusammenstellung. Der Luftzusatz zum Rohgas hat den Zweck, die Regenerierung des Gasreinigungsmasse in den Reinigern selbst vorzunehmen. Verss. des Vfs. ergaben, daß bei einem Luftzusatz von z. B. 1, 1½ und 2 Vol.-% zum Rohgas nach der Reinigung noch ein Luftgehalt von einigen Zehntelprozent verbleibt, gleichgültig, ob 1, 1½ oder 2%, ursprünglich zugesetzt worden sind. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2499—2502. 4/12. [24/10.] 1908. Stuttgart. Städt. chem. Lab.) HÖHN.

## Patente.

Kl. 12q. Nr. 204848 vom 14/2. 1908. [10/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 202170 vom 7/12. 1907; vgl. C. 1908. II. 1221.)

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von p-Phenylendiamin*. Bei weiterer Bearbeitung der Rk. des Hauptpatents hat sich ergeben, daß sich danach auch das *p-Chloranilin* in *p-Phenylendiamin* umwandeln läßt, daß man also zu letzterem gelangt, wenn man an Stelle des *p-Dichlorbenzols* hier das *p-Chloranilin* in Ggw. von *Kupferverbö.* mit *Ammoniak* unter Druck erhitzt.

Kl. 12q. Nr. 204884 vom 2/7. 1907. [10/12. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 4-Amino-2-nitrobenzoesäure*. Zu der bisher unbekanntem, zur Darst. von Farbstoffen dienenden *4-Amino-2-nitrobenzoesäure* gelangt man, wenn man die *2,4-Dinitrobenzoesäure* in Abwesenheit von Alkalien oder als Alkali wirkenden Substanzen in der Wärme behandelt. Vermeidet man nicht die Ggw. von Alkalien bei der Reduktion, so entstehen in größeren Mengen Nebenprodd. In



Ggw. von Kalk oder Ammoniak entstehen außerdem noch die beiden möglichen isomeren Nitroaminosäuren nebeneinander. Aus h. W., in dem sie zll. ist, krystallisiert die neue S. in gelben bis braunen Krystallen, F. 234—235° unter Zers.; sie löst sich in essigsauerm Natrium u. Alkalien, sowie in viel k. Salzsäure u. gibt eine ll. Diazoverb. In A. und Aceton ist die S. ll.

Kl. 12<sub>q</sub>. Nr. 204951 vom 10/12. 1907. [14/12. 1908].

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Anilin und dessen Homologen*. Man hat bisher die Austauschbarkeit von Chlor gegen die Aminogruppe bei Benzolderivaten nur dann beobachtet, wenn außer dem Chlor ein zweiter Substituent von stark sauren Eigenschaften im Benzolkern in o- oder p-Stellung vorhanden war. Entgegen dieser Beobachtung hat sich ergeben, daß in dem *Chlorbenzol*, bezw. dessen Homologen, z. B. dem *Chlortoluol*, das Chlor beim Erhitzen mit *Ammoniak* unter Druck bei Ggw. von *Kupferverb.* durch die Aminogruppe ersetzt werden kann; die Ausbeute an Anilin beträgt etwa 80%.

Kl. 12<sub>q</sub>. Nr. 204972 vom 24/1. 1908. [14/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 202564 vom 15/11. 1907; vgl. früheres Zus.-Pat. 202565; C. 1908. II. 1306 u. 1307.)

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von p-Phenylendiaminmonosulfosäure*. In gleicher Weise wie nach dem Zus.-Pat. 202565 aus der p-Chloranilin-o-sulfosäure gelangt man auch aus der isomeren *p-Chloranilinum-sulfosäure* ( $\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} : \text{Cl} = 1 : 3 : 4$ ) zu der *p-Phenylendiaminmonosulfosäure*, wenn man erstere mit Ammoniak bei Ggw. von Kupfersalzen unter Druck erhitzt.

Kl. 12<sub>q</sub>. Nr. 205036 vom 14/8. 1907. [14/12. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des 1,3-Diaminoanthrachinons*. Analog dem Verfahren des Pat. 148110 (vgl. C. 1904. I. 328) gelangt man zu Derivaten des 1,3-Diaminoanthrachinons, welche zur Darst. von Farbstoffen dienen sollen, wenn man die durch Substitution im Benzoyl- oder im Phthalsäurerest oder in beiden Benzolkernen sich ableitenden *Derivate der Diaminobenzoyl-o-benzoessäure*, in welcher gemäß der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{COOH} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)_2$  die beiden Aminogruppen in demselben Kern, und zwar in den Metastellungen zur Carbonylgruppe stehen, für sich allein oder in Ggw. indifferenten Fll., wie W., Salzlösungen, A. oder Nitrobenzol, oder mit sauer wirkenden Mitteln, wie verd. Mineralsäuren oder sauren Salzen, besonders aber mit organischen SS. erhitzt. Die zur Darst. der genannten Diaminobenzoylbenzoessäurederivate dienenden *Di- und Polynitrobenzoylbenzoessäuren* lassen sich durch Behandlung der entsprechenden substituierten o-Benzoylbenzoessäuren in schwefelsaurer Lsg. mit Salpeterschwefelsäure und event. Reinigung der erhaltenen Prodd. darstellen. Die Reduktion dieser Nitroverb. zu den Aminobenzoylbenzoessäuren kann in üblicher Weise z. B. mit Eisen und Essigsäure in wss. oder wss.-alkoh. Lsg. erfolgen.

*1-3-x-Triaminomethylantrachinon*. Die aus der *p-Toluyl-o-benzoessäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{COOH} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ , erhaltene *Trinitro-p-toluyl-o-benzoessäure* (aus Eg. krystallisiert, F. 217—218°, wl. in W., ll. in h. organ. Mitteln, aus denen sie beim Erkalten krystallisiert; mit überschüssiger Natronlauge unter Zers. dunkelbraune Leg.) gibt bei der Reduktion die *Triamino-p-toluyl-o-benzoessäure* (in k. organ. Mitteln wl.), welche, in Ammoniak gel. und in sd. Eg. eingeführt, das *1-3-x-Triamino-2-methylantrachinon* quantitativ in gelbten Nadeln (F. oberhalb 300°) sofort

rein ergibt. Es ist l. in konz. Schwefelsäure fast farblos, welche Lsg. beim Erhitzen unter Borsäurezusatz rötlich, beim Versetzen mit Formaldehyd in der Kälte tief reinblau wird; wl. in niedrigsd., organ. Mitteln, in hochsd., z. B. Nitrobenzol leichter l. Zur Darst. des neuen Anthrachinonderivats kann man die Triamino-p-toluylo-benzoessäure auch unmittelbar mit Eg. erhitzen, wobei es sich bei kurzem Erhitzen auf dem Kp. des Eg. in Krystallen abscheidet. Weiterhin läßt sich die Überführung in das Triaminomethylantrachinon bewirken durch Erhitzen der S. für sich allein auf höhere Temp., z. B. über 300°, oder durch mehrstündiges Kochen der Triamino-p-toluylo-benzoessäure mit W. oder den Lsgg. von Natriumacetat, Kochsalz, Kupfersulfat oder anderen Salzen, oder durch kurzes Erhitzen mit Nitrobenzol und anderen indifferenten Fl. Ferner können an Stelle des Eg. andere SS., wie verd. Essigsäure oder verd. Mineralsäuren, angewandt werden. Die Kondensation erfolgt mit solcher Leichtigkeit, daß bereits im Verlauf der Reduktion zum Teil die B. des Anthrachinonderivats erfolgt; dieses kann dann aus dem Eisen-schlamm durch Herauslösen, z. B. mit Nitrobenzol gewonnen werden. — Das in analoger Weise aus der *Dinitro-p-toluylo-benzoessäure*, bezw. der *Diamino-p-toluylo-benzoessäure* erhaltene, bereits zum Teil in der Reduktionsflüssigkeit gebildete *1,3-Diamino-2-methylantrachinon* krystallisiert in Form gelbroter, feiner Nadeln, F. 273—276°. Lsg. in konz. Schwefelsäure schwach gelblich, die auf Zusatz von wenig Formaldehyd tiefblau wird.

*I-3-Diamino-2-methoxyanthrachinon*. Die aus der *p-Anisoylbenzoessäure*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{matrix} C_6H_4(OCH_3)$ , erhaltene *Dinitrosäure* (F. nicht ganz scharf 205—215°) gibt bei der Reduktion in alkoh. Lsg. die *Diamino-p-anisoylo-benzoessäure*, welche bei 215° schmilzt und dabei in das *I-3-Diamino-2-methoxyanthrachinon* (ll. in Alkalien, verd. Mineralsäuren u. h. Eg., zl. in h. W. u. h. AA., schwerer l. in Bzl., Toluol oder Xylol) übergeht, das natürlich auch durch Erhitzen der Diaminosäure mit Eisessig und Fällen mit W. als rotgelbe Nadeln, F. 225—230°, erhalten wird. Mit Schwefelsäure gelbe Lsg., die beim Erhitzen mit Borsäure weinrot, in der Kälte mit wenig Formaldehyd blauschwarz wird, welche Färbung bei Zusatz von wenig Eis zuerst in Schmutzigrot dann in Rotviolett übergeht.

Kl. 12 q. Nr. 205 037 vom 24/9. 1907. [14/12. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von p-Aminodiazobenzol und Derivaten desselben*. Das bisher in einheitlicher Form nicht erhältliche *p-Aminodiazobenzol* wird in einfachster Weise erhalten, wenn man die *Diazoverb. des Acetyl-p-phenylendiamins*, z. B. des *Acetyl-p-phenylendiamins* in wss. Lsg. mit Mineralsäuren erhitzt, doch erfolgt die Verseifung auch schon, wenn auch langsam, bei gewöhnlicher Temperatur. In gleicher Weise lassen sich auch die Diazoverbb. der Derivate des Acetyl-p-phenylendiamins, z. B. des *Acetyl-p-toluylendiamins* unzersetzt verseifen. Das Ende der Rk. ist erreicht, wenn eine Probe mit einer sodaalkal. Lsg. von  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R. in der Kälte keinen Farbstoff gibt.

Kl. 12 q. Nr. 205 076 vom 2/8. 1906. [14/12. 1908].

Chemische Fabriken vorm. Weller-fer-Meer, Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von reinem  $\alpha$ -Naphthylamin*. Dieses Verf., welches sich durch große Einfachheit vor den bisherigen Methoden zur Darst. von reinem  $\alpha$ -Naphthylamin auszeichnet, besteht darin, daß man *technisches  $\alpha$ -Naphthylamin* oder auch das nicht destillierte *Reduktionsprod. des technischen  $\alpha$ -Nitronaphthalins* mit einer geringen Menge Xylol bis zum Eintreten einer homogenen Mischung erwärmt u. aus der erkalteten Schmelze den größten Teil des reinen  $\alpha$ -Naphthylamins in üblicher



Weise, z. B. durch Abschleudern, von dem im Lösungsmittel befindlichen  $\beta$ -Naphthylamin befreit. Im ersteren Falle gewinnt man ein  $\alpha$ -Naphthylamin vom E. 47,5 bis 48° frei von  $\beta$ -Naphthylamin, im letzteren Falle ein solches vom E. 47–47,5°, welches sich nur durch eine schwache Färbung von dem reinen Prod. aus technischem (destilliertem)  $\alpha$ -Naphthylamin unterscheidet. Die Scheidung der beiden noch im Lösungsmittel befindlichen Naphthylamine wird in bekannter Weise unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit ihrer salzsauren Salze bewirkt.

Kl. 12q. Nr. 205149 vom 28/7. 1907. [17/12. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., Verfahren zur Darstellung von Leukodiaminoanthrachinonen, bezw. Diaminoanthrachinonen und ihren hydroxylierten oder sulfurierten Derivaten. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß bei der Einw. von Ammoniak auf Leukochinizarine in glatter Rk. Leukoderivate von Diaminoanthrachinonen gebildet werden, aus denen durch Oxydation, so z. B. durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure, sich die entsprechenden Diaminoanthrachinone besonders glatt gewinnen lassen. Aus dem Leukochinizarin wird auf diesem Wege über das Leuko-1,4-diaminoanthrachinon (kleine Blättchen mit grünem Metallglanz, die pulverisiert ein gelbbraunes Pulver geben, das sich bei 272° zersetzt) das 1,4-Diaminoanthrachinon (Pat. 135561, vgl. C. 1902. II. 1232) erhalten, aus dem Leuko-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinon (erhalten nach Patent 148792 oder aus dem 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon des Pat. 125579, C. 1901. II. 1188, durch Reduktion mit Hydrosulfit) über das Leukodiaminodioxyanthrachinon (große Nadeln, die zerrieben ein rotes Pulver geben, das sich bei 284° zersetzt) ein neues Diaminodioxyanthrachinon, das 1,4-Diamino-5,8-dioxyanthrachinon, das bei der Kondensation mit p-Toluidin in Pyridinlsg. das bekannte 1,4-Di-p-tolylamino-5,8-dioxyanthrachinon liefert; aus dem Leukoalizarinbordeaux ein mit dem vorigen isomerer Körper. In ähnlicher Weise reagiert das Leuko-1,4,5-trioxyanthrachinon mit Ammoniak. Die Rk. findet ebenso statt bei Anwendung von alkoh. wie von wss. Ammoniak. Bei Anwendung von verschiedenen Leukochinizarinsulfosäuren werden offenbar zunächst auch die entsprechenden Leukoverbb. gebildet, die aber in diesem Falle besonders leicht in Farbstoffe übergehen, so daß man am zweckmäßigsten nur diese abscheidet. So wird aus der Leukochinizarin-5-sulfosäure (Pat. 148792, vgl. C. 1904. I. 557) ein violetter Farbstoff erhalten, aus dem man mit Salzsäure die 1,4-Diaminoanthrachinon-5-sulfosäure in kleinen braunen Krystallen gewinnt. Diaminoanthrachinone und Leukodiaminoanthrachinone sind wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen. Insbesondere zeichnen sich die Leukoderivate dadurch aus, daß ihre Aminogruppen sich schon bei niedriger Temp. teilweise oder vollständig durch Arylaminoreste ersetzen lassen.

Kl. 12q. Nr. 205150 vom 15/11. 1907. [17/12. 1908].

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Sulfanilsäure. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß, in Analogie zu dem Verf. der Patt. 148749 u. 145604 (vgl. C. 1904. I. 554 und 1903. II. 1098), bezw. den Angaben in den Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3805, wonach die 1-Brombenzol-2,4-disulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak in Anilin-2,4-disulfosäure übergeht, die Chlorbenzol-p-sulfosäure beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in Ggw. von Kupferverb. leicht das Chloratom gegen die Aminogruppe austauscht und in die Sulfanilsäure übergeht.

Kl. 17b. Nr. 205008 vom 12/5. 1907. [10/12. 1908].

Friedrich Rudolf Seyfarth, Breslau, Verfahren und Vorrichtung zur Vereisung von Flüssigkeiten mittels ausströmender Kohlensäure. Dieses Verf., welches

bezweckt, niederrieselnde Fl. zwecks Kühlung geschlossener Räume mittels vergasender *Kohlensäure* zum Gefrieren zu bringen, unterscheidet sich von dem bisher üblichen dadurch, daß eine geeignete, von der Innenwandung eines geschlossenen Gefäßes niederrieselnde Fl., z. B. verd. Essigsäure, die zu ihrer Erstarrung nur wenig Kälte braucht, unmittelbar von *vergasender Kohlensäure* angeblasen wird, wodurch unabhängig von der Größe des Gefäßes, bezw. der Stärke des sich bildenden Eisblockes, je nach der längeren oder kürzeren Dauer der Rieselung beliebig starke Lagen Eis bei geringem Kohlensäureverbrauch schnell erzeugt und so auch größere Räume, z. B. Wohnzimmer, Säle und dergl. gekühlt werden können.

**Kl. 17g. Nr. 204807** vom 5/3. 1908. [8/12. 1908].

**B. Hecker**, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren und Vorrichtung zur Zerlegung flüssiger Gasgemische, z. B. atmosphärischer Luft, in ihre Bestandteile*. Die Zerlegung solcher verflüssigter Gasgemische, wie z. B. fl. Luft, geschieht bekanntlich nach der Art der in der Spiritusindustrie üblichen Fraktionierung u. Rektifizierung, wobei die aufsteigenden, leichter kondensierbaren Dämpfe in einen möglichst innigen Kontakt mit der in den bekannten Kolonnen von oben herabrieselnden kälteren Fl. gebracht werden; um hierbei die für die Rektifizierung nötige Oberfläche zu erhalten, muß man entweder eine sehr große Anzahl Kolonnenböden anbringen oder bei Benutzung der bekannten Perlenkolonnen letztere sehr hoch machen, was den Betrieb beschwerlich macht. Dies wird nun dadurch vermieden, daß die in der Kolonne herabrieselnde Fl. in einer ausreichenden Anzahl von Abteilungen wiederholt, z. B. mittels rotierender Transportschnecken, auf- und abgewogter Siebböden oder Zerstäuber emporgehoben wird und dann in einem feinen Regen niederfällt, wodurch eine erhöhte Rektifikationswrkg. des App. erzielt wird.

**Kl. 18b. Nr. 205210** vom 6/6. 1907. [18/12. 1908].

**Rudolf Schieszl**, St. Pölten, Österr., *Verfahren zur Herabminderung des Kohlenstoffgehaltes von Gußeisen*. Nach diesem Verf. wird dem geschmolzenen Gußeisen der überschüssige Kohlenstoff durch einen Zusatz von geschmolzenem *Natriumhydroxyd* entzogen, wobei letzteres in Natriumcarbonat übergeführt wird; dabei wird gleichzeitig Wasserstoff entwickelt, der zur Verbrennung kommt. Durch die hierbei stattfindende Erhitzung wird der im Eisen noch verbleibende Kohlenstoff in *Perlit* verwandelt.

**Kl. 21b. Nr. 205078** vom 12/3. 1907. [8/12. 1908].

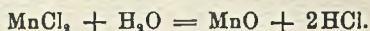
**Hugh Rodman**, Pittsburg, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Plantéplatten, deren wirksame Masse von im Elektrolyten unlöslichen und inerten Stoffen durchsetzt ist*. Zur Herst. von *Plantéplatten*, deren wirksame M. von unl., inerten Stoffen durchsetzt ist, um das Schwinden des Bleischwammes und die damit verbundenen Nachteile zu vermeiden, wird die Platte nach diesem Verf. mit *Barythydrat*lg. durchtränkt u. hierauf in eine verd. Schwefelsäurelg. eingetaucht, wodurch innerhalb der Poren schwefelsaures Barium niedergeschlagen wird; oder aber man trocknet die mit Barythydratlgg. getränkte Platte an der Luft, wodurch sich in der porösen M. Bariumcarbonat bildet, welches sich, sobald die Platte für den Gebrauch in die Erregerflüssigkeit (Schwefelsäure) gebracht wird, in Bariumsulfat verwandelt.

**Kl. 21b. Nr. 205089** vom 9/7. 1905. [9/12. 1908].

**Jon Spillotopol**, Bukarest, *Galvanisches, nach Erwärmen wirksames Element*. Man hat bereits den Umstand, daß durch Erwärmen von Zinn und Chromchlorid Chromchlorür und Zinnchlorür entstehen, die beim Abkühlen wieder in Zinn und



Chromchlorid zerfallen, bei der Herst. galvanischer Elemente benutzt. Das Wesentliche des neuen Elements besteht nun darin, daß man unter Anwendung von Zinn als negativer Polelektrode und Chromchlorid als Erregerflüssigkeit als *Depolarisationsmasse* ein Gemisch von Graphit und Manganchlorür benutzt, welches mit W. und gegebenenfalls etwas Salzsäure gesättigt worden ist. Hierbei tritt nämlich bei der Erhitzung eine Spaltung unter Chlorwasserstoffbildung ein:



Es kann aber auch aus Manganchlorür (bezw. Manganoxydul) u. Salzsäure in Ggw. von W. Mangansuperoxydhydrat und Chlor entstehen. Es sind demnach in dem neuen Elemente statt des einen für gewöhnlich gebrauchten Depolarisators zwei Depolarisatoren vorhanden, was bei der Entnahme starker Ströme und der damit verbundenen starken Wasserstoffentw. von besonderem Wert ist.

Kl. 21b. Nr. 205090 vom 12/5. 1907. [9/12. 1908].

Heinr. Traun & Söhne, vorm. Harburger Gummi-Kamm-Co., Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von chemisch widerstandsfähigen Behältern aus mit Gummi überzogenem Metallblech*. Diese Gefäße für primär und sekundär wirkende Elemente, zum Aufbewahren von SS. und Laugen etc., werden in der Weise hergestellt, daß mit vulkanisierbarem Hart- oder Weichgummi bezogene, passend geschnittene Metallblechstücke so zusammengebogen werden, daß an den Verbindungsstellen Gummi auf Gummi zu liegen kommt, und daß sodann die Fugen durch *Vulkanisierung* gedichtet werden.

Kl. 21b. Nr. 205091 vom 11/4. 1908. [9/12. 1908].

Wilhelm Schleenbäcker, Berlin, *Zweiflüssigkeitselement*. Dieses Element verwendet neben einem Kohlendiaphragma ein Gemisch von *Salpetersäure* und *Schwefelsäure* als *Depolarisator* und die Sulfate der Lösungsmetalle, insbesondere *Zink- und Magnesiumsulfat* als *Erregersalze*.

Kl. 21b. Nr. 205227 vom 26/1. 1906. [14/12. 1908].

Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, V. St. A., *Elektrode für elektrische Stromsammler mit alkalischem Elektrolyten*. Bei dieser Elektrode für elektrische Stromsammler mit alkal. Elektrolyten, deren vorzugsweise aus Nickelhydroxydverb. bestehende und von im Elektrolyten unl. blattförmigen Metall durchsetzte wirksame M. in einen Behälter mit durchbrochenen Wandungen eingebettet ist, besteht der Blattmetallzusatz zur wirksamen M. aus *Kobalt* oder aus einer *Kobalt und Nickel* enthaltenden *Legierung*, wodurch die Kapazität noch mehr gesteigert werden soll als bei dem bisher zu diesem Zweck allein angewendeten Nickel allein.

Kl. 21b. Nr. 205322 vom 25/10. 1905. [18/12. 1908].

Friedrich Warschauer, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Primär- und Sekundärelemente mit auf einem Träger elektrolytisch aufgelagerten wirksamen Metallen oder Metalloxyden*. Um eine solche Elektrode von möglichst großer Dauerhaftigkeit und möglichst kleinem toten Gewicht herzustellen, überzieht man den Masseträger, der in an sich bekannter Weise aus einem beliebigen leichten leitenden Stoff, z. B. aus einer Platte aus Aluminium besteht, mit Wachs, Paraffin od. dgl. und macht ihn hierauf, z. B. durch Graphitieren, Metallisieren u. dgl. oberflächlich leitend. Die so vorbereitete Platte wird dann in einem Bade elektrolytisch mit einem Überzug von Blei, Zink, Cadmium, Nickel, Eisen etc. versehen. Superoxydüberzüge können in gleicher Weise entweder unmittelbar oder aber aus den erhaltenen Metallniederschlägen in einem zweiten Bade elektrolytisch erzeugt werden.

Kl. 21r. Nr. 205581 vom 4/8. 1905. [28/12. 1908].  
 (Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; vgl. C. 1908. I. 1007 u. die früheren  
 Zus.-Patt. C. 1908. I. 1008; II. 361 u. 555.)

Hans Kužel, Baden b. Wien, und Julius Pintsch, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrische Glühlampen*. Das Verf. des Hauptpat. und der früheren Zus.-Patt. 194890 und 194891 wird dahin ausgestaltet, daß zur Herst. der daselbst gekennzeichneten plastischen Massen aus hochschmelzenden kolloidalen Metallen oder Metalloiden *kolloidale Oxyde oder Hydroxyde derselben Metalle* angewandt werden. Ferner können entsprechende plastische MM. auch aus schwer schmelzbaren, pulverförmigen Metallen und Metalloiden durch Mischen mit kolloidalen Oxyden oder Hydroxyden schwer schmelzbarer Metalle hergestellt werden, wobei in beiden Fällen die Anwendung jeglicher, insbesondere organ. Bindemittel vermieden wird, und die Überführung der kolloidalen Körper in den kristallinen Zustand durch Erhitzen bis zur Weißglut in einer *reduzierenden Atmosphäre*, z. B. Wasserstoff, erfolgt.

Kl. 21g. Nr. 204872 vom 23/2. 1908. [9/12. 1908].

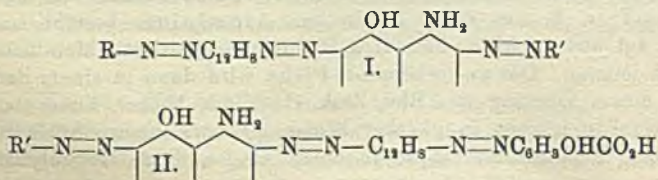
Paul Harraß, Schöneberg, *Einrichtung zur Feststellung des Härtegrades von Röntgenröhren durch mit einem Metallstück versehene Leichteile*. Um die schädliche Einw. der Strahlen auf die *menschliche Hand*, welche bisher allgemein zur Feststellung des *Härtegrades von Röntgenröhren* benutzt wurde, zu vermeiden, wird nun an Stelle der Hand ein *natürliches Fleischstück* benutzt, welches in den Massenverhältnissen von Knochen und Weichteilen ungefähr der menschlichen Hand entspricht u. mit irgend einem Metallstück versehen wird, damit es die notwendigen drei *Schattentiefen* (des Metalls, der Knochen und der Weichteile) ergeben kann. Das Fleischstück muß natürlich gegen Fäulnis, z. B. durch Einlegen in Formalinlösung oder Kochen und Überziehen mit einem für Röntgenstrahlen durchlässigen, die Luft abschließenden Überzug, z. B. aus Paraffin, Celloidin u. dgl., geschützt werden.

Kl. 22a. Nr. 204574 vom 11/2. 1908. [1/12. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffs*. Ein besonders zur Farblackbereitung geeigneter *Monoazofarbstoff* wird erhalten, wenn man die Diazoverb. aus *3-Chlor-6-nitranilin-4-sulfosäure*, welche man durch Einw. von Ammoniak auf 1,3-Dichlor-4-nitrobenzol-6-sulfosäure erhält, mit  $\beta$ -Naphthol kombiniert. Die so erzielten Lacke sind lebhaft orange gefärbt; sie zeichnen sich durch ihre Öllunlöslichkeit, gute Deckkraft und Spritechtheit, ferner durch Kalkechtheit und Hitzebeständigkeit aus. Ganz hervorragend ist ferner insbesondere ihre Lichtbeständigkeit.

Kl. 22a. Nr. 204707 vom 12/11. 1907. [3/12. 1908].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von grünen Trisazofarbstoffen oder deren Färbungen*. Dem Diamingrün, welches als Prototyp für grüne, durch das Formelbild I. ausgedrückte Trisazo-





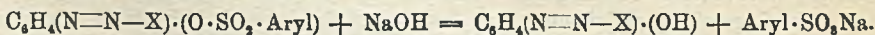
farbstoffe gelten kann, analoge Farbstoffe, bei denen die Gruppierung in der Weise vertauscht ist, daß  $\text{OHNH}_2$  sich wechselseitig ersetzen, werden erhalten, wenn man die Zwischenkörper aus Tetrazodiphenyl u. Salicylsäure oder o-Kresotinsäure in saurer Lsg. mit 1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfosäure kombiniert und die so erhaltenen Disazofarbstoffe in alkal. Lsg. in Substanz oder auf der Faser mit Diazoverbb. kuppelt. Die so gewonnenen Farbstoffe, welche durch das Formelbild II. ausgedrückt werden, zeichnen sich von den bekannten Diamingrünfarbstoffen durch erhöhte Intensität, Licht- und Waschechtheit aus; die auf der Faser erzeugten sind nahezu absolut waschecht.

**Kl. 22a. Nr. 205080** vom 15/4. 1906. [14/12. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders für die Herstellung blauerter Farblacke geeigneten Monoazofarbstoffs*. Ein durch große Farbkraft u. einen Blaustich der Nuance ausgezeichnete Farblacke liefernder Monoazofarbstoff wird erhalten, wenn man 2-Diazonaphthalin-1-sulfosäure mit  $\beta$ -Oxynaphthoesäure-2,3 (F. 216°) vereinigt.

**Kl. 22a. Nr. 205152** vom 28/2. 1906. [19/12. 1908].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Diazoverbb. der Arylsulfosäureester des o-Aminophenols, bezw. seiner Substitutionsprodd. von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Aryl} \end{matrix}$  im Gegensatz zu den Diazokörpern mit freier Hydroxylgruppe, d. h. denen des o-Aminophenols und dessen Substitutionsprodd., sehr energisch und quantitativ mit allen Azokomponenten reagieren. Die Farbstoffe lassen sich dann durch kurzes Erhitzen mit verd. Natronlauge in die entsprechenden Azofarbstoffe des o-Aminophenols überführen:



Zu den für dieses Verf. nötigen Arylsulfosäureestern gelangt man entweder, wie BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 241) es zur Darst. des p-Toluolsulfosäure o-aminophenolesters beschrieben hat, durch Behandlung der Substitutionsprodd. des o-Nitrophenols mit Arylsulfochlorid bei Ggw. eines Alkalis oder durch Einw. von Arylsulfochlorid auf o-Aminophenol und dessen Derivate in alkal. Lag.

**Kl. 22a. Nr. 205251** vom 13/3. 1906. [18/12. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von schwarzen Polyazofarbstoffen*. Schwarze, in vorzüglicher Weise zum Färben der Halbwolle geeignete Farbstoffe werden erhalten, wenn man das tetrazotierte Zwischenprodukt: p-Aminobenzolazo- $\gamma$ -säure mit 2 Molekülen den Glycinrest:  $-\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  enthaltender Komponenten oder mit 1 Mol. einer derartigen Komponente und 1 Mol. einer anderen Komponente vereinigt. Durch den Eintritt des Essigsäurerestes in das Farbstoffmolekül wird die Affinität der Farbstoffe zur Wolle sehr stark herabgemindert, während ihre große Affinität zur Baumwollfaser erhalten bleibt. — Zur Darst. der neuen Farbstoffe verfährt man in der Weise, daß man das tetrazotierte Zwischenprod.: p-Aminobenzolazo- $\gamma$ -säure z. B. mit 2 Mol. m-Aminophenyl- oder Tolyglycin oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. eines Glycins und 1 Mol. m-Phenyl- oder Toluyldiamin,  $\gamma$ -Aminonaphtholsulfosäure, 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure, 1,6- oder 1,7-Naphthylaminsulfosäure etc. oder eines in der Aminogruppe substituierten Derivates der angeführten SS. kuppelt. Selbstredend kann man zu den Farbstoffen mit ganz analogen Eigenschaften auch gelangen, indem man die genannten Komponenten in etwas anderer Reihenfolge mit-



einander vereinigt, so z. B., wenn man die Diazoverb. von p-Aminobenzolazo-1,6-naphthylaminsulfosäure mit 1 Mol.  $\gamma$ -Säure kuppelt, mit 1 Mol. Nitrit weiter diazotiert und dann mit m-Aminophenylglycin oder m-Aminotolylglycin kombiniert.

**Kl. 22b. Nr. 204411** vom 9/8. 1907. [8/12. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Leuko-1,4-diarylhydrazinoanthrachinonen, bzw. deren Oxydationsprodukten*. Analog dem Verf. nach Pat. 91149 (vgl. C. 97. I. 1189) werden beim Behandeln von *Leukochinizarin* mit *Arylhydrazinen* neue Körper erhalten, die ebenso in der Form ihrer Leukoverbb. als in derjenigen der entsprechenden Oxydationsprodd. gelb sind und deren *Sulfosäuren* gelbbraune, bzw. rotbraune *Wollfarbstoffe* darstellen. Diese Sulfosäuren werden direkt aus *Leukochinizarin* u. *Arylhydrazin-sulfosäuren* erhalten unter Anwendung von Verdünnungsmitteln, wie Phenol, Glycerin etc. So färbt das aus *Leukochinizarin* und *Phenylhydrazin-p-sulfosäuren* erhaltene *Leukoderivat* Wolle in gelbbraunen Nuancen, die durch SS. u. Ammoniak nicht verändert werden, hat aber keinen ausgesprochenen Farbstoffcharakter. Wird in die wss. Lsg. desselben nach dem Zusatz von kautischen Alkalien Luft eingeleitet, so geht die Farbe der Lsg. von gelb über grün u. blau in rotbraun über, indem ein *rotbrauner Farbstoff* gebildet wird; mit Schwefelsäure gibt er eine braunrote Lsg., während das *Leukoderivat* sich darin mit gelbgrüner Farbe löst.

Auch die in derselben Weise erhältlichen *Arylhydrazinderivate* der substituierten *Chinizarine* sind gelb. Das einzige bisher bekannte *Arylhydrazinderivat* der *Anthrachinonreihe* ist das in Pat. 99078 (C. 98. II. 1152) beschriebene *Kondensationsprod.* von *Phenylhydrazin* mit *Dichloranthrachrysondisulfosäure*. Es ist angeblich ein Wolle in saurem Bade rot, chromgebeizte Wolle rotviolett färbender Farbstoff. Aus *Chinizarin* selbst und *Phenylhydrazin* konnte kein normales *Kondensationsprod.* erhalten werden; nur bei längerer Dauer der Einw. entstehen geringe Mengen von dem nachfolgend beschriebenen, aus *Leukochinizarin* und *Phenylhydrazin* darzustellenden *Leuko-1,4-diphenylhydrazinoanthrachinon*, indem offenbar ein Teil *Chinizarin* reduziert wird und das so gebildete *Leukochinizarin* nachträglich mit *Phenylhydrazin* reagiert. Aus *Nitrobenzol* krystallisiert das *Leuko-1,4-diphenylhydrazinoanthrachinon* in kleinen, metallisch glänzenden, gelben Krystallen (F. 256° unter Zers.), in Alkalien und verd. SS. ist es unl., in indifferenten Mitteln swl. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe, die durch Borsäure in ein rotstichiges Gelbbraun übergeht. Durch stärkeres Erhitzen werden beide Lsgg. rotbraun. Durch Behandeln mit k., methylalkoh. Natronlauge wird das *Leukoderivat* in ein gut charakterisiertes *Oxydationsprod.* übergeführt. Dieses ist in indifferenten Mitteln viel leichter l. als das Ausgangsmaterial und krystallisiert aus Bzl. in glänzenden, bei etwa 240° schmelzenden, rotbraunen Nadeln. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist kirschrot. Der Analyse nach liegt wahrscheinlich keine *Hydrazo-*, sondern eine *Azoverb.* vor. Dafür spricht auch die Beständigkeit des wohl als *1,4-Disbenzolazoanthrachinon* zu bezeichnenden Körpers gegen *Oxydationsmittel*, so z. B. beim Kochen der Benzollsg. mit Quecksilberoxyd. Die *Kondensationsprodd.* aus *Leuko-1,4,5-trioxyanthrachinon* u. *Leuko-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinon* werden in analoger Weise erhalten. Dieselben sind infolge des Vorhandenseins von mindestens einer *Hydroxylgruppe* l. in Alkali.

**Kl. 22b. Nr. 204905** vom 6/12. 1907. [8/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198507 vom 19/4. 1907; vgl. C. 1908. I. 2071.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Benzanthronreihe*. Es wurde gefunden, daß sich die Darst. der Farbstoffe des Hauptpat. auch dadurch bewirken läßt, daß man auf die



Aminoverbb. des Benzanthrone, bezw. Benzanthronchinolins an Stelle der Salze des Kupfers die Salze anderer Metalle zur Einw. bringt. Als Beispiele seien *Quecksilberchlorid*, *Eisenchlorid*, *Fluorchrom*, *Aluminiumchlorid*, *Nickelchlorür*, *Kobaltchlorür*, *Chlorsilber*, *Vanadinchlorid* u. a. m. genannt. Statt eines einzelnen Metallsalzes kann man auch Gemische zweier oder mehrerer anwenden. Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe sind in ihren Eigenschaften und Reaktionen identisch mit denjenigen des Hauptpatentes 198507.

**Kl. 22b. Nr. 205095** vom 10/8. 1907. [15/12. 1908].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von roten Wollfarbstoffen*. Behandelt man acetylierte 1-Aminoanthrachinone, welche im Anthrachinonkern in 2-Stellung Cl, Br, CH<sub>3</sub> oder einen anderen Substituenten enthalten, oder die Derivate dieser Acetylkörper mit alkal. Kondensationsmitteln, so gelangt man zu neuen Körpern, Derivaten des sogenannten *Anthrapyridons*. Es hat sich nun gezeigt, daß in denjenigen dieser Anthrapyridonderivate, welche im Anthrachinonkern in 4-Stellung zur NH-Gruppe halogenisiert sind, das 4-Halogenatom beim Erhitzen mit *Arylaminen*, eventuell unter Zusatz von Natriumacetat od. dgl., sehr leicht gegen eine Arylaminogruppe ausgetauscht wird. Die erhaltenen *Arylaminoanthrapyridone* bilden sulfiert sehr wertvolle rote Wollfarbstoffe von hervorragender Echtheit.

*4-p-Toluido-2-methylanthyrapyridon*, aus p-Toluidin und 4-Chlor-2-methylanthyrapyridon, rotbraune Krystalle; durch Sulfurieren wird daraus der Farbstoff erhalten. Die Patentschrift beschreibt noch die Darst. des Farbstoffs aus p-Toluidin und 2,4-Dichloranthrapyridon. Die so und aus anderen Arylaminen erhaltenen Farbstoffe sind l. in W. mit rotvioletter bis gelbroter Farbe, unl. in A., Ä., Bzl., Eg. Sie lösen sich in Schwefelsäure mit roter bis gelbroter Farbe, welche auf Zusatz von Borsäure nicht verändert wird.

**Kl. 22b. Nr. 205096** vom 30/11. 1907. [15/12. 1908].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe*. Durch Kondensation der in Pat. 148792 (vgl. C. 1904. I. 557) beschriebenen *Leukochinizarin-5-sulfosäure* mit *Monoalkylaminen* im Verhältnis von 1 Mol. Leukochinizarinsulfosäure auf 2 Mol. Alkylamin werden *blaue Wollfarbstoffe* erhalten, die sämtliche bisher bekannten, im sauren Bade färbenden Alizarinfarbstoffe weit übertreffen. Die neuen Farbstoffe egalisieren tadellos und besitzen eine hervorragende Alkaliechtheit und gute Lichtechtheit, sowie eine Reinheit des Farbtons, die der von Triphenylmethanfarbstoffen sehr nahe kommt und welche mit den seither bekannten Alizarinwollfarbstoffen nicht zu erreichen war.

*1,4-dimonoäthylaminoanthrachinon-5-sulfosaures Kali*, aus leukochinizarin-5-sulfosaurem Kali und Monoäthylamin, blaue, bronzeglänzende Nadeln, in W. zwl. mit rein blauer Farbe. Durch Zufügen von überschüssiger Mineralsäure wird ein braunroter Nd. erhalten. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper farblos auf, Borsäurezusatz läßt die Lsg. unverändert. Der Farbstoff färbt Wolle im sauren Bade in klaren blauen Tönen an. Die Nuance ist weit grünstichiger als die mit Alizarinsaphirol B erzielte. Das aus Methylamin erhaltene *dimonomethylaminoanthrachinon-5-sulfosaure Kali* stimmt in seinen chemischen und färberischen Eigenschaften fast vollständig mit dem Äthylderivat überein.

**Kl. 22b. Nr. 205097** vom 12/12. 1907. [16/12. 1908].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Flavopurpurin*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Über-

führung von *Anthraflavinsäure*, bezw. von *anthrachinon-2,6-disulfosauren Salzen* in Flavopurpurin in technisch vorzüglicher Weise bewerkstelligt werden kann unter Anwendung von Alkalilauge von üblicher oder noch wesentlich geringerer Konzentration (30—50%) u. bei Temp., die 200° nicht zu übersteigen brauchen, wenn man die Alkalimenge so bemißt, daß sie mindestens das 20—25-fache der Anthraflavinsäure, bezw. das 10—12-fache der Anthrachinon-2,6-disulfosäure beträgt. Dadurch unterscheidet sich das neue Verf., bei dem auch gleichzeitig Oxydationsmittel verwendet werden können, vorteilhaft von dem, dem gleichen Zweck in analoger Weise dienenden, nach Pat. 194 955 (vgl. C. 1908. I. 1229), welches an die Benutzung von hoch konz. Alkalilsg. u. an Temp. über 200° gebunden ist.

Kl. 22<sup>b</sup>. Nr. 205 214 vom 5/3. 1908. [18/12. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Farbstoffen der Anthracenreihe*. Wasserlösliche Farbstoffe der Anthracenreihe werden erhalten, wenn man die durch Einw. von Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln auf *heteronucleare  $\alpha$ -Aminoanthrachinonsulfosäuren*, bezw.  *$\alpha$ -Alkylaminoanthrachinonsulfosäuren* erhältlichen *Halogenamino-*, bezw. *Halogenalkylaminoanthrachinonsulfosäuren* mit *Mono-*, bezw. *Dialkylaminen* in Ggw. von Katalysatoren, wie z. B. Kupferpulver, nach Analogie des Pat. 185 546 (vgl. C. 1907. II. 862) behandelt. So stellt der aus *2,4-dibrom-1-aminoanthrachinon-5-sulfosaurem Natrium* u. *Monomethylaminlösung* unter Zusatz von Kupferpulver erhältliche Farbstoff in trockenem Zustand ein blaues Pulver dar, das auch in k. W. zll. mit blauer Farbe ist. Diese Lsg. wird durch Essigsäure oder verd. Natronlauge nicht verändert, durch verd. Salzsäure schwach rötlich gefärbt. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb. Zusatz von Borsäure bewirkt in der Kälte zunächst nur eine geringe Vertiefung der Farbe; beim Erhitzen wird die Lsg. rotviolett u. zeigt rote Fluoreszenz. Durch Zusatz von Formaldehyd wird die konz., schwefelsaure Lsg. blau. Der Farbstoff gibt auf chromgebeizte und ungebeizte Wolle rein blaue Töne von hervorragender Echtheit. Der Farbstoff aus *bromierter Äthylaminoanthrachinon-5-sulfosäure* und *Monoäthylamin* unterscheidet sich von dem vorigen hauptsächlich durch eine sehr viel grünere Nuance.

## Bibliographie.

- Vageler, P., Die mineralischen Nährstoffe der Pflanze. Leipzig 1908. 8. 136 SS. mit 3 Figuren. Leinenband. Mark 3.
- Vogl, A. v., Ludwig, E., und Kremel, A., Kommentar zur 8. Ausgabe der Österreichischen Pharmakopöe. Band I, 1. Hälfte u. Band II. Wien 1908. Lex. 8. mit 164 Figuren. Mark 26,50.
- Band I. 1. Hälfte: Pharmazeutische Präparate. VII u. 134 SS. Mark 4,50.
- Band II: Arzneikörper aus den 3 Naturreichen in pharmakognostischer Beziehung. 598 SS. mit 164 Fig. Mark 22.
- Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. Herausgegeben von F. POSKE. Generalregister für Jahrgang 11—20: 1898—1907, bearbeitet von O. Ohmann. Berlin 1908. Lex. 8. 75 SS. Mark 5.
- Ziegler, J. H., Konstitution und Komplementät der Elemente. Bern 1908. gr. 8. 100 SS. Mark 2.
- Die Struktur der Materie und das Welträtsel. Berlin 1908. gr. 8. 98 SS.