

Apparate.

Carl Reinhardt, *Automatische Hebereinrichtung*. Die in Fig. 9 abgebildete, aus beliebigem Material herstellbare Einrichtung zeigt von *a*–*b* die Merkmale eines automatischen Hebers; durch Öffnung *c* (Ansaugen von Luft) kann das Leerlaufen des Heberrohres verhindert und das selbsttätige Wiederfunktionieren desselben bewirkt werden; *d* ist eine Verlängerung des Hebers, die auch eine Fernleitung vorstellen oder in eine Rinne führen kann zwecks Fortlaufenlassen oder Weiterleiten von Fl. Die *Einrichtung* eignet sich außerdem *zum Nachfüllen von Bassins* u. dgl., weil sie niemals leer laufen kann und selbständig in Tätigkeit tritt, sobald das Niveau über die Hebermündung gelangt, weiter zum *Abziehen der überstehenden Fl.* bei Fällungen, Mutterlaugen, schlammigen Ndd. etc., wo das Absetzen der festen MM. erst allmählich erfolgt (Einhängen oder Stützen des Hebers nach Maßgabe des Absetzens der festen Teile), weiter als selbsttätiger Überlaufheber, besonders wenn Durchmesser des Hebers und der des Zulaufrohres korrespondieren. Ist Öffnung *c* mit oder ohne Hahn mit einem Flüssigkeitsbehälter verbunden, so kann der *Apparat* eine genaue *Mischung von Flüssigkeiten* gestatten. (Chem.-Ztg. 33. 40. 12/1. Lüneburg.)

BLOCH.

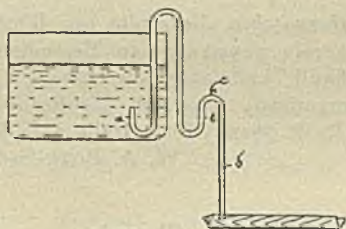


Fig. 9.

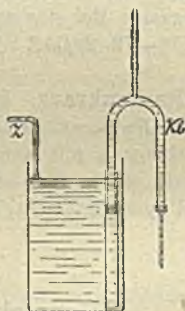


Fig. 10.

H. Rebenstorff, *Eine Verwendung des „gefüllt bleibenden“ Hebers*. Der früher (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 243; Chem.-Ztg. 32. 635; C. 1907. II. 1201; 1908. II. 561) beschriebene Heber kann auch dazu dienen, die *Flüssigkeit aus der Tiefe eines Gefäßes abrinnen zu lassen*, während sie von oben frisch nachströmt, z. B. um das beim Auswässern von Gegenständen durch Salzaufnahme schwerer gewordene W. beständig abzubebern und dabei das Niveau der Oberfläche unverändert zu erhalten. Man läßt den von einer Stativklemme *Kl* festgehaltenen Heber in ein etwas weiteres Rohr hineinragen, das im Gefäß aufrecht steht (vgl. Fig. 10). Der Heber wird, auch mit Kugel im Saugrohr, geliefert von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau. (Chem. Ztg. 33. 50. 14/1. Dresden.)

BLOCH.

Bernhard Tolmacz, *Hahnpipette*. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2551. 11/12. 1908. — C. 1908. II. 469.) BLOCH.

P. B. Dallimore, *Schmelzpunkte*. Zur Best. der *Schmelzpunkte* von *Fettsäuren*, *Wachs* u. ähnlichen Substanzen benutzt Vf. ein dünnwandiges, U-förmiges Glasrohr, dessen einer Schenkel länger ist. Der kürzere Schenkel ist am Ende rechtwinklig nach auswärts in eine Spitze mit feiner Öffnung ausgezogen. Das Glasrohr wird mit der geschmolzenen Substanz gefüllt, nach dem Erkalten an einem Thermometer befestigt und in ein Wasser-, Öl- oder Luftbad gebracht. Ist die Temp. des F. erreicht, so drückt die im längeren Schenkel befindliche, größere Substanzmenge aus der Öffnung des kürzeren Schenkels einen Tropfen der geschmolzenen M. heraus und man hat so ein gutes Erkennungszeichen des F. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 802. 19/12. 1908.) HEIDUSCHKA.

Zupanec und König, *Quecksilberdampflampe für Schulversuche*. Es ist im Original ein App. beschrieben u. abgebildet, mit welchem man das Licht, welches durch glühenden u. stromleitenden Hg-Dampf im Vakuum entsteht, den Schülern vorzeigen kann, und in welchem gleichzeitig das Prinzip der Quecksilberluftpumpe zur Darstellung gelangt. Der patentierte App. ist von PAUL HAACK, Wien IX/3, Garelligasse 4, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 33. 12. 4/1.) BLOCH.

B. Marzetti, *Über die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf das Spintherometer*. Es ist die Frage, ob das ultraviolette Licht nur auf den negativen Pol wirkt, oder auf beide. Der Vf. macht den einen Pol durch eine dünne Oxydschicht für ultraviolettes Licht unempfindlich. Das Funkenpotential wird nur dann erniedrigt, wenn der empfindliche, bestrahlte Pol der negative ist. Ferner wird die Wrkg. der Reflexion u. Diffusion des Lichtes studiert. Wird der positive Pol bestrahlt, so wird das Licht auf den negativen reflektiert und so das Potential herabgesetzt; stets ist nur der negative Pol der wirklich empfindliche. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 576—79. 22/11.* 1908. Pisa. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

Joh. Rautenkranz, *Verhalten der thermischen Meßgeräte bei Wechselströmen verschiedener Frequenz*. Das Resultat der rein physikalischen Messungen ist, daß Thermodikatoren mit konstantem Empfindlichkeitsfaktor für Gleich- u. Wechselstrom, sowie auch für schnelle Schwingungen, praktisch identische Angaben machen. (Physikal. Ztschr. 9. 911—15. 15/12. [Sept.] 1908. Halle a. S. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Alexander von Humboldt als Vorläufer der Lehre von der Isomerie*. Der Ausdruck „Isomerie“ rührt von BERZELIUS (1830) her, die ersten isomeren Verbb. waren LIEBIGS knallaures Silber (1824) u. WÖHLERS cyansaures Silber. Die Möglichkeit der Isomerie führte GAY-LUSSAC (1824) darauf zurück, „daß sich die nämlichen Bestandteile nach mehreren verschiedenen Weisen untereinander zu verbinden vermöchten“, u. ähnlich äußerte sich BERZELIUS später. Aus HUMBOLDT'S Schrift: „Versuche über die gereizte Muskel- u. Nervenfasern, nebst Vermutungen über den chemischen Prozeß des Lebens in der Tier- und Pflanzenwelt“ (1797), ergibt sich, daß er schon vor den Obengenannten die Möglichkeit der Isomerie mit völliger Klarheit erfaßt, die Existenz chemischer Substanzen von gleicher Zus., aber ungleichen Eigenschaften mit größter Bestimmtheit angekündigt

u. die Tragweite seiner Lehre mit erstaunlicher Voraussicht abgeschätzt hat; auch das bedingende Moment der Verschiedenheit erkannte er bereits richtig. Es heißt u. a. im 1. Band S. 127 u. ff. und im 2. Band S. 137 u. 260 u. ff.: Was man häufig als „Umbüllung“ eines chemischen Bestandteiles (α) der Körper durch einen zweiten (β) bezeichnet, besagt nichts anderes, als daß α mit β derartig miteinander verbunden sind, daß β seine Affinität gegenüber α entfaltet; hierdurch wird α gehindert, die ihm in isoliertem Zustande zukommenden Eigenschaften frei zu äußern, weshalb denn, sobald ($\alpha + \beta$) mit einem dritten Körper reagiert, das Spiel einer zusammengesetzten Verwandtschaft beginnt. Der Terminus „Umhüllung“ reduziert sich also auf den allgemeinen Begriff der „Bindung“, deren Erscheinungen des Näheren zu erklären unsere chemischen Kenntnisse aber noch nicht ausreichen, so daß die eigentliche Natur der Substanzen nicht enträtselt werden kann Es wird nicht mehr genügen, nach den sicheren Regeln der heutigen Analyse bloß die qualitativen u. quantitativen Verhältnisse der Elemente festzustellen — u. demgemäß z. B. dreierlei Grubengase, obwohl sie in Wahrheit nicht minder differierende Eigenschaften zeigen wie die drei Stickstoffoxyde, dennoch sämtlich für „schweren Kohlenwasserstoff“ zu erklären —, vielmehr muß die Chemie die *Art* auffinden, auf die sich die Elemente gegenseitig verbinden, und sie muß hierfür bestimmte Kriterien angeben . . . ; kein Wunder also, daß zwei solche Stoffe auch in physiologischer Hinsicht völlig verschieden reagieren (Chem.-Ztg. 33. 1—2. 2/1.)

BLOCH.

P. von Weimarn, *Der krystallinisch-flüssige Zustand als allgemeine Eigenschaft der Materie.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1323—27. — C. 1908. II. 1910.)

V. ZAWIDZKI.

Max Münden, *Zur Wahrung der Priorität hinsichtlich der Mitteilung des Herrn P. P. von Weimarn: „Der krystallinisch-flüssige Zustand als allgemeine Eigenschaft der Materie“.* (Vgl. v. WEIMARN, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 166; C. 1908. II. 1910). Vf. weist darauf hin, daß er schon früher (Kongreß deutscher Naturforscher und Ärzte 1901, Abt. für Physik, Berichte S. 63) gezeigt habe, daß der allgemeine mkr. Zustand der Materie in Form, Organisation und biologischem Verh. mit den Stäbchen, Kokken, Fadenpilzen, dem Granulum, den Fäden der Zellen, Chromosomen etc. übereinstimmt und umgekehrt. Vf. hat dann die Beziehungen zwischen belebtem und unbelebtem Gebiet weiter bearbeitet (cf. Der Chthonoblast, die belebende morphologische und physiologische Grundlage alles sog. Belebten und Unbelebten, BARTH, Leipzig; ferner Archiv für Entwicklungsmechanik der Organismen 24. Heft 4 [1907]; 26. Heft 1 [1908]). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 304—5. Dez. 1908. Hamburg.)

GROSCHUFF.

P. von Weimarn, *Die Prioritätsansprüche des Herrn Max Münden.* (s. vorst. Ref.) Vf. erklärt, daß er sich mit der Frage der Identität der belebten und un- belebten Substanz nie speziell beschäftigt habe. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 305. Dez. [15/12.] 1908. Petersburg.)

GROSCHUFF.

Wilhelm Biltz, *Über die Temperaturabhängigkeit der Valenz zwischen Metallen und Sauerstoff.* Es ist noch nicht bekannt, wie die Wertigkeit eines Elements einem anderen oder einer Gattung anderer gegenüber von dem Drucke und der Temp. beeinflußt wird. Hierzu muß man für ein verschiedenes wertiges Element die Grenzen seiner konstanten Valenz ermitteln und dann diese Wertigkeitsgrenzen vergleichen. Die Schwierigkeit liegt in dem Umstande, daß Grenzen dieser Art bisweilen nicht existieren, daß häufig Valenzstufen verschiedenen Grades nebeneinander bestehen. Günstiger liegt die Aufgabe bei Metalloxyden, die durch

heterogene Gleichgewichte verknüpft sind, wo Phasen wie höheres Metalloxyd, niederes Metalloxyd, Sauerstoff und Metalloxyd, Metall und Sauerstoff auftreten. Vf. demonstriert dieses Verhältnis an Hand der Existenzgebiete von CuO , Cu_2O , Cu im Temperatur-Druckdiagramm. Vergleicht man Punkte der Wertigkeitsgrenze von gleichem Sauerstoffdruck, so erhält man die *Valenzisobare*, die Abhängigkeit der Valenz von der Temp. Die experimentelle Ermittlung ist indessen nicht immer unmittelbar möglich, mittelbar aber noch nicht genügend verfolgt, so daß nach NERNST auf Grund des Wärmetheorems für heterogene Gleichgewichte Näherungswerte gesucht werden müssen. Um die Annäherung der Werte an die Wirklichkeit kennen zu lernen, prüft Vf. die nach NERNST aus Tensionswerten berechneten Dissoziationswärmen mit calorimetrisch oder anderweitig ermittelten Daten und findet die Übereinstimmung befriedigend.

Es werden dann die Wertigkeitsgrenzen für die einzelnen Oxyde berechnet und zusammengestellt. Zur Zeichnung der Valenzisobaren ergeben sich folgende Gleichgewichtstemp. für den Sauerstoffdruck einer Atmosphäre, die durch Interpolation aus den nach den im Original mitgeteilten Daten gezeichneten Wertigkeitsgrenzen ermittelt wurden. Die erste Zahl ist T , die zweite t :

PtO_2 | PtO 703°, 430°; PtO | Pt 828, 555; PdO_2 | PdO 453, 180; PdO | Pd 1148, 875; CuO | Cu_2O 1383, 1110; Cu_2O | Cu 2073, 1800; Ti_2O_3 | Ti_2O 1148, 875; Ti_2O | Ti 2138, 1865; PbO_2 | Pb_2O_3 663, 390; Pb_2O_3 | Pb 888, 615; PbO | Pb 2513, 2240; Sb_2O_5 | Sb_2O_4 723, 450; Sb_2O_4 | Sb_2O_3 1333, 1060; Sb_2O_3 | Sb 2763, 2490; Co_2O_3 | CoO 1168, 895; CoO | Co 3133, 2860; Fe_2O_3 | Fe_3O_4 2243, 1970; Fe_3O_4 | Fe 3298, 3025; MnO_2 | Mn_2O_3 843, 570; Mn_2O_3 | Mn_3O_4 1363, 1090; Mn_3O_4 | MnO 2773, 2500; MnO | Mn 4323, 4050. Die Anordnung nach steigender Zersetzungstemp. des niedrigsten Oxyds ist zugleich die absteigende Ordnung für den Edelmetallcharakter. Eine Kontrolle für die Reihenfolge der Salze in der Spannungsreihe lehrt, abgesehen vom Ti , die übereinstimmende Folge. Betrachtet man die Kurventafel der Valenzisobaren im Original, so zeigt sich die Neigung der Linie um so stärker bei einem Element mit mehr als zwei Wertigkeitsmöglichkeiten, je gesättigter die Verb. ist, und je mehr sich die Kurve dem Nullpunkt nähert, das bedeutet eine abnehmende Affinität des Metallatoms zum Sauerstoff, die Affinität ist um so größer, je weiter die Oxydverbindung (Metall) von der erreichbaren Stufe ist. Das läßt sich so verallgemeinern: „Unabhängig von der Natur des Metalls und unabhängig von dem Betrage seiner Valenz wird die Neigung der Valenzisobare um so stärker, je niedriger die Temp. ist.“ Die Tangenten der Neigungswinkel wachsen im allgemeinen mit abnehmender Temp. Für Temp. bis 1200° liegen ausnahmslos die Tangenten über 1, bei 1200—2200° zwischen 1 und 0,5 und bei Temp. darüber zwischen 0,3 bis 0,1. Die absolute Größe der Wertigkeit spielt dabei keine Rolle, es kommt nur auf den Betrag der Wertigkeitsänderung an. Außer den untersuchten Metallen gibt es noch anscheinend zwei kleinere der Regel nicht folgende Klassen, nämlich solche, bei denen die Oxyde endotherm aus den höheren Oxyden und Metall entstehen, wie Iridiumssequioxyd, und einige niedere Oxyde, deren Wärmetönung beim Übergang in das höhere Oxyd und Metall nahezu Null ist, wie bei den Wolfram-, Molybdän- und Zinnoxyden. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908. 25 Seiten. 31/10. [Oktober] 1908. Clausthal.)

MEÜSSER.

F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe und G. Urbain, *1. Bericht des Internationalen Atomgewichtsausschusses für 1909. Wasserstoff*. Aus Synthesen des W. durch W. A. NOYES und Bestat. MORLEYS ergab sich als mittlerer Wert unter Berücksichtigung aller älteren Daten für H 1,00779 (1,008 abgerundet). — *Chlor*. NOYES und WEBER fanden aus dem Verhältnis $\text{H} : \text{HCl}$ $\text{Cl} = 35,457$, EDGAR aus dem Verhältnis $\text{H} : \text{Cl} = 35,468$ und aus $\text{H} : \text{HCl}$ $\text{Cl} = 35,467$. Aus diesen

und früheren Messungen von EDGAR, DIXON, GUYE, GAZARIAN ergibt sich der Wert 35,46. — *Schwefel*. BAUME und PERROT haben aus 18 Bestst. der D. des H_2S den Wert $S = 32,070$ abgeleitet. Diese Zahl stimmt mit von RICHARD und JONES erhaltenen gut überein, wenn $Ag = 107,88$ gesetzt wird. — *Blei*. Bestst. von BAXTER und WILSON durch Analyse des Chlorids ergeben den höheren Wert 207,10. — *Cadmium*. BLUM hat das At.-Gew. durch Umwandlung des Oxyds in das Sulfid zu bestimmen versucht und zwischen 112,50—112,88 gefunden. — *Tellur*. Nach neueren Verss. BAKERS und BENNETTS und älteren PELLINIS, GUTBIERS, KÖTHNERS, NORIS', SCOTTS, STAUDENMEYERS und anderer erscheint die Zahl 127,5 als angemessenste. MARCKWALD erhielt bei der Entwässerung der Tellursäure Werte zwischen 126,65 und 126,84, durch die Te unter das At.-Gew. des J käme. Bei dem Gewicht der höheren Zahl erscheint die Erörterung über Te noch nicht abgeschlossen. — *Rhodium*. HÜTTLINGER hat durch Reduktion von Rhodium-pentamminchlorid durch H_2 Werte erhalten, die von dem früheren Wert 102,9 nach SEUBERT und KOBBE nicht sehr abweichen. — *Palladium*. WÖRNLE hat aus Reduktionen des Palladosamminchlorids den Wert 106,708 wahrscheinlich mit den alten Werten für N und Cl ermittelt. HAAS und KRELL haben aus Reduktionen des Bromids ($N = 14,037$ und $Br = 79,953$) den Wert 106,75 erhalten. Mit den neueren Zahlen für N und Cl ergab sich der Wert für Pd sehr nahe $= 106,7$ mit nicht größerer Unsicherheit als 0,05. Nach Verss. von KEMMERER ist der niedere Wert 106,434 jedoch als weniger sicher anzunehmen.

Europium. JANTSCH erhielt bei Analyse des Sulfats die Zahl 152,03 gegen 152, das beibehalten wird. — *Erbium*. HOFMANN und BURGER haben durch Fraktionierung von Erbium ein Oxyd von etwas höherem Verbindungsgewicht als die alte Erbia erhalten und nennen das Element *Neo-Erbium*. Das wahrscheinlichste At.-Gew. ist nach ihren Verss. 167,43. Doch ist der alte Wert 167,4 vorläufig beibehalten. — *Ytterbium*. Dessen Zerlegung in zwei Elemente durch URBAIN *Neoytterbium* und *Lutetium* durch AUER VON WELSBACH *Aldebaranium* und *Cassioplum* gab At.-Geww. von 170,6—174,02, resp. von 172,90 und 174,23. Da URBAIN die Priorität hat, so sind seine Namen vorzuziehen. — *Niobium* hat nach unter EDGAR SMITHS Leitung unternommenen Bestst. das At.-Gew. 93,5. — *Radium*. Der Neuberechnete Wert nach THORPE und Frau CURIE ist 226,4.

Im letzten Bericht (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1—4; C. 1908. I. 506) ist schon darauf hingewiesen worden, daß durch neuere Unterss. die fundamentalen Werte einer Verbesserung bedürften. Dies ist versucht worden, und zur Berechnung der neuen Tabelle sind folgende Werte für die Elemente benutzt worden: H 1,008, C 12,000, N 14,007, Cl 35,460, Br 79,916, Ag 107,880, K 39,095, S 32,070. Die um 3—5 Einheiten in der dritten Stelle bestehende Unsicherheit beim Silber ist berücksichtigt worden. Bei der Berechnung der übrigen At.-Geww. sind die Zahlen RICHARDS und seiner Mitarbeiter in den Vordergrund gestellt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 11—17. 23/1. 1909. [24/12. 1908]; Chem.-Ztg. 33. 2—3. 2/1.; Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. I. I—VII; Ztschr. f. angew. Ch. 22. 146—148; Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 147—51; Ztschr. f. physik. Ch. 65. 385—89. 26/1.; Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 75—80. 9/1.)

MEUSSER.

C. S. Hudson, *Hydratbildung in Lösung als die Ursache von gewissen Löslichkeitsbeeinflussungen*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 63—66. — C. 1909. I. 242.)

MEISENHEIMER.

Earl of Berkeley, E. G. J. Hartley und C. V. Burton, *Über die osmotischen Drucke von Calciumferrocyanid*. 1. *Konzentrierte Lösungen*. Die Vff. benutzten eine Membrane, die osmotischen Drucken bis zu 150 Atm. ohne merkbares Durchdringen der Lsg. Widerstand leistete. Bei dem Vers., die von PORTER (Proc. Royal

Soc. London Serie A. 79. 519; C. 1907. II. 1373) aufgestellte Gleichung experimentell zu bestätigen, ergab sich trotz vieler Vorsichtsmaßregeln keine gute Übereinstimmung (3% Abweichung). Dies ließ sich so erklären, daß die Formel von PORTER sich auf osmotische Drucke im Vakuum bezieht, während die Experimente bei Atmosphärendruck ausgeführt waren. Berücksichtigt man diesen Faktor, so stimmen die der umgerechneten Formel entsprechenden Werte mit den beobachteten überein, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Gewichts-Konzentration	Unveränderte Gleichung	Umgerechnete Gleichung	Beobachteter Druck
49,966	135,04 Atm.	131,45 Atm.	130,66 Atm.
47,219	116,05 "	112,96 "	112,84 "
42,889	88,99 "	86,61 "	87,09 "
39,503	72,54 "	70,61 "	70,84 "
31,388	42,38 "	41,24 "	41,22 "

(Proc. Royal Soc. London Serie A. 81. 434. 22/12. [5/11.*] 1908.)

BUGGE.

E. Bose, *Bemerkungen zu einer Veröffentlichung des Herrn R. Lorenz* (vergl. S. 121). Die Bemerkungen LORENZs über die *Sauerstoffelektrode* sind zum Teil nicht neu, zum Teil unrichtig. Der Satz, daß „chemisch umkehrbare Elemente thermodynamisch nicht umkehrbar zu sein brauchen“, beruht auf einem Mißverständnis. Die Verss. des Vf. über die Knallgaskette (Ztschr. f. physik. Ch. 34. 700; C. 1900. II. 833) beweisen, daß die Reaktion $\text{Platinoxid} + \text{Wasserstoff} = \text{Platin} + \text{Wasser}$ reversibel verläuft. Daher ist auch die Knallgaskette in diesem Sinne ein umkehrbares Element. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 11—12. 1/1. 1909. [2/12. 1908].) SACKUR.

Ch. Marie, *Überspannung und Viscosität*. Von dem Gedanken ausgehend, daß die *Viscosität des Elektrolyten* für die Arbeit der Gasblasenentw. bedeutsam sein kann, stellt Vf. Verss. mit Elektrolyten von verschiedener Viscosität an und findet, daß an platinisiertem Pt, an Ni und Pb die Potentialdifferenz wächst, wenn man dem Elektrolyten 1% Gummi oder Gelatine zusetzt. Diese Erhöhung ist um so größer, je höher die Überspannung an der Kathode an und für sich ist. Das Maximum wird am Pb erreicht. Da die Anode die gleiche in allen Fällen blieb, so fallen die beobachteten Verschiebungen der Kathode zu, was durch Messung der Kathodenpotentiale für sich bestätigt wird. Dieser Einfluß der Viscosität erklärt vielleicht die bei manchen industriellen Verff. beobachtete günstige Wrkg. eines *Gelatinezusatzes zum Elektrolyten*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1400—2. [21/12.* 1908].) LÖB.

A. Thiel, *Über das Leitfähigkeitsminimum in der Titrationskurve mittelstarker und schwacher Säuren* (vergl. Ztschr. f. physik. Ch. 63. 711; C. 1908. II. 1403). BRUNI hat bei seinen Titrationsversuchen (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 701. 729; C. 1908. II. 1710. 1911) das Volumen der Lösung konstant gehalten. Dies ist rechnerisch einfacher aber experimentell verwickelter als das vom Vf. benutzte Verfahren. Der Vf. führt nunmehr die exakte Rechnung für die von ihm benutzte Methode durch und berechnet die Dissoziationskonstanten einiger SS. aus der Lage der Leitfähigkeitsminima. Die berechneten Werte stimmen mit den von BRUNI angegebenen nur annähernd überein. Die Ursache der Differenzen ist möglicherweise in der unvollkommenen Dissoziation der entstehenden Neutralsalze zu sehen. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 1—4. 1/1. 1909. [22/11. 1908]. Münster. Chem. Inst.) SACKUR.

W. Heber Green, *Studien über Viscosität und Leitfähigkeit einiger wässriger Lösungen*. Teil I. *Lösungen von Rohrzucker, Chlorwasserstoff und Lithiumchlorid*. In dieser Arbeit soll für einige Lsgg. der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit, Viscosität, Dichte und Konzentration ermittelt werden; sie beschäftigt sich besonders mit der Viscosität wss. Rohrzuckerlsgg. und mit der Viscosität u. Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff- und Lithiumchloridlsgg. aller Konzentrationen. Durch Zusatz von Rohrzucker zu Lsgg. von LiCl wird dann die Viscosität der Salzlsg. erhöht und die hierbei eintretende Änderung in der Leitfähigkeit bestimmt; dieser Teil des Themas ist Gegenstand einer zweiten Unters. (vgl. folgendes Ref.). Die in mehreren Versuchsreihen erhaltenen Zahlen lassen erkennen, daß innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler keine der bisher vorgeschlagenen Formeln die Beziehung zwischen Viscosität und Konzentration richtig zum Ausdruck bringt; die beste Übereinstimmung zeigt die Formel $\eta/\eta_0 = A^{v/w}$, in welcher $v = \text{Vol. der gel. Substanz}$ und $w = \text{Vol. des Lösungsmittels}$, bezogen auf die Einheit des Vol. der Lsg., zu setzen sind.

Die zur Best. der Viscosität verwendete POISEUILLE-OSTWALDSche Röhre wurde mittels W. geeicht, nachdem die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Viscosität des Wassers einer kritischen Nachprüfung und Umrechnung unterzogen worden waren. Für wss. Lsgg. des Rohrzuckers wurden bei 18 u. 25° die Viscositätskonzentrationskurven bestimmt. Das scheinbare Mol.-Vol. (Ψ) des Rohrzuckers kann nach der Formel $\Psi = M/d_w - 1000(S-1)/N$ berechnet werden, wenn $d_w = D. \text{ des W.}$, $S = D. \text{ der Lsg.}$, bezogen auf W. derselben Temp., und $N = \text{Konzentration in Gramm-Mol. per l}$ ist; die $D. \text{ von Rohrzuckerlsgg.}$ ist am besten nach $\Psi = 210 + 1,75N + 0,1N^2$ zu berechnen. — Die bereits bekannten Angaben über $D. \text{ wss. Lithiumchloridlsgg.}$ wurden verglichen, neu berechnet u. durch neue Messungen ergänzt. Wegen der Resultate der langen Versuchsreihen sei auf die Tabellen im Original verwiesen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 187. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2023–48. Dez. 1908. Melbourne. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

W. Heber Green, *Studien über Viscosität und Leitfähigkeit einiger wässriger Lösungen*. Teil II. *Gemische von Rohrzucker- und Lithiumchloridlösungen*. Ein Beitrag zur Aufklärung der Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Fluidität der Lösung (vgl. vorstehendes Ref.). Wenngleich schon einige ältere Beobachtungen auf einen Unterschied zwischen physikalischer Fluidität einer Lsg. u. dem Einfluß dieser Lsg. auf die Ionenbeweglichkeit hinwiesen, ist man doch vielfach geneigt, eine direkte Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Fluidität anzunehmen und den Quotienten A/f Ionisationskoeffizient oder wahre Leitfähigkeit zu nennen. Demgegenüber macht es aber die Unters. über die Änderung der Leitfähigkeit von Lithiumchloridlsgg., die ohne wesentliche Änderung der Ionisation des Salzes durch Zusatz von Rohrzucker bewirkt werden kann, sehr wahrscheinlich, daß die Ionen-geschwindigkeit annähernd der $2/3$ -Potenz der Fluidität proportional ist, wobei der genaue Wert der Relation wohl von der Ionengestalt und den durchschnittlichen Zwischenräumen zwischen den Molekeln der Lsg. abhängt.

Ermittelt man nun aus den Leitfähigkeiten von Lsgg., die Lithiumchlorid und Rohrzucker in den molekularen Verhältnissen von $n/N = 0,05, 0,5$ u. 5 enthalten, durch Extrapolation die Leitfähigkeiten von $n/N = 0$, so müßte der Quotient aus der Leitfähigkeit einer LiCl-Lsg. und einer unendlich verd. LiCl-Lsg. mit einer gleichen, durch Zucker bedingten Viscosität den Ionisationskoeffizienten bilden. Die Durchführung dieser Berechnung liefert Kurven, welche unter der Annahme, daß nun der Beweglichkeitseffekt eliminiert ist, eine außerordentliche Steigerung der Ionisation des Salzes durch Zusatz von Rohrzucker anzeigen würden. Dieser Schluß

braucht aber nicht gezogen zu werden. Denn wenn man sich jedes Ion als selbständiges Massenteilchen vorstellt, das sich seinen Weg zwischen den die Lsg. aufbauenden Molekeln hindurch sucht, dann wird seine Beweglichkeit überhaupt nicht von der Fluidität der Lsg. abhängen, sondern von der Möglichkeit, in der unmittelbar vor ihm liegenden Schicht eine zu passierende Pore zu finden; bei einer im Verhältnis zur Größe des Porenraumes zu vernachlässigenden Ionen-größe wird diese der $\frac{1}{3}$ -Potenz des gesamten freien Raumes in der Volumeneinheit proportional sein; bei größeren Ionen und kleineren Zwischenräumen werden größere Exponenten zum Ausdruck dieser Relation nötig sein. Da also bei gleichen Fluiditäten verschiedene Ionenbeweglichkeiten möglich sind, kann auch auf diesem Wege ein wahrer Ionisationskoeffizient nicht gefunden werden. Von diesem Standpunkt aus wird die Arbeit von HARTLEY, THOMAS und APFLEBEY (Journ. Chem. Soc. London 93. 538; C. 1908. I. 1786) einer Kritik unterzogen. — Außer den schon erwähnten Messungen findet man im Original Angaben über *Leitfähigkeiten wss. Lsgg. von Rohrzucker*. (Proceedings Chem. Soc. 24. 187—88. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2049—63. Dezember. 1908. Melbourne. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

W. Plotnikow, *Elektrische Leitfähigkeit von Verbindungen des Dimethylpyrons mit Tribromessigsäure in Lösungen von Äthylbromid*. (Forts. von Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 64; C. 1908. I. 2042.) Während die Leitfähigkeit von Dimethylpyroniumsalzen in Acetonitril bereits von WALDEN untersucht worden ist (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4194; C. 1902. I. 263), gibt Vf. Tabellen der Leitfähigkeit folgender drei Verb. in einer Lösung von Äthylbromid. 1. $C_7H_8O_2 \cdot CBr_3 \cdot CO_2H$, 2. $C_7H_8O_2 \cdot 2CBr_3CO_2H$, 3. $2C_7H_8O_2 \cdot CBr_3CO_2H$. — Die Resultate entsprechen ganz den Tatsachen, die bei den entsprechenden Verb. mit Trichloressigsäure beobachtet wurden, d. h. die Lsgg. der letzten Verb. in Äthylbromid leiten am schlechtesten, die der zweiten am besten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1238—43. 23/10. 1908. Kiew. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

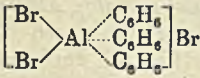
W. Plotnikow, *Über die anormale Veränderung der Leitfähigkeit mit Änderung der Konzentration*. Vf. setzt sich auseinander mit den theoretischen Anschauungen von STREELE, MAC INTOSH und ARCHIBALD (Proc. Royal Soc. London 74. 321; C. 1905. I. 655) über die Ursachen des anormalen Verlaufes der Leitfähigkeit und zweifelt, ob es zweckmäßig sei, die beobachteten Unterschiede der Leitfähigkeit in wss. und nicht wss. Lsg. nur auf die B. von Komplexen des gel. Körpers mit dem Lösungsmittel zurückzuführen, wie man es z. B. versucht hat, die anormale Verringerung der Leitfähigkeit in nicht wss. Lsg. bei Verringerung der Konzentration zu erklären. Nach den neuesten Anschauungen müßte man auch in wss. Lsg. eine Ionisierung nebst Hydratisierung annehmen, d. h. B. von Komplexen der Ionen mit W. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1243—47. 23/10. 1908. Kiew. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

W. Plotnikow, *Über den Zerfall komplexer Ionen*. 1. Hydrolyse. Umwandlungen in der Ionensphäre. Die theoretischen Betrachtungen des Vfs., die sich nicht in Kürze wiedergeben lassen, haben die auffallenden Unterschiede im Zerfall gewisser Komplexverb. zum Gegenstande. Anknüpfend an die Anschauungen WERNERS über komplexe Verb., wird gezeigt, daß sich der Zerfall der Verb. $(AlBr_3 \cdot C_2H_5Br)_2CS_2$ und $AlBr_3 \cdot C_2H_5Br \cdot Br_2 \cdot CS_2$ (von KONOWALOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 30. 12; C. 98. II. 361, hergestellt u. untersucht) sich recht einfach durch Annahme von Koordinationsformeln erklären läßt, wobei der Zerfall große Ähnlichkeit mit der gewöhnlichen Hydrolyse hat. Die katalytischen Wrkgg. des $AlBr_3$ hängen wohl eng zusammen mit dessen Fähigkeit, komplexe Verb. zu bilden. — Auch der Zerfall der Verbindung, $AlBr_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, bei der

trockenen Dest., wobei sich HBr u. Äthylbromid bildet, läßt sich besser im Sinne WERNERS auffassen. Die Verringerung der Leitfähigkeit von Dimethylpyroniumsalzen bei größerer Verdünnung, die Vf. selbst untersucht hat, entspricht ganz einer Hydrolyse.

2. Elektrische Leitfähigkeit und Struktur der komplexen Verbindungen von AlBr_3 mit Toluol und Benzol. Die frühere Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 391; C. 1908. II. 1505) wird fortgesetzt. Aus den noch nicht abgeschlossenen Verss. geht hervor, daß für die Verb. $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5$ am besten nebenstehende Struktur anzunehmen ist, während die Bedeutung der HBr bei der Leitfähigkeit, deren Einfluß gleichfalls untersucht wurde, noch nicht aufgeklärt ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1247—57. 23/10. 1908. Kiew. Univ.-Lab.)



FRÖHLICH.

K. Charitshkow, *Dampfdichtebestimmung von flüssigen Gemischen*. Alle üblichen Dampfdichtebest. eignen sich nur für einheitliche Substanzen, während sie für Gemische völlig versagen oder stark abgeändert werden müssen. Am besten eignet sich die HOFFMANNsche Methode, wobei jedoch die zu untersuchende Fl. vorher in einzelne Fraktionen zerlegt werden muß, und jede einzelne untersucht wird. Seien $n, n', n'', \dots n^p$ die prozentischen Mengen der einzelnen Fraktionen, $d, d', d'', \dots d^p$ die entsprechenden D.D., so ist die Gesamtdichte nach folgender Formel zu berechnen:

$$D = \frac{100}{\frac{n}{d} + \frac{n'}{d'} + \frac{n''}{d''} + \dots + \frac{n^p}{d^p}}. \quad D \text{ kann auch indirekt aus dem}$$

mittleren Molekulargewicht, das man nach einer der bekannten Methoden bestimmt, berechnet werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1335—37. 23/10. Grosny. Analyt. Lab. der Eisenbahn.)

FRÖHLICH.

Frederick John Jervis-Smith, *Über die Erzeugung von Glimmlicht in einer evakuierten, im elektrostatischen Felde bewegten Röhre und über die Einwirkung eines Magnetfeldes auf das so erzeugte Glimmlicht*. 3. Teil: Sauerstoff, Wasserstoff, Neon und Luft als Restgase. (Vgl. auch Proc. Royal Soc. London, Serie A. 81. 214—16; C. 1908. II. 1972.) Je nach der Natur des angewandten Gases ist die Einw. des Magnetfeldes auf die Glimmlichterscheinung verschieden. Ist die Röhre mit Wasserstoff gefüllt, so liegt das Glimm-Maximum in der Röhre etwa um 45° verschoben gegen seine Lage bei Ggw. von Sauerstoff. Ähnliche Unterschiede in der Lage in bezug auf den Magnetpol ergeben sich bei der Verwendung von Luft oder Neon als Restgas. Evakuierte Neonröhren zeigten kein Nachglimmen, wie dies bei Anwendung von O unter gleichen Bedingungen eintrat. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 81. 430—33. 22/12. [5/11.*] 1908.)

BUGGE.

O. v. Baeyer, *Reflexion und Sekundärstrahlung langsamer Kathodenstrahlen*. Der Vf. resümiert die Resultate seiner vorwiegend rein physikalischen Arbeit. Bei Kathodenstrahlen, die von einer glühenden Oxidkathode ausgehen, wird bei Primärgeschwindigkeiten von 5 Volt an aufwärts eine beträchtliche Reflexion bzw. Sekundärstrahlung an Metallplatten festgestellt. Die Reflexion nimmt mit wachsender Primärgeschwindigkeit ab, die Sekundärstrahlung zu. Die Sekundärstrahlung ist so intensiv, daß schon bei etwa 30 Volt Primärgeschwindigkeit ebensoviele Elektronen die Platte verlassen wie auftreffen. Die Oberflächenbeschaffenheit des Reflektors wirkt wesentlich auf die Erscheinung ein, während ein Einfluß des Materials nicht mit Sicherheit konstatiert werden konnte. Ruß und Platinmohr zeigen Re-

flexion und Sekundärstrahlung in nur ganz geringem Maße. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 953—67. 30/12. [23/9.*] 1908. Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

Otto Hahn, *Die Arbeiten über Radioaktivität von Oktober 1907 bis November 1908*. Ausführlicher Bericht, auf den an dieser Stelle nur hingewiesen werden kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 38—50. 15/1. 1909. [Dez. 1908].) SACKUR.

Walter Makower, *Über die Zahl der β -Strahlen des Radiums und ihre Absorption durch Materie*. Bestimmt man die gesamte negative Ladung, die durch die β -Strahlen des Radiums im Vakuum übertragen wird, und dividiert sie durch die Ladung jedes einzelnen Elektrons, so erhält man die Anzahl der β -Partikeln, die in einer gegebenen Zeit abgeschleudert werden. Derartige Versuche sind schon von WIEN (Physikal. Ztschr. 4.) und RUTHERFORD (Philos. Magazine [6] 10. 193; C. 1905. II. 607) angestellt worden. Der Verfasser benutzt bei ihrer Wiederholung als Strahlenquelle die Emanation, die von 13,17 mg Radiumbromid abgegeben wurde. Dieselbe wurde in ein dünnwandiges Röhrchen eingeschlossen, das mit Al-Folie umhüllt war. Die von diesem Röhrchen im Vakuum abgegebene negative Ladung rührt lediglich von den β -Strahlen des Ra B und C her, die sich im Gleichgewicht mit der Emanation befinden. Die Wände des Röhrchens waren so dünn, daß die α -Strahlen zwar vollständig, die β -Strahlen dagegen nur zu einem geringen Bruchteil absorbiert wurden. Für diese Absorption, sowie für die β -Strahlen des Ra B wurden entsprechende Korrekturen angebracht und dann gefunden, daß das mit einem g Ra im Gleichgewicht stehende Ra C in der Sekunde $5,0 \cdot 10^{10}$ β -Partikeln abgibt. Nach RUTHERFORD und GEIGER ist die Anzahl der von der gleichen Menge Ra C abgegebenen α -Partikeln = $3,4 \cdot 10^{10}$. Diese beiden Zahlen stimmen mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Korrekturen befriedigend überein.

Würden die β -Strahlen bei ihrem Durchgang durch Materie nur zerstreut (scattered) und nicht gehemmt werden, so dürfte das Einbringen dünner Glasröhrchen in den Strahlengang die transportierte Ladung nicht beeinflussen. Da dies aber, wie der Vers. zeigte, der Fall ist, so beruht die Absorption der β -Strahlen auf einer wirklichen Hemmung. (Philos. Magazine [6] 17. 171—80. Jan.) SACKUR.

V. E. Pound, *Die Absorption der verschiedenen Typen von β -Strahlen und die Untersuchung der Sekundärstrahlen, die durch sie erzeugt werden*. MACKENZIE hat beobachtet (Philos. Magazine [6] 14. 176; C. 1907. II. 1146), daß die auf der Vorder- und Rückseite von Bleiplatten beim Auftreffen von β -Strahlen erzeugte Sekundärstrahlung von der Dicke der Platte abhängt. Vf. verfolgt diese Beobachtung weiter und variiert die Dicke und chemische Natur der Platte. Als Strahlungsquelle dient Radium, in den Strahlengang der primären Strahlung werden verschiedene dicke Metallschichten eingeschoben. Auf die Resultate kann im Referat nicht näher eingegangen werden, da sie wesentlich physikalisches Interesse bieten. Bemerkenswert ist, daß bei der Absorption von β -Strahlen durch sehr dünne Al-Folie die Strahlen durch Erzeugung von Sekundärstrahlen ein größeres Ionisierungsvermögen gewinnen, als sie durch Absorption einbüßen. (Philos. Magazine [6] 17. 126 bis 153. Jan. Lab. von MC. LENNAN.) SACKUR.

Norman Campbell, *Die Absorption von β -Strahlen in Flüssigkeiten*. Nach CROWTHER (Philos. Magazine 12. 379; C. 1906. II. 1475) setzt sich für β -Strahlen das Verhältnis $\frac{\lambda}{\rho}$ (Absorptionskoeffizient/Dichte) bei Gemischen von Körpern nach der Mischungsregel aus den für die einzelnen Bestandteile gültigen Quotienten zu-

sammen. Da diese Regel bisher nur für feste Körper geprüft ist, so stellt der Vf. Verss. über die Absorption der β -Strahlen des Uraniums durch Lsgg. an. Die Lsgg. wurden in etwa 0,2 cm dicke Schichten von Filterpapier aufgesaugt und die hindurchgehenden Strahlen in einer Ionisationskammer untersucht. Zunächst ergab sich, daß solche Lsgg. überhaupt keinen wohl definierten Absorptionskoeffizienten besitzen, da die Absorption nicht genau dem logarithmischen Gesetz folgt. Daher wurden die Messungen nur über ein Intervall erstreckt (2–7 g Lsg.), in dem dieses Gesetz wenigstens angenähert erfüllt ist. Zur Verwendung kamen Lsgg. von NaJ, K_2CO_3 , KNO_3 in W. und NaJ in A. Eine allgemeine Gesetzmäßigkeit konnte aus den scheinbar unregelmäßigen Resultaten nicht abgeleitet werden. Jedenfalls variiert der Quozient $\frac{\lambda}{\rho}$ für Lsgg. nicht linear zwischen den dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff entsprechenden Werten. (Philos. Magazine [6] 17. 180–90. Januar. 1909. [3/9. 1908.] SACKUR.)

Carl Barus, *Bestimmung von Thomsons Konstante e durch Messung der Geschwindigkeit, mit der die Ionen in einer Nebelkammer verschwinden.* Bereits in einer früheren Abhandlung hatte der Vf. die Ladung eines Ions angenähert durch Messung der Geschwindigkeit, mit der die Ionisation einer Nebelkammer verschwindet, bestimmt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 87.) Die Methode wird dadurch vervollkommen, daß die Nebelkammer selbst zu einem Kondensator gemacht wird, und die durch γ -Strahlen des Radiums in ihr erzeugte Ionisation durch ein Elektroskop gemessen wird. Ist die Geschwindigkeit, mit der die Ionen an den Nebeltröpfchen verschwinden, bekannt, so kann aus dem Sättigungsstrom die Ladung jedes einzelnen Ions berechnet werden. Als Mittel aus mehreren gut stimmenden Verss. ergab sich $e = 2,5 \cdot 10^{10}$. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 324–28. Oktober 1908. BROWN Univ. Providence.) SACKUR.

J. Stark, *Weitere Bemerkungen über die thermische und chemische Absorption im Bandenspektrum.* Der Vf. hat früher (Physikal. Ztschr. 9. 85; C. 1908. I. 919.) die Hypothesen aufgestellt, daß der Energieumsatz im Bandenspektrum durch das PLANCKSche Elementargesetz geregelt wird und daß die Schwingungszentren die an der Oberfläche des Atoms liegenden negativen Valenzelektronen sind. Diese Hypothesen haben neue Zusammenhänge zwischen der Fluoreszenz, dem lichtelektrischen Effekt und der Lage und Art der Bandenspektren aufgedeckt, die experimentell geprüft werden konnten (Physikal. Ztschr. 9. 481. 661; C. 1908. II. 750. 1800). Die Lichtquantenhypothese konnte direkt experimentell gestützt werden. (Vgl. S. 122.) Sie erklärt auch photochemische Tatsachen und die Zerstäubungserscheinungen. Der Vf. gibt zu seiner Theorie einige Nachträge. Die Absorption des Lichtes in einer kurzwelligen Bande kann von einer Emission in der konjugierten langwelligen Bande begleitet sein, während das Umgekehrte nicht möglich ist. Der Vf. nimmt auch eine doppelte und dreifache Bindung zweier Atome durch je zwei Valenzelektronen an (Äthylen, Acetylen), aber bei den Verb., welche im sichtbaren oder ultravioletten Gebiet Absorptionsbanden besitzen, nimmt der Vf. ungesättigte oder gelockerte Valenzelektronen an. — Die sogenannten Oxydspektren der Alkalien dürften den Metallatomen selbst zugeschrieben werden. Die Verb. enthalten nur gesättigte Valenzelektronen und besitzen nach der Theorie des Vfs. im sichtbaren und ultravioletten Gebiet keine Bande. Verdampft man die Haloide der Erdalkalien in sauerstoffhaltigen Flammen, so treten neue, nach Rot abschattierte Banden auf, die nach der Theorie des Vfs. nicht den Haloiden selbst zukommen können, wegen deren großer Bildungswärme.

Gesättigte Valenzelektronen besitzen außer einem ultraroten Spektrum, das der

relativen Bewegung der Atome im Molekül entspricht, noch ein ultraviolettes Spektrum, der Bewegung des gesättigten Valenzelektrons in bezug auf sein Molekül entsprechend. Die Theorie des Vfs. schließt die Verwandlung von absorbiertem Licht in ungeordnete thermisch-kinetische Energie nicht aus. Die Stärke der *thermischen Absorption des Lichts* ist von der Zahl der Zusammenstöße, also bei Gasen vom Druck und zwar vom Totaldruck, abhängig. Das steht mit experimentellen Befunden von ÅNGSTRÖM in vollem Einklang.

Im zweiten Teil wendet der Vf. die Lichtquantenhypothese auf die Photochemie an. Die direkte chemische Wrkg. des Lichts besteht in einer Lösung von Valenzelektronen aus ihrer Bindung, weil an einzelnen Elektronen mehr Licht absorbiert wird, als die Bildungsenergie der Valenzelektronen beträgt („*chemische Absorption des Lichts*“). Der Vf. nennt die Dissoziation zweier Atome an einer Bildungsstelle und die Abtrennung eines Valenzelektrons von seinem Atom *direkte primäre photochemische Reaktionen*, an sie können sich sekundäre Rkk. anschließen, bei denen die Absorption des Lichtes nicht mehr beteiligt ist. Die Lichtquantenhypothese läßt auch indirekte photochemische Rkk. voraussehen. Primäre photochemische Rkk. müssen streng monomolekular sein. Im sichtbaren und ultravioletten Gebiet muß eine primäre photochemische Rk. von der Temp. des absorbierenden Körpers in weiten Grenzen nahezu unabhängig sein, weil die mittlere kinetische Energie des Moleküls bis zu ca. 1000° gegen die Energie eines Lichtquants klein ist. Die primär umgewandelte Stoffmenge ist der Intensität des wirksamen Lichtes und somit auch der Menge des absorbierten wirksamen Lichtes proportional. All diese Folgerungen aus der Theorie stimmen mit der Erfahrung überein. (Physikal. Ztschr. 9. 889—94. 15/12. [20/10.] 1908.) W. A. ROTH-Greifsw.

J. Stark. *Über die zerstäubende Wirkung des Lichtes und die optische Sensibilisation.* (Vgl. S. 122.) Während der lichtelektrische Effekt die Molekülzahl des absorbierenden Körpers ungeändert läßt, handelt es sich bei der Zerstäubung um Emission von Molekülen oder Atomen, um eine neue Wrkg. des Lichtes, die aber noch genauer studiert werden muß, unter vollständiger Ausschließung eines Kraftfeldes von dem zerstäubenden Metall. Der Effekt ist nach der Lichtquantenhypothese (s. vorst. Ref.) zu erwarten. Die Abgabe von oszillatorischer Energie seitens des Elektrons, des Resonators, kann als Lichtemission erfolgen, aber auch durch Abgabe kinetischer Energie an den Träger, das Atom. Die Abgabe fällt in die Zeit zwischen Absorption des Lichts und Verteilung der Energie des Lichts. Die austretenden Teilchen haben also eine größere Geschwindigkeit, als der Temp. der unmittelbaren Umgebung entspricht. (*Atomstrahlen* oder *Molekülstrahlen*). Die Strahlen können neutral oder positiv geladen sein. Bei gleicher Menge absorbierter Lichtenergie wächst die Zahl der emittierten Molekeln mit der Frequenz der absorbierten Wellenlänge. Eine obere Grenze für die unter günstigen Bedingungen erfolgende Zerstäubung wird berechnet (z. B. für Gold pro 1 g cal. absorbierter Energie unter günstigen Bedingungen 0,2 mg).

Wird das Licht in einer Serienlinie absorbiert, so werden negative Atomstrahlen emittiert, findet die Absorption in einer Bandenlinie statt, so sind die Atomstrahlen neutral. Will man bei Metallen, wie Gold, den negativen Ladungseffekt infolge der Emission positiver Strahlen untersuchen, so müßte man die im lichtelektrischen Effekt emittierten Kathodenstrahlen durch ein geeignetes Magnetfeld auf den Körper zurückführen, was dem Vf. bei seinem Vers. nicht ganz gelingt.

Ein Molekülstrahl, d. h. ein größere kinetische Energie, als der Temperatur der Umgebung entspricht, besitzendes Molekül kann ein anderes Molekül, mit dem es zusammenstößt, ionisieren oder selbst zerfallen („*thermophotochemische Reaktion*“). Ein absorbiertes Lichtquantum wird dabei nicht an dem absorbierenden Valenz-

elektron, sondern an einem anderen in potentielle chemische Energie verwandelt. Je kleiner die Dissoziationswärme einer chemischen Bindung ist, desto größer kann die Wellenlänge des absorbierten Lichtes sein, wenn die chemische Bindung in einer thermophotochemischen Rk. gelöst werden soll. Die Absorption kann in einem zugesetzten Molekül erfolgen (z. B. \pm im Chlor, das als sensibilisierendes Gas zugesetzt wird, WEIGERT (Ann. der Physik [4] 24. 243; C. 1908. I. 92). Aus den Verss. folgt, daß die bei den primären Rkk. ($H_2 \rightarrow 2H$) zu überwindende Bildungswärme des Moleküls aus den Atomen kleiner als 80000 cal. ist, da sonst das Licht der Quecksilberlampe unwirksam gewesen wäre. Vielleicht ist auch die *Sensibilisierung des Bromsilbers* durch Farbstoffe eine thermophotochemische Rk.

Die Analogie der vom Vf. behandelten Dissoziation mit der rein thermischen ist deutlich (in beiden Fällen Steigerung der kinetischen Energie der Moleküle, die die Rk. ermöglicht). Der Vf. nennt den durch die Lichtabsorption unmittelbar nach den ersten Zusammenstoßen geschaffenen molekularen Bewegungszustand „optische“ Temperatur im Gegensatz zur thermischen. Ein Medium, an dessen einzelnen Molekülen Lichtabsorption stattfindet, ist nicht mehr thermisch homogen. Ähnlich kann ein Körper durch materielle Strahlen oder dergl. eine „elektrische“ Temp. haben, die weit über der vom Thermometer oder Thermoelement angezeigten liegt. Die Gleichgewichte entsprechen dann auch nicht mehr der thermischen Temp. (z. B. die Stickoxydgleichgewichte im gekühlten Hochspannungsbogen). (Physikal. Ztschr. 9. 894—900. 15/12. [5/11.] 1908.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Bauer, *Über die Strahlung und Temperatur der Bunsenflamme*. Die Arbeit enthält Verss. über Emission und Absorption, wobei die Strahlungsquelle (Nernstlicht) die Flamme passiert und die durchgehenden Strahlen nach Durchtritt durch einen gekühlten Lichtschirm und dreimaliger Reflexion an den Oberflächen eines Flußpatprismas in einem Konkavspiegel zur Beobachtung gelangten. Eine Flamme von 5 cm Länge absorbiert 18% der Nernststrahlen. Absorption u. Emission sind durch den Gehalt von Wasserdampf veranlaßt. Durch Zufuhr des letzteren kann man das Emissionsvermögen um 50% seines Wertes erhöhen. Die *Temperatur der Flamme* wird zu $1760^\circ (\pm 50^\circ)$ bestimmt. Die einzelnen Versuchsdaten cf. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1397—1400. [21/12.* 1908].) LÖB.

M. Thiesen, *Über die spezifische Wärme fester Körper*. Der Vf. hatte (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 409; C. 1908. II. 278) gefunden, daß die spezifische Wärme und der Ausdehnungskoeffizient eines Metalles einer und derselben Potenz der absoluten Temp. proportional seien. Doch zeigen nähere Unterss., daß der Ausdehnungskoeffizient mit der Temp. meist rascher wächst als die spezifische Wärme. Doch stellt die Formel des Vf. die spezifische Wärme der Metalle gut dar und erlaubt weitere Extrapolationen als andere Formeln. Eine Theorie von EINSTEIN (Ann. der Physik [4] 22. 184 u. 800. 1907) ist die gegebene Grundlage für eine Theorie der spezifischen Wärmen fester Körper. Die EINSTEINischen Annahmen liefern das *Dulong-Petit*- und das *Kopp-Neumannsche Gesetz* als Grenzesetz für hohe Temp., den Wert der Konstante und die Abnahme der spezifischen Wärmen mit sinkender Temp., wenn auch EINSTEINs Beispiel, der Diamant, ungünstig gewählt ist, da für ihn die Voraussetzungen von EINSTEIN u. PLANCK nicht gelten. Doch muß die spezifische Wärme in der Nähe des F. oder eines Umwandlungspunktes größer sein, als die EINSTEINsche Theorie fordert. Es wäre denkbar, daß bei gut leitenden Metallen der Einfluß der frei beweglichen Elektronen zur Geltung käme, die man als Ursache der Leitfähigkeit annimmt. Dann müßte die spezifische Wärme der Metalle mit sinkender Temp. einem kleinen konstanten Wert zustreben, aus dem man die Zahl der Elektronen berechnen könnte. Es ist sehr zu wünschen,

daß weitere genaue Verss. zur Best. der spezifischen Wärme bei tiefen Temp. ausgeführt werden. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 947—52. 30/12. [12/12.] 1908.)

W. A. ROTH-Greifswald.

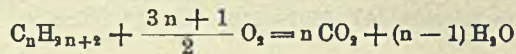
Wojciech Swiętosławski, *Thermochemische Analyse organischer Verbindungen.*

1. Aliphatische Reihe. Das ungeheure Tatsachenmaterial, das von der thermochemischen Forschung während der letzten Dezennien angesammelt wurde, entbehrt noch einer eingehenden systematischen Analyse. Die ersten umfassenden Verss. einer derartigen Analyse stammen von THOMSEN her, welcher die molekulare Verbrennungswärme der KW-stoffe von der allgemeinen Zus. C_nH_b durch die Gleichung:

$$Q_{C_nH_b} = a \cdot 106,9 + b \cdot 51,6 + p_2 \cdot 15,2 + p_3 \cdot 42,7$$

ausdrücken will, in der p_2 die Zahl der doppelten, p_3 diejenige der dreifachen Kohlenstoffbindungen bedeutet. Die Zahlenkonstanten dieser Gleichung sind durch folgende Beziehungen gegeben: $106,9 = x - 2r_1$, $51,6 = 2y + r_1$, $15,2 = 2r_1 - r_2$ und $42,7 = 3r_1 - r_3$, in denen x die Verbrennungswärme eines isolierten Kohlenstoffatoms, y die Bildungswärme der Bindung C—H, r_1 die Bildungswärme einer einfachen, r_2 einer doppelten und r_3 einer dreifachen Kohlenstoffbindung bedeuten. Kurz, die THOMSENSche Gleichung enthält fünf unbekannte Größen x , y , r_1 , r_2 und r_3 , die die Bildungswärmen entsprechender Kohlenstoffbindungen darstellen sollen. Analoge Gleichungen gelten für die Verbrennungswärmen organischer Sauerstoffverb.

Diese THOMSENSchen Verbrennungsgleichungen basieren alle auf der Voraussetzung, daß die Bildungswärmen bestimmter Kohlenstoffbindungen konstante Größen darstellen. Vf. bezweifelt die Richtigkeit dieser Voraussetzung, und um dieselbe einer Prüfung zu unterwerfen, führt er in die Verbrennungsgleichung eine größere Zahl veränderlicher Größen ein. Die Verbrennungswärme von KW-stoffen soll nämlich durch folgende sieben Bildungswärmen bestimmt werden, und zwar: x diejenige der Bindung (C—H), $2w$ der Bindung (C=O), $2u$ der Bindung (H—O—H), $4z$ der Bindung (C \leq O), y_1 der Bindung (C—C), y_2 der Bindung (C=C) und y_3 derjenigen von (C≡C). Führt man diese Bezeichnungen ein, dann nimmt die Gleichung der Energieänderung Q bei der Verbrennung eines KW-stoffs:



die Gestalt:

$$Q + (n-1)y + (n+1)w - (2n+2)z + (2n+2)x + (2n+2)w - (2n+2)z - (2n+2)u = 0$$

an, oder abgekürzt: $(n-1)(y+w-2z) + (2n+2)(x+w-z-u) + Q = 0$.

Bezeichnet man noch: $(x+w-z-u) = A$ und $(y+w-2z) = B$, dann ist:

$$(n-1)B + (2n+2)A + Q = 0 \quad \dots \quad (I.)$$

Diese letzte Gleichung benutzt Vf., um die Frage nach der Konstanz der Bildungswärmen x und y der Kohlenstoffbindungen (C—H) und (C—C) in der Reihe der gesättigten KW-stoffe einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Zu dem Zwecke berechnet er zuerst aus den Verbrennungswärmen des Methans und Äthans die Zahlenwerte von A und B zu $A = -52,89 k$ und $B = -52,59 k$, und führt dieselben in die Gleichung I. ein, wodurch diese die Gestalt:

$$Q = (n-1) 52,59 + (2n+2) 52,89 \quad \dots \quad (II.)$$

annimmt. Dann berechnet Vf. mittels der Gleichung II die Verbrennungswärmen einer Reihe von KW-stoffen und vergleicht die so erhaltenen Zahlen mit den von BERTHELOT und seinen Schülern experimentell bestimmten Zahlenwerten, die vorher

auf den gasförmigen Zustand bei der Siedetemp. der betreffenden Verb. reduziert wurden. Da nun beide Zahlenreihen innerhalb der Grenzen der zulässigen Beobachtungsfehler miteinander vollkommen übereinstimmen, so folgt hieraus, daß die Bildungswärmen der Bindungen C—H und C—C tatsächlich konstant sind und durch die verschiedene Struktur der KW-stoffe nicht beeinflußt werden.

Auf ähnliche Art und Weise untersucht Vf. die Frage nach der Konstanz der Bildungswärmen der Bindungen (C=C) und (C≡C) in der Reihe ungesättigter KW-stoffe und kommt zu dem Schlusse, daß die Bildungswärmen dieser ungesättigten Kohlenstoffbindungen keineswegs konstant sind, wie dies von THOMSEN angenommen wurde. Mit wachsendem Mol.-Gew. der betreffenden KW-stoffe werden aber die Unterschiede $2y_1 - y_2$ und $3y_1 - y_3$ immer kleiner, so daß im Grenzfall $y_2 = 2y_1$ und $y_3 = 3y_1$ wird, d. h. die Bildungswärme einer doppelten Kohlenstoffbindung nähert sich dem doppelten und diejenige der dreifachen Bindung dem dreifachen Wert der Bildungswärme einer einfachen Bindung.

Eine weitere Analyse speziell der Bildungswärmen der Bindung (C—O) in der Reihe der Äther, Alkohole, Ester, einbasischer und zweibasischer Carbonsäuren, der Oxyssäuren, Aldehyde und Ketone hatte ergeben, daß auch diese Bindung als eine ungesättigte aufzufassen ist, indem ihre Bildungswärmen mit wachsendem Mol.-Gew. der betreffenden Verb. zunehmen und auch durch deren Struktur merklich beeinflußt werden. Im einzelnen konstatierte Vf. folgende Beziehungen: Die Bildungswärme der Bindung (C—O) in der Reihe der Äther ist stets kleiner als im Kohlendioxyd, nähert sich aber dieser letzteren um so mehr, je größer das Mol.-Gew. der Äther wird. Dieselben Verhältnisse wiederholen sich auch bei den Alkoholen, bei denen der Einfluß der relativen Stellung der C—O-Gruppe besonders zum Vorschein kommt. So ist die Bildungswärme der Bindung C—O in tertiären Alkoholen stets größer wie diejenige in sekundären, und diese letztere ihrerseits größer als in primären Alkoholen. Demnach erscheinen die tertiären Alkohole als die gesättigsten Hydroxylverb. Am meisten gesättigt, also am inertesten, erscheint die C—O-Bindung der Carboxylgruppen der Carbonsäuren und deren Ester. Einen weniger gesättigten Charakter zeigt sie in den Carbonylgruppen der Ketone und Aldehyde.

Hinsichtlich der Einzelheiten dieser ausgedehnten Unters., die sich im kurzen Referat nicht wiedergeben lassen, vergleiche man das Original selbst. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1257—1323. 19/1. 1909. [5/7. 1908]; Chemik polski 8. 322—44. 505—9. Kiew. Polytechn.)

v. ZAWIDZKI.

E. de Stoecklin, *Über eine neue künstliche Peroxydase*. Im Anschluß an die Vers. von WOLFF (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 745; C. 1908. II. 1914) über das kolloidale Eisenferrocyanür und die von WOLFF u. STOECKLIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1415; C. 1908 II. 578) über das Eisensulfocyanat hat Vf. nunmehr im *Eisentannat* eine künstliche Peroxydase gefunden, die O aus H₂O₂ auf Körper überträgt, welche den bisher bekannten Peroxydasenwrgg. widerstehen. Das aus Fe₂(NO₄)₃ und Tannin hergestellte blauschwarze Pulver verwandelt A. in Aldehyd in Ggw. von H₂O₂ und oxydiert ebenso viele Phenole, deren Derivate und Amine, wie Phenol, die drei Kresole, Pyrogallol, *Eugenol*, *Dimethylanilin* etc. — *Tyrosin* wird anscheinend in ähnlicher Weise verändert, wie durch Tyrosinase; jedoch sind diese Verhältnisse noch aufzuklären. Besonders leicht wurden durch das Eisentannat *Phenol* und überhaupt Körper mit freien Hydroxylgruppen angegriffen. Die Natur der Oxydationsprodd. ließ sich noch nicht feststellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1489—91. [28/12.* 1908])

LÖB.

Anorganische Chemie.

Paul Nicolardot, *Einwirkung von Chlorschwefel auf Metalloide und Metalle.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 676; C. 1908. II. 1788.) Zur *Analyse von Chlorschwefel* wägt man ihn in einem kleinen Röhrchen ab u. läßt in diesem, ohne zuerst zu verd., rauchende HNO_3 darauf einwirken; die Oxydation erfolgt von der Oberfläche an sehr gleichmäßig. Will man nur den Cl-Gehalt ermitteln, so genügt es, mit wss. Ammoniak zu zers. — Von Metalloiden lösen sich S und Se in der Kälte in S_2Cl_2 , ebenso weißer Phosphor ohne Schäumen; erhitzt man jedoch, so treten Änderungen ein, u. der P entzündet sich. Roter, gut gereinigter P löst sich merkwürdigerweise schon in der Kälte unter lebhaftem Aufschäumen (vielleicht angeregt durch Gehalt von weißem P in sehr fein verteilter Form.) Arsen wird erst bei 50° angegriffen; die Rk. scheint nach einiger Zeit aufzuhören. Antimon dagegen reagiert in der Kälte und vollständig. Kohle, Si und B werden nicht angegriffen. — Von Metallen bleiben merkwürdigerweise Alkali-, Erdalkalimetalle, Mg, Tl, die Edelmetalle, Ni, Co, Cr, Mn, W, Cd, Bi etc. vollständig unangegriffen, selbst beim Erhitzen auf und über 136° (Kp. des S_2Cl_2). Silber, Kupfer und Zink werden nur sehr wenig angegriffen, nur wenn man lange und möglichst hoch erhitzt; nur Zinn, Aluminium, Quecksilber und Eisen werden angegriffen. Der Vf. beschreibt hauptsächlich die *Wirkung auf Eisen*.

Klavierdraht scheint, auch beim Erhitzen über 130° , nicht angegriffen zu werden; er scheint sich mit einer schwarzen Schicht von Schwefeleisen zu bedecken. Alle anderen Eisenvarietäten, Gußeisen und Stahlpäne werden energisch angegriffen, auch mit H reduziertes Fe; die Ggw. von Ni, Cr, W u. Si in ziemlich beträchtlichen Mengen macht die Legierung jedoch widerstandsfähiger gegen S_2Cl_2 . Zur Analyse nimmt man rasch mit k. W. auf, dann mit kochendem W., filtriert rasch, neutralisiert genau mit NH_3 (entstehende HCl wirkt so nicht auf das Sulfid; NH_3 verhindert die gegenseitige Einw. von H_2S u. SO_2 oder deren Einw. auf FeCl_2) und kocht die Fl. im CO_2 -Strom, wobei FeS u. Fe ausfallen. Andererseits erhitzt man den unl. Rückstand (FeS , S und nicht angegriffenes Fe) mit S. Als Prodd. erhielt der Vf. so bei Temp. unter 120° bei überschüssigem S_2Cl_2 (rascher Angriff) 9,4% FeS , 89,7% FeCl_2 und 0,9% FeCl_3 ; bei genügenden Mengen S_2Cl_2 (rascher Angriff) 48,35% FeS , 51,6% FeCl_2 u. Spuren FeCl_3 , bei ungenügenden Mengen S_2Cl_2 (langsamer Angriff) 6,12% nicht angegriffenes Fe, 23,95% FeS , 69,87% FeCl_2 und Spuren FeCl_3 . Die Dauer des Angriffes, Temp. und Menge des Reagens beeinflussen die Menge des erhaltenen Sulfids. In allen Fällen wird *Ferrochlorid* gebildet, und S_2Cl_2 wirkt wie HCl, nicht wie Cl. — Zum Teil wird dieses Ergebnis bestätigt bei der Einw. von S_2Cl_2 auf Sb, Sn und Hg; erhält man das niedrigere Chlorid, so scheint sich kein Sulfid zu bilden. Aus obigem erklärt sich die Nichteinw. von S_2Cl_2 auf Edelmetalle; die Nichteinw. auf Alkali- u. Erdalkalimetalle erklärt sich wohl daraus, daß S_2Cl_2 weder die Chloride, noch die Sulfide derselben löst, sondern eine dünne, die Rk. hindernde Chloridschicht um die Metalle bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1304–6. 14/12. 1908.)

BLOCH.

R. Kremann und F. Hofmeier, *Über die Hydrate der Selensäure.* (Vgl. CAMERON, MACALLAN, Chem. News 59. 232.) Durch Aufnahme des Schmelzdiagramms von Selensäure-Wassergemischen wird nachgewiesen, daß *Selensäure* mit W. 2 *Hydrate* bildet, eines mit 1 Mol., das andere mit 4 Mol. W.; ersteres hat F. 26° , letzteres $51,7^\circ$. Die entsprechenden 3 (extrapolatorisch ermittelten) eutektischen Punkte liegen bei 91,5% Selensäure und $+19^\circ$, 74,0% Selensäure u. -56° , 43,0% Selensäure und -83° . — Die Neigung der Schmelzen zur Überkaltung ist außer-

ordentlich groß. Die Krystallisation des Tetrahydrats muß z. B. durch Impfen mit dem entsprechenden Schwefelsäurehydrat, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mit dem es isomorph ist, eingeleitet werden. Eine dem Schwefelsäurehydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ analoge Verb. existiert nicht. (Monatshefte f. Chemie 29. 1111—18. 12/12. [9/7.*] 1908. Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

C. Cuthbertson und M. Cuthbertson, *Über die Brechung und Dispersion von Krypton und Xenon und ihre Beziehung zu den Brechungsexponenten von Helium und Argon*. Die Best. der Brechungsindizes mittels JAMINS Refraktometer ist früher (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 80. 411; C. 1908. II. 148) beschrieben worden. Es wurde eine BASTIANsche Quecksilberlampe verwendet. Für die Brechung ($\lambda = 5461$) und Dispersion wurden folgende Werte gefunden:

$$\text{Krypton: } (\mu - 1) 10^6 = 428,74$$

$$\mu - 1 = 0,0004189 \left(1 + \frac{6,97}{\lambda^2 10^{11}} \right).$$

$$\text{Xenon: } (\mu - 1) 10^6 = 705,49$$

$$(X_2) \quad \mu - 1 = 0,0013646 \left(1 + \frac{10,14}{\lambda^2 10^{11}} \right).$$

Vergleicht man die Werte für die Brechungsindizes und Dispersionen der *Eddelgase* miteinander, so zeigt sich, daß innerhalb der Fehlergrenzen b (in CAUCHYS Formel) eine lineare Funktion des Brechungskoeffizienten für unendliche Wellenlängen ist. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 81. 440—48. 22/12. [19/11.*] 1908. London. Univ.-Coll.) BUGGE.

Bertram Dillon Steele, *Die Oxydation der phosphorigen Säure durch Jod*. Im Anschluß an die Unters. der Rk. zwischen Jod und der unterphosphorigen Säure (Journ. Chem. Soc. London 91. 1641; C. 1908. I. 101) wird die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen *Jod und der phosphorigen Säure* ermittelt. Ähnliche Verss. hat FEDEBLIN (Ztschr. f. physik. Ch. 41. 565; C. 1902. II. 925) bei Gelegenheit einer anderen Unters. angestellt und aus ihren Resultaten geschlossen, daß die Rk. dimolekular ist. Die neuen Verss. ergeben zunächst, daß zwischen den beiden Stoffen zwei ganz verschiedene Rkk. verlaufen können, je nachdem man in stark saurer oder schwach saurer Lsg. arbeitet. Die Geschwindigkeit der ersteren Rk. ist der Konzentration der phosphorigen Säure und der Quadratwurzel aus der Konzentration des Jods proportional, was so erklärt werden kann, daß Phosphorigsäuremolekeln (oder -ionen) mit Jodatomen reagieren, die in geringer Menge durch Dissoziation von Jodmolekeln gebildet werden. Da diese Rk. durch H-Ionen beschleunigt wird, so unterliegt sie wie die Oxydation der unterphosphorigen Säure wegen der B. von HJ einer autokatalytischen Beschleunigung. Eine geringe Abnahme der Geschwindigkeit bei steigender Jodkonzentration kann nicht erklärt werden. Vermindert man aber durch Zusatz von Natriumacetat, -carbonat oder -borat die Konzentration der H-Ionen, so wird die Rk. außerordentlich beschleunigt, verläuft nun aber so komplex, daß eine einfache Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration nicht aufgefunden werden konnte. Diese zweite Rk. wird durch phosphorige Säure oder Natriumacetat beschleunigt, durch Jod oder Kaliumjodid verzögert. (Proceedings Chem. Soc. 24. 193. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2203—13. Dez. 1908. Melbourne. Univ.) FRANZ.

F. Krafft und A. Knocke, *Über die Flüchtigkeit von Arsen und Thallium im Vakuum, und über eine Methode zur Berechnung des Siedepunkts von Metallen*. (Vgl. KRAFFT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 262; C. 1905. I. 494.) Vff. haben die XIII. 1.

früher beobachtete Gesetzmäßigkeit beim Verflüchtigen von Metallen im Vakuum u. bei Atmosphärendruck am *Arsen* geprüft. Nach 24-stdg. Verweilen in einem fast vollkommenen Vakuum bei Zimmertemp. zeigte eine Probe feingepulvertes As keine Gewichtsabnahme. Zur weiteren Prüfung verwendete man eine einerseits geschlossene, 20 cm lange Glasröhre von 8 mm lichter Weite; 8 cm am zugeschmolzenen Ende waren mit einem Mantelrohr zur Aufnahme der Heizfl. umgeben. Evakuierte man das Rohr bis zum verschwindenden grünen Licht, so zeigte sich, nachdem die Temp., bei Ausschluß von Tageslicht, 2 Stdn. lang auf 96° (Heizfl. Propylalkohol) gehalten worden war, ein gelber Beschlag von As. Die Temp. der beginnenden Verdampfung im Vakuum liegt also bei As bei 96°. — Die Temp. der raschen Sublimation des As im Vakuum bestimmte man in einem Destillationskolben mit angeschmolzener Vorlage und eingeschmolzenem Thermometerstutzen; zur Erhitzung diente ein Graphitbad. Bei 325° (innere Temp.) trat lebhaftes Sublimieren ein, und mehr als die Hälfte des eingefüllten As-Pulvers verdampfte in einer halben Stunde.

Die Sublimationstemp. des As unter gewöhnlichem Druck wurde in demselben App. (in CO-Atmosphäre) bestimmt; bei 554–556° und 760 mm Druck konnte ein lebhaftes Sublimieren beobachtet werden; es gingen in 25 Min. bei konstanter Temp. $\frac{2}{3}$ des As über. Man hat also:

Beginnende Verdampfung 0 mm	Sublimiert unter 0 mm	Sublimiert unter 760 mm
97°	— Diff. 229° —	325° — Diff. 229° — 554°

Es genügt mithin, für ein Metall die Temp. der beginnenden Verdampfung u. den Kp. im Vakuum zu ermitteln, um seinen Kp.₇₆₀ berechnen zu können. Bei *Thallium* erscheint im Vakuum sofort ein Beschlag bei 215°, nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. bei 190°, nach $5\frac{1}{2}$ Stdn. bei 175°, auch bei 174° entsteht allmählich ein schwacher Anschlag. — Die Ermittlung des Kp.₀ geschah nach dem Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 1695; C. 1903. II. 183) beschriebenen Verf.; bei einer Außentemperatur von 874 → 900 → 910° siedete das Tl konstant bei 818°, indem das Quarzglasrohr stark vibrierte und das Metall sich oben kondensierte. Man erhält also für Tl:

Beginnende Verdampfung	Siedepunkt 0 mm	Siedepunkt 760 mm
0 mm (gefunden)	(gefunden)	(berechnet)
174°	— Diff. 644° —	818° — Diff. 644° — 1462°

Der Kp.₇₆₀ des Tl wird nur durch Berücksichtigung der Steighöhe für die Dämpfe des unter 0 mm sd. Metalls noch eine Korrektion erfahren müssen u. sich durch den direkten Vers. bestätigen lassen. — Zum Schluß besprechen Vff. eine Arbeit von MOISSAN (Ann. Chim. et Phys. [8] 8. 145), in welcher die Daten von Cu und Au nach dieser Methode ermittelt wurden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 202—6. 23/1. 1909. [14/12. 1908.] Heidelberg. Lab. v. F. KRAFFT.) JOST.

A. Knocke, Über Verdampfung von schwerflüchtigen Metallen, insbesondere von Platin und Eisen, in evakuierten Glasgefäßen. (Mitgeteilt von F. Krafft.) Schon bei verhältnismäßig tiefen Temp. läßt sich im Vakuum die Verflüchtigung selbst der schwerstflüchtigen Metalle erreichen. Ausgeführt wurden die Vers. in einer im horizontal gestellten, elektrisch geheizten Ofen befindlichen Glasröhre. Bringt man zerkleinertes *Calcium* im Porzellanschiffchen in dieses Rohr und evakuiert, so entsteht bei 600° schon nach einer Viertelstunde im kälteren Rohrteil ein Metallspiegel, der sich bei 500° rasch vortreiben läßt; bei 400° erhält man erst nach $1\frac{1}{2}$ Stde. einen leichten Beschlag, während bei 395° die Verflüchtigung nicht mehr gelingt; 398° ist die unterste Grenze derselben. — Etwas flüchtiger ist *Strontium*, das noch bei 375°, bei 370° dagegen nicht mehr verdampfte. — *Barium* ist das

flüchtigste der drei Erdkalimetalle; bei 400° bildet sich nach 35 Min. schon ein leichter Beschlag, bei 355° (unterste Grenze) erst nach 4 Stdn. — *Magnesium* liefert im vollständigen Vakuum bei 500° in einer halben Stunde einen lebhaft glänzenden, fast undurchsichtigen Metallspiegel; Beschläge erhält man bei entsprechender Zeitdauer auch noch bei 450, 430, 420 und 415°; bei 410 und 412° dagegen läßt sich der Spiegel auch im Vakuum des verschwundenen Kathodenlichts nicht mehr an kältere Rohrstellen treiben. Im Einklang mit seiner Stellung im System, zeigt also Mg eine geringere Flüchtigkeit als Ca.

Die Verss. mit Platinmetallen wurden anfangs im Quarzglasrohr (25 cm lang, 2 cm lichte Weite) ausgeführt, das mittels Schliffes an die übrige Apparatur angeschlossen war. *Platin* (als Platinmohr) lieferte bei 700° bald einen leichten Anflug, der in einer Stunde zum undurchsichtigen Pt-Spiegel wurde; 550° genügten (9 Stdn) zur Verschiebung des Spiegels an eine kältere Stelle; auch bei 540° gelingt dies noch, bei 538° nicht mehr. — *Iridium* ergab bei 700° in 1 Stde. einen leichten Metallschimmer; als unterste Grenze der Flüchtigkeit fand man 660°. — Bei *Palladium* wurde nach 1 Stde. bei 800° ein deutlicher Beschlag beobachtet; 735° reichten noch aus zu langsamer Verflüchtigung. — Für *Osmium* stellte man vorläufig nur fest, daß es bei 800° verdampft. — Die Verdampfungsverss. von Fe, Ni und Co wurden ausgeführt im schwer schmelzbaren Glasrohr von 50 cm Länge und 2 cm Weite. — *Eisen* gab gegen 600° im völligen Vakuum nicht unbedeutende Gasmengen ab; bei 755° liefert es in 3 Stdn. einen schönen Metallspiegel. — Wesentlich leichter verdampft *Kobalt* (höheres Atomgewicht); es zeigt bei 670° einen deutlichen Spiegel; selbst bei 640° läßt sich noch Verdampfung feststellen. — Für *Nickel* ergab ein vorläufiger Vers. eine Flüchtigkeit (750°), die in der Mitte zwischen Eisen und Kobalt liegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 206—10. 23/1. 1909. [14/12. 1908.] Heidelberg. Lab. v. F. KRAFFT.) JOST.

Wilhelm Staedel, *Die Umbildung fester Stoffe*. (Vortrag auf der 37. Hauptvers. des Deutschen Apothekervereins in Darmstadt.) Als *Umbildung fester Stoffe* bezeichnet der Redner die Vorgänge, bei denen ein fester Stoff durch irgendwelche Einw. in einen anderen festen Stoff verwandelt wird, ohne dabei seine chemische Zus. zu ändern. Redner bespricht hauptsächlich das Problem der *künstlichen Herst. von Diamanten* und dessen wissenschaftliche Bedeutung. Er gibt zwei Erklärungsweisen für die Entstehung der Diamanten bei MOISSANS Verss., die beide auf der Annahme eines Umwandlungspunktes bei etwas unter 1000° unter gewöhnlichem Druck beruhen; bei tieferen Temp. wäre Diamant stabil, Graphit aber metastabil. Die Möglichkeit eines so tief liegenden Umwandlungspunktes ergibt sich aus Beobachtungen von CROOKES, PARSONS u. SWINTON und auch daraus, daß die Umwandlung Diamant in Graphit von einer geringen Wärmeabsorption, pro Grammatom etwa 500 Grammcalthorien, begleitet ist, daß diese aber wegen der geringeren spezifischen Wärme des Diamants gegenüber Graphit mit steigender Temp. zunehmen muß, weshalb der Umwandlungspunkt nicht bei höheren Temp. liegen kann. Aus der bei MOISSANS Verss. entstehenden übersättigten Kohle-Eisenlag. hat sich bei möglichst rascher Abkühlung ein Teil des C erst unterhalb dieses Umwandlungspunktes, also als Diamant, abgeschieden. Auch können die beiden Einflüsse hohen Druckes, Erhöhung des Umwandlungspunktes u. Erniedrigung des Schmelzpunktes, zur Folge gehabt haben, daß die wenigstens teilweise Ausscheidung des Kohlenstoffes erst beim Umwandlungspunkt oder sogar unterhalb desselben stattgefunden habe. Es handelt sich nun darum, zu erweisen, daß unterhalb 1000° *Graphit in Diamant* auch unter gewöhnlichem Druck übergehen könne. MOISSANS Beobachtungen bieten einen Anhaltspunkt für die Annahme, daß Diamant aus Graphit entstehen könne. Wenn sich bei seinen Verss. Krystalle von nahezu $\frac{1}{2}$ mm Durch-

messer gebildet hatten, so ist anzunehmen, daß sich diese aus kleineren durch Wachsen gebildet haben, und daß dieses Wachsen auf Kosten der Graphitkrystalle geschah. (Apoth.-Ztg. 23. 854—58. 25/11. 865—68. 28/11. 1908. Darmstadt.) BLOCH.

John Norman Pring, *Die Bildung einiger Carbide*. Vf. bestimmt die Temperaturen, bei denen die direkte Vereinigung von *Aluminium*, *Silicium* und *Eisen* mit *Kohlenstoff* eintritt, indem er das innige Gemisch des fein verteilten Metalles mit sehr reinem C bei sehr geringen Gasdrucken in Widerstandsöfen erhitzt. Die B. des *Aluminiumcarbids*, Al_4C_3 , beginnt schon bei 650° , verläuft aber erst bei 1400° so schnell, daß die Rk. in kurzer Zeit beendet ist. *Siliciumcarbide* bildet sich aus den Elementen bei 1250 — 1300° , sehr schnell bei ca. 1400° ; Fe oder CO haben keinen Einfluß auf die Rk. Eisen und C verbinden sich bei ca. 700° . — *Magnesium* scheint unterhalb 600° ein bisher unbekanntes Carbid zu bilden, das bei der Einw. von W. oder SS. einen gesättigten KW-stoff (CH_4 ?) entwickelt und vielleicht die Formel Mg_3C besitzt; bei höherer Temperatur scheint die Rk. nicht weiter zu gehen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 240—41. 28/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2101—3. Dez. 1908. Manchester. Univ. Elektrochem. Lab.) FRANZ.

M. G. Levi und S. Castellani, *Über einige elektrolytisch dargestellte Borate*. Das elektrolytische System ist immer: Anode | Salzlösung | Diaphragma | Borsäurelösung | Kathode. So kann man die B. von Boraten aller Kationen studieren. Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten, die bei der genannten Anordnung auftreten können, werden aufgezählt. Mit den Salzen der *Erdalkaligruppe* konnten Borate erhalten werden, bei denen das Verhältnis: Borsäure : Base genau bestimmt wird. Bei Verwendung von ca. 10% ig. Chloridslgg., einer gesättigten Borsäurelsg. und Stromstärken von $0,5$ — 1 Amp. scheiden sich in der ersten Stunde an der Kathode Ndd. von ziemlich konstanter Zus. ab. ($MeO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$, wo $Me = Ca, Sr$ oder Ba ist.) Im Verlauf der Elektrolyse oder nach Zusatz von A. fallen weniger konstant zusammengesetzte, borsäurereichere Salze aus. Nur für das Calcium ist die Zus. ziemlich sicher: $CaO \cdot 2B_2O_3$. Das schon in den ersten Stadien der Elektrolyse niedergeschlagene *Magnesiumsalz* ist durch Oxyd stark verunreinigt. Mit A. füllt man nach der Elektrolyse ein Salz, dessen Zus. ungefähr der Formel $3MgO \cdot 4B_2O_3$ entspricht. Doch liegt stets die Gefahr vor, daß man mit A. komplizierte Gemische niederschlägt, falls die Kathodenflüssigkeit alkal. wird. Mit *Kupfer*, *Cadmium*, *Quecksilber*, *Blei*, *Eisen* und *Nickel* ließen sich neben Metall nur geringe Mengen von Salz oder Oxyd an der Kathode feststellen, die qualitativ die Rk. auf Borsäure gaben. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß man Schwermetallborate auf elektrolytischem Wege darstellen kann. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 613—17. 22/11.* 1908. Pisa. Lab. f. allgem. Chem. Univ.) W. A. ROTHE-Greifswald.

F. Olivari, *Über die Polyjodide*. Die Dissoziation der *Kaliumpolyjodide* ist etwas kleiner als die des Kaliumjodids. Die Grenze des Jodadditionsvermögens liegt bei $M \cdot J_6$. Das Lösungsmittel ist dabei von großem Einfluß. Alle Alkohole, SS., Ester, Ketone, Cyan- u. Nitroderivate, soweit sie nicht mit dem Jod reagieren, ermöglichen die B. von Polyjodiden.

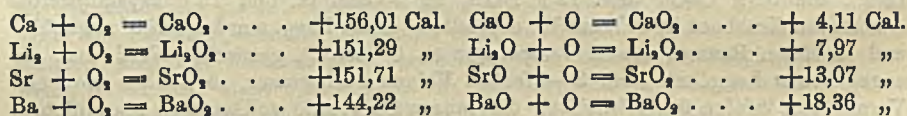
Die Schnelligkeit der Absorption in verd. Lsgg. und die *Löslichkeit des Kaliumjodids bei Gegenwart von Jod* steigen bei Veränderung des Lösungsmittels etwa in der gleichen Weise wie die *Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel*. Die Äther, Aniline, KW-stoffe etc. mit ihren kleinen DE. lösen mit wenigen Ausnahmen keine Polyjodide. Der Vf. untersucht Lösungsmittel, in denen das KJ fast unl. ist, für die das Verhältnis von Jod:Polyjodid in einer homologen Reihe mit steigendem

Mol.-Gew. bis zum Wert 1 wächst. In Lösungsmitteln von verschiedenen chemischen Charakteren hängt die Absorption von KJ mehr mit der Assoziations-, als der Dissoziationsfähigkeit der Lösungsmittel zusammen. Die Reihenfolge der Lösungsmittel in der Steigerung des Verhältnisses $\text{Jod} : \text{Polyjodid}$ ist in konz. Lsgg. z. B. die folgende: Essigsäure (DE. = 9,7), Methylacetat (DE. = 6,1), A. (DE. = 25,8), Nitrobenzol (DE. = 36,9), Äthylbromid (DE. = 9), KW-stoffe (DE. = ca. 2); die Reihenfolge ist etwa die der kryoskopischen Anomalität (AUWERS).

In verd. Lsgg. hat das Kation keinen Einfluß; in konz. hingegen nimmt die Aufnahme des Monojodids mit dem elektropositiven Charakter des Metalles ab. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 584—90. 22/11.* 1908. Parma. Lab. f. allgem. Chem. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

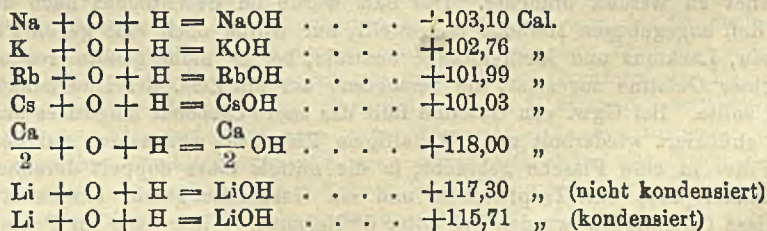
F. A. H. Schreinemakers und P. H. J. Hoenen, *Über die Doppelsalze von Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat*. Die Unters. der bei 30° zwischen $\text{NH}_4\text{-Sulfat}$, $\text{NH}_4\text{-Nitrat}$ u. H_2O auftretenden Gleichgewichte hat ergeben, daß man aus wss. Lsgg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_4NO_3 zwei Doppelsalze erhalten kann, eins von der Zus. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ und eins von der Zus. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$. Beide Doppelsalze werden durch H_2O unter Abscheidung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zers.; sie können nur neben Lsgg. bestehen, die überschüssiges NH_4NO_3 enthalten. Die Doppelsalze sind daher auch nicht von der Mutterlauge befreit und analysiert worden, sondern ihre Zus. wurde mit Hilfe der Restmethode ermittelt. (Chemisch Weekblad 6. 51 bis 56. 16/1. Leiden.) HENLE.

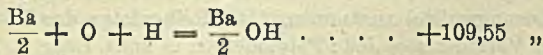
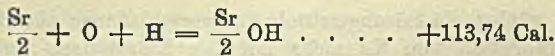
de Forcrand, *Untersuchungen über die Lithium-, Strontium- und Bariumoxyde*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. II. 577; 1908. I. 5. 1028. 1919; II. 759.) Nachzutragen ist folgendes: Bildungswärme des *Strontiumoxyds*: $\text{Sr} + \text{O} = \text{SrO} + 138,64 \text{ Cal.}$ — Eine Nachprüfung der Angaben BERTHELOTs über die Bildungswärme des *Bariumsuperoxyds*: $\text{BaO} + \text{O} = \text{BaO}_2$ und des *Wasserstoffsuperoxyds*: $\text{H}_2\text{O} + \text{O} + \text{aq.}$ führte zu den Werten +18,36 und -23,06 Cal. Für die Dioxyde ergeben sich hieraus folgende Zahlen:



Die Kpp. der Dioxyde sind daher die folgenden: CaO_2 : +1°, Li_2O_2 : +258°, SrO_2 : +598°, BaO_2 : +951°.

Bildungswärme der Basen. Hinsichtlich der Bildungswärme der mehr oder weniger kondensierten Basen LiOH oder $\text{Li}_2(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ berichtigt Vf. seine früheren Angaben. Zum Vergleich werden gleichzeitig die entsprechenden Werte der 4 Alkalimetalle aufgeführt, denen die Bestst. von RENGADE zugrunde liegen.





Aus den wasserfreien Oxyden und fl. W. ergeben sich folgende Werte:

Na ₂ O fest	+ H ₂ O fl.	= 2NaOH fest	. . .	+36,50 Cal.	
K ₂ O	„ + H ₂ O	„ = 2KOH	„ . . .	+49,72	„
Rb ₂ O	„ + H ₂ O	„ = 2RbOH	„ . . .	+51,48	„
Cs ₂ O	„ + H ₂ O	„ = 2CsOH	„ . . .	+50,36	„
CaO	„ + H ₂ O	„ = Ca(OH) ₂	„ . . .	+15,10	„
Li ₂ O	„ + H ₂ O	„ = Li ₂ (OH) ₂	„ . . .	+22,27	„ (nicht kondensiert)
Li ₂ O	„ + H ₂ O	„ = Li ₂ (OH) ₂	„ . . .	+19,09	„ (kondensiert)
SrO	„ + H ₂ O	„ = Sr(OH) ₂	„ . . .	+19,84	„
BaO	„ + H ₂ O	„ = Ba(OH) ₂	„ . . .	+24,24	„

(Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 433—90. Dez. 1908.)

DÜSTERBEHN.

Edward H. Keiser und Sherman Leavitt, *Über die Darstellung und die Zusammensetzung der sauren Carbonate des Calciums und Bariums*. Nach Verss. der Vf. können die bisher noch nicht isolierten sauren Carbonate des Calciums und Bariums durch doppelte Umsetzung der Chloride mit Alkalidicarbonaten (man verwendet am besten Ammoniumdicarbonat) als flockige Ndd. erhalten werden, wenn man die Temperatur nicht mehr als 1—2° über 0 steigen läßt. Auch dann findet noch eine langsame Zers. statt, so daß bei der Analyse nur schwer übereinstimmende Zahlen erhalten werden können. Jedenfalls zeigen die Resultate, daß die Erdalkalidcarbonate nicht die gewöhnlich angenommene Zus. besitzen, sondern daß sie den sauren Carbonaten der Alkalimetalle entsprechen, so daß ihre Formeln wahrscheinlich H₂Ca(CO₃)₂ bzw. H₂Ba(CO₃)₂ geschrieben werden müssen. Die beim Ca-Salz erhaltenen Zahlen stimmen besser auf die Formel CaCO₃·1,75 H₂CO₃. Bei der Darst. der Dicarbonate dürfen nicht zu verd. Lsgg. verwendet werden. Vf. benutzten Lsgg., die 5,3 g CaCl₂ bzw. 12 g BaCl₂ in 50 ccm W. und 15 g kristallisiertes Ammoniumdicarbonat in 100 ccm W. enthielten. Diese Lsgg. wurden auf 0° abgekühlt und in einem Raume, dessen Temperatur ca. 0° betrug, gemischt. Verd. man die angegebenen Lsgg. mit dem 3—4fachen Volumen Eiswasser, so bleiben sie beim Vermischen infolge der Löslichkeit der sauren Carbonate vollkommen klar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1711—14. Nov. 1908. St. Louis, Mo., Washington Univ.)

ALEXANDER.

Edward H. Keiser und Le Roy Mc Master, *Über die Zusammensetzung der sauren Carbonate des Calciums und Bariums*. Die Schwierigkeit, die Zus. der sauren Erdalkalidcarbonate im trockenen Zustande zu bestimmen (vgl. das vorst. Ref.) veranlaßte die Vf., die Analysenmethode so zu modifizieren, daß z. B. das Verhältnis BaO:CO₂ im sauren Bariumcarbonat bestimmt werden konnte, ohne daß der Nd. getrocknet zu werden brauchte. Das Salz wurde im wesentlichen nach der im vorst. Ref. angegebenen Methode dargestellt, nur wurde noch eine gegen Phenolphthalein, Lackmus und Methylorange neutrale, bei 0° nicht gelatinierende Lsg. von reiner Gelatine zugesetzt, die verzögernd auf die Zers. des Dicarbonats einwirken sollte. Bei Ggw. von Gelatine fällt das saure Carbonat langsamer aus. Es wurde abfiltriert wiederholt mit CO₂-haltigem Eiswasser gewaschen und der Nd. samt Filter in eine Flasche gebracht, in die mittels eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens ein Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr eingesetzt war. Alle diese Operationen wurden bei unter 0° liegender Winterkälte im Freien aus-

geführt. Die Flasche wurde dann in Eis eingepackt ins Laboratorium gebracht, das saure Carbonat durch HCl vollkommen zers. und CO_2 durch Einleiten in gewogene Kaliapp. bestimmt. Die BaCl_2 -Lsg. wurde auf ein bestimmtes Volumen verd. und Ba in einem aliquoten Teil der filtrierten Lsg. als BaSO_4 bestimmt. Die ermittelten Zahlen zeigen, daß das saure Bariumcarbonat mehr als 2 Mol. CO_2 auf 1 Mol. BaO enthält. Sie würden einer Formeln $\text{BaCO}_3 \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{CO}_3$ entsprechen.

In ähnlicher Weise wurde auch das Verhältnis CO_2 :CaO in einer Lsg. von saurem Calciumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt. In klares, mit einem Tropfen Phenolphthalein versetztes Kalkwasser wurde gereinigtes CO_2 eingeleitet, bis das zuerst gebildete CaCO_3 sich zum größten Teil wieder gelöst hatte. Zur Verdrängung der überschüssigen CO_2 wurde die filtrierte Lsg. mit Hilfe einer Turbine mit Luft verrührt, bis die Rosafärbung des Phenolphthaleins gerade aufzutreten begann. Nun wurden schnell zweimal je 200 ccm abgemessen und in der einen Lsg. CO_2 , in der anderen CaO bestimmt. Die gefundenen Zahlen entsprechen der Zus. $\text{CaCO}_3 \cdot 1,8 \text{H}_2\text{CO}_3$, was der von KAISER und LEAVITT ermittelten Zus. des gefällten sauren Calciumcarbonats ($\text{CaCO}_3 \cdot 1,75 \text{H}_2\text{CO}_3$) sehr nahe kommt. Die Zus. des sauren Bariumcarbonats in verd. Lsg. bei $15-16^\circ$ wurde auf entsprechende Weise als $\text{BaCO}_3 \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{CO}_3$ ermittelt, wodurch die beim gefällten sauren Bariumcarbonat erhaltenen Resultate bestätigt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1714—18. Nov. 1908. St. Louis, Mo., Washington Univ.) ALEXANDER.

Ernst Sommerfeldt, *Nachtrag zu meiner Publikation über kristallisiertes Calciumsulfat*. Der synthetisch hergestellte Anhydrit besitzt bei richtig gewählter Aufstellung das Achsenverhältnis des natürlichen, die früher (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. I. 139; C. 1907. II. 577) eingeführte Bezeichnung *Metanhydrit* ist demnach überflüssig. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 25—26. 1/1. Tübingen.) ETZOLD.

J. Hoffmann, *Verhalten des Goldschmidtschen Ferro- und Manganbors beim Erhitzen im Chlorstrome*. Wie mit H_2S (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1362; Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 128; C. 1906. II. 661; 1908. II. 927), reagieren Mangan- und Ferroboreide auch mit Cl, Br und J. Glüht man Ferrobors im Verbrennungsrohr im Glühschiffchen im getrockneten Cl-Strom bei etwa der Temp., bei welcher Borsulfid aus Ferrobors entsteht, so bilden sich, bei raschem Cl-Strom unter Funken sprühen, komplexe flüchtige *Eisenborchloride*. Der Röhreninhalt stößt an der Luft weiße Nebel aus, zieht Feuchtigkeit an und zerfließt. Er löst sich in W. unter prasselndem Geräusch und starker Wärmeentw. zu HCl, Borsäure und Eisen in der Oxydform. Zunächst der Glühstelle bildet sich ein schwarzblauer Ring einer Verb., die im losen Zustand grünlich schillert und wasserfreien Eisenchloridkryställchen ähnelt; es dürfte eine Verb. von der Formel $\text{Fe}_3\text{Cl}_9\text{B}$ sein, in welcher der Vf. die Eisenoxydulform annimmt, entsprechend $3 \text{FeCl}_2 \cdot \text{BCl}_3$, obwohl nur die Oxydform darin nachweisbar ist. Am Ende der Verbrennungsröhre bilden sich bräunliche (rotbraune) Sublimate, das Hauptprod. der Rk., in welchem sich $\text{Fe}:\text{Cl}:\text{B} = 4,3:14,79:1$ verhalten, und welches danach als eine komplexe Verb. von Borchlorid mit einer größeren Anzahl Ferrichlorid- und einer zurücktretenden Anzahl Ferrochloridmolekülen anzusehen wäre. Der Vf. glaubt, daß sich auch hier das Oxydsalz des Fe erst beim Lösen der Verb. aus dem Oxydulsalz bildet. Die Verb. löst sich in CS_2 unter Verfärbung des Lösungsmittels nur unter B. der Oxydform des Fe, Ä. zers. sie heftig, geringe Mengen fallen einen Nd., der im Überschuß l. ist; ähnlich verhält sich A.; NH_3 und KOH zers. unter Zischen. — In den ersten an die Verbrennungsröhre anschließenden U-Röhren setzen sich fleischrotgefärbte Beschläge ab, in weiteren angeschlossenen U-Röhren bei Kühlung mit Kältemischung ein *Borchlorid*, eine nahezu farblose bis schwach gelbliche Fl., die bei $24-28^\circ$ abdestilliert

und dann eine stark lichtbrechende, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Fl. liefert, die Hg unter Schwarzfärbung angreift, in W. gegossen, sich explosiv zers., mit wenig W. einen weißen Nd. gibt, der beim Glühen im H-Strom amorphes B hinterläßt, mit viel W. unter Erwärmung glatt in Bor- u. Salzsäure zerfällt u. durch NH_3 -Gas einen weißen, krystallinischen Nd. bildet, der beim Lösen in W. sich unter Boratbildung zers. Wahrscheinlich ist das Prod. verunreinigtes BCl_3 , das etwas eines sehr flüchtigen Eisenborchlorids enthält. — Die Chlorierung im Cl-Strom erfolgt zu 99,55%, wirkt also energischer als die Behandlung mit Cl durch Königswasser.

Auch das widerstandsfähigere Manganbor liefert im getrockneten Cl-Strome feste, weißlichgelbe bis gelbbraunliche Prodd., bei starkem Strom unter Aufleuchten, komplexe *Manganborchloride*, die sich in W. unter Temperaturerhöhung und Zischen lösen u. an der Luft unter Ausstoßung weißer Nebel zers. Der Borgehalt ist ein höherer, die Menge eine geringere als bei den komplexen Eisenborchloriden. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2545—46. 11/12. [23/10.] 1908. Elbogen.) BLOCH.

Arnaldo Brioni, *Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Sulfocyaniden*. Gegenüber BONGIOVANNI (Gaz. chim. ital. 38. II. 5; C. 1908. II. 930) weist Vf. auf seine Ausführungen (Il Farmacista 1907, Heft 7) hin, in denen er gezeigt, daß die von TARUGI (Gaz. chim. ital. 37. I. 472; C. 1907. II. 634) untersuchte Verb. $\text{FeHC}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$ kaum als rein anzusehen ist, und daß die von TARUGI gemachten Angaben kaum zur Identifizierung der erhaltenen Verbb. u. Charakterisierung der studierten Rk. dienen können. Andererseits sind auch die Ausführungen von BONGIOVANNI kaum als geeignet anzusehen, die Auffassung von TARUGI zu widerlegen. (Gas. chim. ital. 38. II. 638—40. 24/12. [19/8.] 1908. Pavia. Pharmazeut.-chem. u. toxikolog. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

H. Karstens, *Über das Thorium*. Vf. widerspricht den Einwänden, die R. J. MEYER gegen die Abhandlung von v. BOLTON gemacht hat (S. 263). Das von BOLTON und dem Vf. dargestellte Thoriummetall war sicher rein u. oxydfrei. Ob das *Muriaticum-Thorium* mit dem *Metathoriumchlorid* identisch ist, läßt sich noch nicht sicher angeben. Jedenfalls besitzt es andere Eigenschaften wie ein nach den in der Literatur vorliegenden Vorschriften hergestelltes Metathoriumchlorid. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 33—34. 15/1. [17/12.] 1908. Charlottenburg-Neuendamm. Lab. von SIEMENS & HALSKE.) SACKUR.

G. C. Ashman, *Die spezifische Radioaktivität des Thoriums und seiner Zerfallsprodukte*. Der Vf. stellt die bisherigen Resultate der Arbeiten über die *Radioaktivität des Thoriums* und seiner Prodd. zusammen. Er beschreibt eine Methode für die Trennung von Th und *Radiothorium* von den übrigen Zerfallsprodd., welche den Methoden der NH_3 -Fällung (MC COY u. ROSS, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1709; C. 1908. I. 611) und der Abscheidung mittels Fumarsäure (SCHLUNDT und MOORE, Journ. of Physical Chem. 9. 682; C. 1906. I. 218) vorzuziehen ist. Durch zweimaliges Füllen mit *m-Nitrobenzoesäure* in einem Zwischenraum von 2 Stdn. erhält man aus einer neutralen Lsg. von Th-Nitrat reines *Thorodioxyd*, das frei ist von ThX und den nachfolgenden Prodd. Vier verschiedene Proben Thoroxyd (2 aus „altem“ Material, 2 aus Thorit), nach obiger Methode dargestellt, wurden zu Films von 7 cm Durchmesser u. 0,2—7 mg Gewicht pro qcm verarbeitet und ihre Aktivitätszahlen nach MC COY u. ROSS bestimmt. Es ist höchst wahrscheinlich, daß das Th beim Zerfall α -Strahlen aussendet. Die spezifische Aktivität des Dioxyds ergibt sich zu 104, die des Th also zu 119. Diese Zahl entspricht 11% der Aktivität desselben Th, wenn es sich mit seinen Zerfallsprodd. im Gleichgewicht befindet.

Von der übrigen Aktivität kommen 20% auf das Radiothor und 69% auf ThX und die folgenden Prodd. Es erscheint unberechtigt, die beobachtete Aktivität des Th ganz oder zum großen Teil auf die Ggw. von *Ionium* zurückzuführen; denn die dem Th selbst zukommende Aktivität ist viel größer als die Aktivität des Ioniums, das mit dem Th in den Mineralien zusammen vorkommt.

Frühere Angaben, nach denen das Th selbst inaktiv sein soll, sind darauf zurückzuführen, daß die angewandten Methoden nicht ausreichten, um die geringe Aktivität des von seinen kurzlebigen aktiven Zerfallsprodd. befreiten Elements zu entdecken. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 27. 65—72. Jan. 1909. [Okt. 1908]. Chicago. Kent Chem. Lab. Univ.)

BUGGE.

A. Reychler, *Einige Betrachtungen über Radiologie*. (Verhandlungen vom 12. Flämischen Kongreß für Naturwissenschaften und Arzneikunde, abgehalten in St. Nikolaas vom 19.—21. Sept. 1908. 3 Seiten. Sep. vom Vf. — C. 1908. II. 1985.)

BUGGE.

T. Royds, *Das Gitterspektrum der Radiumemanation*. Die Messungen von RUTHERFORD u. ROYDS (Philos. Magazine [6] 16. 313; C. 1908. II. 1094) wurden mit einem Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius wiederholt. Die Photogramme wurden mit der Teilmaschine ausgemessen und mit dem Eisenspektrum verglichen. Die Genauigkeit der erhaltenen Wellenlänge betrug 0,1 A.-E. Die Resultate der früheren Arbeit werden bestätigt. (Philos. Magazine [6] 17. 202—4. Jan. Physical. Lab. Manchester Univ.)

SACKUR.

Lothar Wöhler und W. Frey, *Über die feste Lösung bei der Dissoziation des Kupferoxyds*. WÖHLER u. WITZMANN haben festgestellt (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 97; C. 1908. I. 1152), daß Iridiumoxyd IrO_2 , einen geringeren Sauerstoffdruck besitzt als das Oxydul IrO und demnach direkt in met. Iridium u. Sauerstoff sich spaltet. Es lag nahe, nach Analogien zu suchen und zu prüfen, ob auch *Kupferoxyd* unmittelbar in Metall und Sauerstoff dissoziiert, oder ob hier zunächst Kupferoxydul entsteht. Ein Vers., bei welchem CuO bei 1020° erhitzt wurde, bis es die Hälfte seines Sauerstoffs verloren hatte, lehrte, daß das entstehende feste Produkt einheitlich ist, also aus Oxydul besteht. Bei wiederholter Abspaltung von Sauerstoff und darauf folgender Oxydation erhält man nicht mehr die gleichen Gleichgewichtsdrucke wie bei Erhitzen eines reinen Kupferoxyds, da offenbar feste Lsgg. von Oxyd und Oxydul entstehen. Die Best. der Dissoziationsdrucke erfolgte nach der bereits früher von WÖHLER u. seinen Mitarbeitern benutzten Methode. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 34—38. 15/1. 1909. [14/12. 1908.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

SACKUR.

L. Rügheimer und L. Gonder, *Das Molekulargewicht des Urantetrachlorids in siedender Wismutchloridlösung*. Im Anschluß an die früher (LIEBIGS Ann. 339. 311; C. 1905. II. 3) gemachten Mol.-Gew.-Bestat. von Metallchloriden nach der osmotischen Methode in sd. Wismutchlorid haben die Vff. auch das Mol.-Gew. des *Urantetrachlorids* nochmals bestimmt, in Rücksicht auf die Frage, ob den radioaktiven Metallen in der Tat elementare Natur zukommt. Die Einzelheiten der Versuchsausführung müssen im Original nachgelesen werden. Gefunden wurde der Wert 373, während sich für UCl_4 380,3 berechnet. Die Resultate ZIMMERMANN'S (LIEBIGS Ann. 216. 8) aus der Dampfdichte derselben Verb. wurden also bestätigt gefunden. (LIEBIGS Ann. 364. 45—50. 16/12. [30/8.] 1908. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

L. Rügheimer, *Zur Frage der Verbindungsfähigkeit der Metallatome mit Atomen gleicher Art*. Die Tendenz der Atome metallischen Charakters zur B. von Ketten

nach Art der Kohlenstoffketten ist offenbar sehr gering, da die zahlreichen Unters. über metallorganische Verbb. nur einen einzigen Körper ergeben haben, dem auf Grund von Dampfdichtebestst. eine Kette von 2 Metallatomen zuzuschreiben ist, das *Zinntriäthyl*, für das die Formel $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ von LADENBURG bestimmt worden ist. Vf. untersucht diese Substanz von neuem. Das Zinntriäthyl wurde durch fraktionierte Dest. unter möglichst niedrigem Druck unter Durchleiten von reinem Wasserstoff oder reinem Stickstoff gereinigt. Kp_{14} 146—148°. Kp_{19} 155—157°. Das Mol.-Gew. wurde nach dem Siedeverf. in Ä. bestimmt. Hiernach ist zu schließen, daß das n. Mol.-Gew. $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist. Die Verb. ist stark assoziierend. In ca. $1\frac{3}{4}\%$ ig, äth. Lsg. sind etwa gleich viel Mol. $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ vorhanden. Eine Affinitätsbetätigung der Metallatome gegen Metallatome gleicher Art kann also wohl stattfinden, ist aber sehr schwach. Vf. nimmt an, daß dies eine allgemeine Eigenschaft der positiven Valenzen darstellt.

Ausgehend von oben beschriebenen Vers. kommt Vf. zu einer *Hypothese der Valenzbetätigung*. Nimmt man auch für die Affinität zwischen Atomen gleicher Art, also auch zwischen zwei Metallatomen polare Kräfte u. die Valenzen als Sitz derselben an, was möglich ist, wenn man jeder Valenzeinheit zwei Pole zuschreibt, so lassen sich hieraus viele bisher unerklärbaren Erscheinungen deuten. Nur die negativen Valenzen besitzen zwei kräftig zur Wrkg. kommende Pole, die positiven erscheinen bis zu einem gewissen Grade unipolar. Die Metallatome können daher nur Nichtmetalle fest, Atome gleicher Art aber nur lose binden. Vf. nimmt an, daß bei den positiven und negativen Valenzen die Pole an Stärke einander gleich sind und daß bei den positiven Valenzen die Abschwächung der Wrkg. des einen Pols durch die Lage zur Oberfläche des Atoms, durch Zurücktreten gegen diese bedingt ist. Sind aber beide Pole gleich an Stärke, so ist es erklärlich, daß bei ihrer Nähe eine Wrkg. auf weitere Entfernungen hin nicht in Erscheinung tritt. Erst wenn zwei Valenzen sich genügend genähert haben, kann eine kräftigere Wrkg. ungleicher Pole aufeinander stattfinden und zur Bindung führen. (LIEBIGS Ann. 364. 51—63. 16/12. [30/8.] 1908. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

W. B. Giles, *Beobachtungen über Tantal, Niob und Titan*. Teil II. (Teil I., vgl. Chem. News 95. 1; C. 1905. II. 1056.) *Über das Aufschließen von diese Stoffe enthaltenden Mineralien*. Das Aufschließen durch Schmelzen mit Alkalien erwies sich sowohl in Silber, als in vergoldetem Platin, als in Eisentiegeln als unvorteilhaft. Es zeigte sich aber, daß man bei den notwendigen Wiederholungen die Trennung von Tantalsäure und Niobsäure bewirkt. — 2. Die Schmelze mit einer Mischung von Borax und Kaliumcarbonat nach WOLLASTON ist nach Vf. nicht empfehlenswert. — 3. Die Wrkg. von HF auf die verschiedenen Mineralien, die Ta, Ni u. Ti enthalten, ist wie bei den Silicaten, und die Aufschließung mißglückt bisweilen. Obwohl auch die Anwendung von Bifluoriden mancherlei Nutzen hat, so sind doch beide Verf. mit vielen Schwierigkeiten u. sogar Gefahren verbunden. — Das Verf. von St. CLAIRE DEVILLE Trennung durch Kohle, Eisenchlorid u. Hitze ist das einzig brauchbare zur Scheidung von Ti vom Ta u. Ni. — MOISSANS Verf. der Erhitzung im elektrischen Ofen ist nicht überall durchführbar. Vf. konnte zwar Tantalite u. Niobite im Sauerstoffgebläse in kleinen Mengen schmelzen, die Schmelzstücke waren aber durch HF u. HNO_3 nicht zur Lsg. zu bringen. — Die Schmelzung mit Kaliumbisulfid nach BERZELIUS hat nicht die von ihr erwarteten Erfolge. Die Schmelzmasse enthält immer basische Stoffe, und besonders Eisen und Zirkon. Als versucht wurde, die schwefelsauren Salze durch Waschen mit NH_3 von der H_2SO_4 zu befreien, zeigte sich, daß in das Filtrat ein Teil der Salze übergegangen war. Diese waren solche der Niobsäure und der Titansäure. Es ist daher möglich, daß Niobsäure allein durch Ammoniumsulfat in Lsg. gebracht werden kann.

Kolumbit kann durch Ammoniumbisulfat in Lsg. gebracht werden, aber nicht Tantalit. Es bewährten sich dabei Quarzgefäße besser als solche aus Pt, die dabei stark angegriffen werden besonders durch saure Lsg. der Titansäure. Vers., auf andere Weise Kolumbite u. Tantalite zu extrahieren, sind von Erfolg begleitet gewesen. Vf. pulverte die Minerale weitgehend und brachte sie in einem Stahltiegel mit Kaliumcarbonat zum Schmelzen. Der Stahltiegel wurde dazu in einen Graphittiegel gestellt und die Zwischenräume mit Holzkohlenpulver und oben mit Holzkohlenstücken ausgestopft. Erhitzt wurde eine Stunde lang mit GRIFFINs Radialgasofen, der keiner Gebläseluft bedarf. Das Schmelzgut trennt sich ohne weiteres, nur das Zinn haftet an den Wänden, getrennt vom übrigen. Die Kaliumtantalate und -niobate gehen leicht in die wss. Lsg. von hellgrüner, schnell braun werdender Farbe. Eisen und Mangan bleiben als schwarze Oxyde in Form eines schweren kristallinen Sandes zurück. Bei Anwesenheit von viel Zinn oder Antimontantaliten ist etwas Kohle von Rahm oder Weinstein hinzuzugeben. Man nimmt zweckmäßig $2\frac{1}{4}$ —3 Teile Carbonat auf 1 Teil des Minerals. A. Bei 25 g Mineral beträgt die Lsg. etwa 1 l. Dazu gibt man ca. 4—5 ccm Kaliumsulfidlg. Die schwarze Lsg. gießt man in eine heiße Mischung von 80—100 ccm HCl (etwas mehr als der K_2CO_3 -Menge entspricht) auf 1 l W. und erhitzt bis zur Abscheidung der SS., was manchmal etwas länger dauert als zu Zeiten. Man trennt und wäscht durch Dekantieren. Die SS. erscheinen wie Zinkoxyd und können nach MARIIGNAC weitergetrennt werden. Die Lsg. und die Waschwässer enthalten bei 20 g Ausgangsmaterial nur sehr geringe Menge, 0,038, an SS., wenig Eisen- und Mangansalz. B. Den schwarzen sandigen unl. Rückstand wäscht man schnell mit W. und übergießt ihn mit verd. HCl (1:1). Nur eine kleine Menge bleibt ungel. Bisweilen ist auch etwas Eisen, mit Zinn legiert, vorhanden, das aber von dem weißen Rückstand leicht getrennt werden kann. Die Lsg. wird zur Trockne eingedampft und mit verd. HCl wieder aufgenommen. Versuchte man den Rückstand durch HF in Lsg. zu bringen, so gelang das nicht, weil dieser in der Hauptsache aus Zr bestand. Die Unlöslichkeit der Zirkonerde in geschmolzenem Kaliumcarbonat gibt einen Weg zu ihrer Trennung von Titansäure.

Vf. stellt fest, daß eine *Best. von Niobsäure in Ggw. von Tantsäure* in oxalsaurem Lsg. sich nicht hat durchführen lassen, wie er in der oben zitierten Arbeit erwartet hatte. (Chem. News 99. 1—4 u. 25—27. 1/1. u. 15/1.) MEUSSER.

N. Awerklew, *Über die Löslichkeit des metallischen Goldes in Salzsäure bei Gegenwart organischer Substanzen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 1—12. 4/1. 1909. [Dezember 1907. 11/10. 1908.]. — C. 1908. II. 1566.) BLOCH.

G. J. Kemmerer, *Das Atomgewicht des Palladiums.* Aus nach der Methode von KELLER und SMITH (Amer. Chem. Journ. 14. 423; C. 92. II. 1064) gereinigtem Palladiumblech wurde Palladiumammoniumchlorid, $Pt(NH_4Cl)_2$, (Salz A) dargestellt. Eine zweite Probe des Metalls wurde in der gleichen Weise gereinigt, nur wurde an Stelle von Mercuricyanid Ammoniumcyanid verwendet, und alle Na- und K-Salze des ersten Prozesses wurden durch NH_4 -Salze ersetzt (Salz B). Fernerhin wurde aus dem in der gleichen Weise, wie beim Salz B, gereinigten Metall Palladiumammoniumcyanid, $Pd(NH_4CN)_2$, dargestellt. Letzteres (Salz C) wurde 2 Wochen lang bei 43—46° getrocknet und war dann konstant. Alle Reagenzien (W., HCl, Na_2CO_3 , $Hg(CN)_2$, Ammoniumformat, SO_3 , Ammoniumthiocyanat etc.) wurden nach bekannten Methoden sorgfältig gereinigt. Die Salze A, B und C wurden durch Erhitzen im H-Strome auf 955° reduziert. Das Chlorid erforderte ca. 5 stdg., das Cyanid 8 bis 10 stdg. Erhitzen. Dann wurde im N-Strome erkalten gelassen. H wurde elektrolitisch, N aus Luft durch Überleiten über glühendes Cu dargestellt. Betreffs der

angewandten Apparatur muß auf die Beschreibung und Abb. des Originals verwiesen werden. Es wurde gefunden (O = 16, Cl = 35,473, H = 1,008, N = 14,01): Salz A, Mittel aus 5 Bestst. 106,399 (Max. 106,41, Min. 106,38); Salz B, Mittel aus 4 Bestst.: 106,442 (Max. 106,50, Min. 106,42); Salz C, Mittel aus 8 Bestst.: 106,458 (Max. 106,51, Min. 106,41). Mittel aller 15 Bestst. **106,434**. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1701—5. Nov. 1908. Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.)

ALEXANDER.

A. Werner und O. de Vries, *Über komplexe Iridiumverbindungen*. Die Vff. haben eine Reihe von komplexen Iridiumsätzen dargestellt, die die Übereinstimmung des Iridiums mit dem Kobalt deutlich zeigen. Als Ausgangsmaterial diente Natriumhexachloroiridat, $(\text{IrCl}_6)\text{Na}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Hieraus wurde mit Natriumnitrit ein neuer Mischtypus (Tetranitrodichloroiridate), $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Na}_2$, erhalten, aus dem wiederum eine Reihe von Iridiumammoniakaten gewonnen wurde. Die Iridiumverbb. unterscheiden sich von den Kobaltverbb. durch ihre auffallende Beständigkeit; sie können meist ohne Zers. mit Kalilauge gekocht werden. In der Zus. entsprechen die Iridiumsätze völlig den Kobaltammoniakaten; kristallographisch sind sie noch nicht untersucht worden. Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, daß die Iridiumsätze farblos sind. Dagegen sind sämtliche Iridiumsätze, die Chlor in direkter Bindung enthalten, farbig, u. zwar um so intensiver, je mehr nicht ionogene Chloratome sich im Molekül befinden. Die chlorärmsten sind gelb, die chlorreichen orange bis grün.

1. Über komplexe Chloronitroiridiumverbindungen. *Dichlortetranitroiridiverbb.* Natriumdichlortetranitroiridat, $[\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_4]\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus 40 g Natriumnitrit und 5 g Natriumhexachloroiridat, $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{aq}$, in 80 ccm W. von 80—90°. Schiefe, citronengelbe Krystalle aus W.; l. in 0,87 Tln. W. von 25°. Versetzt man eine stark verd. Lsg. dieses Salzes mit absol. A., so kristallisiert das wasserfreie Natriumdichlortetranitroiridat, $[\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_4]\text{Na}_2$, in blaßgelben Kryställchen; ll. in W. — Kaliumdichlortetranitroiridat, $\text{K}_2[\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_4]$. Aus der Lsg. des Na-Salzes mit Kaliumnitrat. Gelbe Krystalle. Schwerer l. in W. als das Na-Salz. Mit Salmiak, PbNO_2 und AgNO_2 gibt die Lsg. des Na-Salzes Fällungen, die nicht aufgeklärt wurden.

2. Über Nitroamminiridiumverbindungen. Mit Ammoniak liefert das Tetranitrodichloroiridat je nach den Bedingungen verschiedene Prodd. *Trinitrotriamminiridisalze*. Trinitrotriamminiridium, $\text{Ir}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3$. Aus 1 g Na-Salz mit 4 ccm 27%igem NH_3 bei 135—140° (2 × 9 Stdn.). Schwach gelbe, durchsichtige Krystalle oder dünne Schuppen; swl. in k. W. Wird von sd. Mineralsäuren und Laugen kaum zers. Zers. sich beim Erhitzen unter Erglühen und B. von Iridiumschwamm. Ist ein Nichtelektrolyt; l. in ca. 2570 Tln. W. von 25°. — *Dinitrotetramminiridisalze*. Dinitrotetramminiridichlorid, $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$. Aus 5 g $[\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_4]\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und 20 ccm 27%ig. Ammoniak im Rohr bei 170° (2 mal 9 Stdn.). Weiße, dünne Blättchen oder Nadeln aus HCl-haltigem W.; l. in 16,8 Tln. W. von 25°. Beständig gegen sd. Mineralsäuren. — Dinitrotetramminiridibromid, $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$. Aus der warmen Lsg. des Chlorids mit KBr. Farblose Stäbchen oder weiße Prismen aus HBr-haltigem W. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Das wasserfreie Salz, $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br}$, entsteht beim Umkrystallisieren des Hydrats aus h. Bromwasserstoffsäure (D. 1,49). Schiefe, farblose Prismen. — Dinitrotetramminiridijodid, $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{J}$. Aus der w. Lsg. des Chlorids mit KJ. Farblose Prismen oder Nadeln. — Dinitrotetramminiridiumsulfat, $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Aus der w. Lsg. des Chlorids mit K_2SO_4 oder H_2SO_4 . Farblose Nadeln oder flache Prismen. Das Krystallwasser entweicht bei 120°; l. in ca. 400 Tln. W. von Zimmertemp. — Dinitrotetramminiridinitrit, $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Aus dem Chlorid in wss. Lsg. mit Silbernitrit. Farblose Tafeln die an der Luft verwittern; l. in ca. 7 Tln. W. von Zimmertemp. Die Lsg. des Chlorids gibt Ndd. mit Kaliumchromat, Kaliumbichromat, H_2SiF_6 , PtCl_4 , AuCl_3 , Na_2IrCl_6 , 6aq. und Na_2IrCl_6 . — Nitropentamminiridichlorid, $[\text{Ir}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. 1 g Aquopentamminchlorid wird in wss. Lsg. mit Silbernitrit erwärmt. Der Verdampfungsrückstand der filtrierten Lsg. wird mit verd. Salzsäure erwärmt. Weißes Krystallpulver; ll. in W., wl. in Salzsäure. Beim Erhitzen färben sich die Kryställchen schwarz, geben aber keinen Iridiumschwamm; l. in 12,6 Tln. W. von 25°. — Nitropentamminiridijodid, $[\text{Ir}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{J}_2$. Aus der w. Lsg. des Chlorids mit KJ. Krystalle aus KJ-haltigem W.; l. in ca. 29 Tln. W. von Zimmertemperatur. — Nitropentamminiridisulfat, $[\text{Ir}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$. Aus der w. Lsg. des Chlorids mit Natriumsulfat. Weiße Nadeln; zwl. in W. — Saures Nitropentamminiridisulfat, $[\text{Ir}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$. Aus dem Chlorid mit konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. Nach völliger Lsg. wird ein Tropfen W. zugesetzt. Nadeln aus verd. Schwefelsäure. — Nitropentamminiridinitrit, $[\text{Ir}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_2)_2$. Aus Aquopentamminchlorid mit Silbernitrit. Farblose, flache Krystalle; l. in ca. 5 Tln. W. von Zimmertemp. Das Nitropentamminchlorid liefert in wss. Lsg. Ndd. mit HCl , HBr , HNO_3 , KBr , KJ , Ammoniumoxalat, Kaliumchromat und -bichromat, Natriumdithionat, H_2SiF_6 , PtCl_4 , AuCl_3 , HgCl_2 , K_4FeCy_6 , $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{aq.}$ und Na_2IrCl_6 .

3. Über Chloroamminiridiumverbindungen. Bei der Einw. von Salzsäure auf Trinitrotri-amminiridium entsteht Trichlorotriamminiridium, $\text{IrCl}_3(\text{NH}_3)_3$, das aber wegen seiner geringen Löslichkeit nicht analysenrein erhalten wurde. Olivgrünes Pulver; swl. in W. — Dichlorotetramminiridichlorid, $[\text{IrCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. 1 g Dinitrotetramminchlorid wird mit 1 g NH_4Cl und 15 ccm konz. HCl im Rohr auf 140° erhitzt (9 $\frac{1}{2}$ Stde.), gelbe Nadeln oder Prismen aus HCl -haltigem W. Gibt das Krystallwasser beim Erhitzen nur teilweise ab; l. in 17,46 Tln. W. von 25°. — Dichlorotetramminiridisulfat, $[\text{IrCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Aus dem Chlorid mit konz. H_2SO_4 . Gelbe Schuppen aus schwefelsaurem W. Das Krystallwasser entweicht noch nicht bei 120°; l. in ca. 750 Teilen W. von Zimmertemp. — Dichlorotetramminiridibromid, $[\text{IrCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$. Aus der w. Lsg. des Chlorids mit starker Bromwasserstoffsäure. Gelbe Nadeln oder Prismen. Das Krystallwasser entweicht bei 80°; l. in ca. 26 Tln. W. von Zimmertemp. — Dichlorotetramminiridijodid, $[\text{IrCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{J}$. Aus der warmen Lsg. der Chlorids mit festem KJ. Gelbe Nadeln oder Prismen. Das Chlorid gibt mit IrCl_3 u. $\text{K}_2\text{IrCl}_6 \cdot 3\text{aq.}$ Ndd., die sich nicht analysenrein darstellen ließen, aber wahrscheinlich die Zus. $[\text{IrCl}_2(\text{NH}_3)_4]_3\text{IrCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ haben. Sonst gibt das Chlorid Ndd. mit HBr , Kaliumchromat und -bichromat, Natriumdithionat, HgCl_2 , AuCl_3 , Na_2IrCl_6 , $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{aq.}$ u. PtCl_4 . Wahrscheinlich sind die in dieser Reihe beschriebenen Salze identisch mit den von PALMAER (Ztschr. f. anorg. Ch. 13. 211; C. 97. I. 23) beschriebenen. Zum Schluß machen die Vff. einige Bemerkungen über die Ausführung der Analysen dieser Salze und über das zweckmäßige Aufarbeiten der Iridiumrückstände. (LIEBIGS Ann. 364. 77—127. 16/12. [28/10.] 1908. Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Organische Chemie.

Chr. J. Hansen, *Über Verdampfung und Sublimation, insbesondere hochmolekularer Kohlenstoffverbindungen, bei Minimaltemperaturen im Vakuum.* (Mitgeteilt von F. Krafft.) Für die einatomigen Metalle ist das Verhältnis der absoluten Kpp._{760} zu den absoluten Kpp._0 nahezu konstant; ebenso das Verhältnis des Kp._0 zur minimalen Verdampfungstemp.:

Metall	Kp ₇₆₀ (absolut)	Kp ₀ (absolut)	Verdampfung bei 0 mm (absolut)	Kp ₇₆₀	Kp ₀
				Kp ₀	Verdampf.
1.	667 + 273 = 940°	365 + 273 = 638°	63 + 273 = 336°	1,47	1,89
2.	742 + 273 = 1015°	418 + 273 = 691°	98 + 273 = 371°	1,47	1,86
3.	357 + 273 = 630°	155 + 273 = 428°	-40 + 273 = 233°	1,47	1,84
4.	749 + 273 = 1022°	450 + 273 = 723°	156 + 273 = 429°	1,42	1,68
5.	920 + 273 = 1193°	550 + 273 = 823°	184 + 273 = 457°	1,45	1,80
6.	2040 + 273 = 2313°	1360 + 273 = 1633°	680 + 273 = 953°	1,41	1,71

1. = Kalium; 2. = Natrium; 3. = Quecksilber; 4. = Cadmium; 5. = Zink; 6. = Silber.

Für die Verhältnisse Kp₇₆₀:Kp₀ (absol.) zweier verschiedener Metalle der obigen Tabelle (RAMSAY, YOUNG) ergeben sich gleichfalls annähernd konstante Werte:

Metalle	Kpp ₇₆₀ (absol.)	Kpp ₀ (absol.)
Na	1015°	691°
K	940° = 1,079	638° = 1,083
Na	1015°	691°
Hg	630° = 1,611	428° = 1,614
Ag	2313°	1633°
Zn	1193° = 1,939	823° = 1,984

Regelmäßigkeiten ganz derselben Art finden sich auch bei den organischen Substanzen. Nachdem sich die unterste Verdampfungstemp. im Vakuum bei den Metallen als neue Konstante erwiesen hat, ist deren genaue Best. auch für hochmolekulare Kohlenstoffverb. von theoretischem und praktischem Interesse. Wie bei Elementen mit mehratomigen Molekülen ist allerdings auch bei diesen Verb. ein Zurücktreten der Regelmäßigkeiten zu erwarten. Die Unters. der feinpulverisierten Substanzen geschah in einem horizontal liegenden Glasrohr mit angeschmolzenem Heizmantel. Zwischen Rohr und Luftpumpe befand sich ein U-Rohr, das mit Absorptionsmitteln besetzt oder in eine Kältemischung getaucht wurde. Als praktische untere Verdampfungsgrenze gilt bei den farblosen Verb. die Temp., bei welcher sich nach längerer Zeit noch eine Gewichtsverminderung feststellen läßt.

Die Flüchtigkeitsgrenze fand man für *Stearinsäure* bei 38°, *Palmitinsäure* 32°, *Myristinsäure*, C₁₄H₂₈O₂, 27°, *Laurinsäure*, C₁₂H₂₄O₂, 22°. — Für die untersuchten hochmolekularen Ketone liegen die niedrigsten Verdampfungstemp. im vollkommenen Vakuum etwa 30° unterhalb der FF. *Stearon*, C₂₅H₅₀O (F. 88,4°), verdampft bei 58°; *Palmiton*, C₂₁H₄₂O (F. 82,8°), bei 52,7°; *Myriston*, C₂₇H₅₄O (F. 76,3°), bei 46°; *Lauron*, C₁₇H₃₄O (F. 69°) bei 40°. — *Dotriacontan*, C₃₂H₆₆ (aus Cetyljodid, C₁₈H₃₈J), F. etwas oberhalb 70°, zeigt bei 63° noch deutliche Verdampfung. — Bei *Phenanthren* muß das U-Rohr zwecks Aufrechterhaltung des Vakuums stark gekühlt werden; es verliert bei 36° in 12 Stdn. 34% an Gewicht, bei ca. 20° noch 12%. — Von *Anthracen* verdampft bei 35° in 6 Stdn. 1%, von *Phenanthrenchinon* bei 36° in 10 Stdn. 0,15%, von *Anthrachinon* unter denselben Bedingungen 0,08%. — Für *Alizarin* gelang der Nachweis einer Gewichtsabnahme nach 30-stdg. Erwärmen auf 42°; bei 38—39° zeigte sich nur ein nicht wägbarer Beschlag, bei 36° schien Alizarin nicht mehr flüchtig zu sein. — *Reten* verlor bei 36° nach 14 Stdn. 2,2%; *Chrysen* (F. 254°) ist bei 60° noch sehr merklich flüchtig. — Das Verhalten im Vakuum kann man zur Verdampfung leicht zers. Substanzen benutzen. — *Maleinsäure* läßt sich

bis ca. 80° unzers. sublimieren; *Citraconsäure* sublimiert bei 40° (nur zum Teil ohne Anhydridbildung). — *Phthalsäure* beginnt bei 120° sich zu zers.; doch ließ sich in 48 Stdn. bei 115—117° 1 g Phthalsäure anscheinend ohne Zers. verflüchtigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 210—14. 31/1. 1909. [14/12. 1908.] Heidelberg. Lab. von F. KRAFFT.) JOST.

H. Marais, *Über einen Fall von Isodimorphismus. Äthylaminchlorhydrat und -bromhydrat* sind beide bei gewöhnlicher Temp. monoklin. Das Chlorhydrat geht bei 80° in eine einachsige, bei 108° schm. Modifikation (C) über. Das Bromhydrat in entsprechender Weise bei 83° in eine bei 146° schm. (A). Im unterkühlten A erscheint noch eine labile, gleichfalls einachsige und plötzlich in A übergehende Form. Letzterer Übergang unterblieb, u. diese zweite einachsige Modifikation (B) ließ sich bei 118° schm., wenn genügend kleine Fragmente u. Mk. beobachtet wurden. Die monoklinen Formen sind in allen Konzentrationen vollkommen mischbar und die Umbildungstemp. dieser Gemische liegt zwischen 80 u. 83°. Nicht so einfach verhalten sich die einachsigen Modifikationen. Werden 0—40% vom Bromhydrat zugemischt, so erscheint trotzdem nur C, aber dessen E. sinkt regelmäßig. Geht man andererseits mit dem Bromhydrat von 100:100 auf 50:100, so sinkt die Kurve für A viel rascher als die für B, gleichzeitig wird letzteres stabiler. Während die Umbildung B in A bei 80% noch spontan vor sich geht, muß man bei niedrigeren Konzentrationen durch Druck oder Schütteln nachhelfen. Wird der Bromhydratgehalt niedriger genommen, so kann man bei der angewandten Methode, die auf der Beobachtung der EE. beruht, die Modifikationen nicht auseinanderhalten, weil die Kurven durcheinanderlaufen; Vf. half sich dann damit, daß er einen Tropfen reines Chlorhydrat u. einen solchen des Gemisches mit dem Deckglas bedeckte und so zwischen beiden eine Mischzone erzielte. Die Krystallisation von C begann dann und griff auf das Gemisch über. Durch einen Nadelruck erfolgte hierauf in letzterem eine Umbildung, woraus zu schließen ist, daß die Form C des Chlorhydrats der Form B des Bromhydrats entspricht und die Kurven beider sich fortsetzen. Auf entsprechende Weise ließ sich dartun, daß sich die Kurven für A und für BC bei einem Gehalt von 45% Chlorhydrat überschneiden u. dieser Punkt der Temp. 100° entspricht. Mit A unter Konzentrationen von 35% herunterzugehen, erwies sich als unmöglich, doch ist Vf. der Meinung, daß A selbst im reinen Chlorhydrat existiert. Zusammenfassend ergab sich also: Die bei gewöhnlicher Temp. stabilen Modifikationen des Äthylaminchlor- u. -bromhydrats sind vollkommen isomorph. Ihre bei höheren Temp. darstellbaren Modifikationen sind isodimorph, u. zwar ist die stabile Modifikation des einen der Körper isomorph der labilen des anderen. Je mehr man sich dem Punkt 55 Bromhydrat auf 45 Chlorhydrat u. 100° Wärme nähert, um so relativ stabiler werden die labilen Modifikationen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 45—47. [4/1.*]) ETZOLD.

F. Schwerns, *Über die physiko-chemischen Eigenschaften des Äthylenglykols und seiner Lösungen in Wasser*. Bestst. der D. des Äthylenglykols bei verschiedenen Temp. ergaben, daß sich das Volumen V^t bei t' aus dem Volumen V^0 bei 0° berechnen läßt mit Hilfe der Formel: $V^t = V^0 (1 + 0,0005657 t + 0,0000017074 t^2 + 0,0000000293 t^3)$. Die Kurve, welche die Ausdehnung des Äthylenglykols mit steigender Temp. veranschaulicht, liegt zwischen der des Äthylalkohols u. der des Glycerins. — Es wurden ferner Gemische von Äthylenglykol u. W. in wechselnden Mengenverhältnissen hergestellt, die D.D. dieser Mischungen bestimmt, u. aus der Differenz zwischen der beobachteten und der berechneten D. die Kontraktion ermittelt. Es zeigte sich, daß eine solche Kontraktion stets stattfindet, und daß sie

mit steigender Temp. abnimmt; doch besteht zwischen 50 u. 70° eine Temperaturzone, bei welcher die Kontraktion stärker oder wenigstens relativ stärker ist als bei den unmittelbar vorhergehenden und nachfolgenden Temp., so daß die Kurve, welche die Kontraktion in Abhängigkeit von der Temp. zum Ausdruck bringt, zwischen 50 u. 70° zwei Wendepunkte aufweist. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei Gemischen von *Glycerin* u. W. zwischen 70 und 90°; sie scheint mit den Kpp. der Komponenten in Beziehung zu stehen. Bei 0° findet die maximale Kontraktion statt bei einer Konzentration von ca. 58% Glykol und 42% H₂O, entsprechend einem Hydrat von der Zus. 2CH₂OH·CH₂OH + 5H₂O. Die Kontraktion beträgt aladann 1,545% des ursprünglichen Volumens.

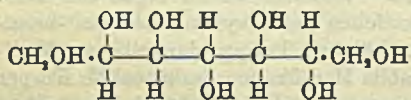
Beim Vermischen von Äthylenglykol mit W. findet stets Wärmeentw. statt. Zwecks Ermittlung der freigemachten Wärmemengen wurde die Temperaturerhöhung gemessen u. die spezifische Wärme der entsprechenden Mischungen bestimmt. Die spezifische Wärme des Äthylenglykols ergab sich bei 20° zu 0,565, bei 35° zu 0,591; die seiner wss. Lsgg. liegt zwischen der des Glykols und der des W., ist aber stets höher als die aus der Zus. der Lsg. berechnete. Die größte Wärmeentw. tritt auf bei einer Konzentration von 37% Glykol und 63% H₂O, entsprechend einem Hydrat von der Zus. CH₂OH·CH₂OH + 6H₂O. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 814—54. 15/12. [10/10.*] 1908. Lüttich. Inst. f. allgem. Chem.)

HENLE.

L. H. Philippe, *Darstellung und Eigenschaften des β-Glucoheptits*. Zur Darst. des β-Glucoheptits geht man von der sirnpösen Mutterlauge des α-Glucoheptonsäurelactons (E. FISCHER, LIEBIGS Ann. 270. 64) aus, entzieht derselben mit Hilfe des swl. Brucinsalzes das β-Glucoheptonsäurelacton und reduziert dasselbe bei -2° durch 2,5%ig. Na-Amalgam in schwach saurer Lsg., bis das Reduktionsvermögen sein Maximum erreicht hat. Man entfernt das gebildete Sulfat durch A., verjagt den A., löst den zurückbleibenden Sirup, welcher β-Heptose u. Natriumheptonat enthält, in W. und unterwirft die Lsg. von neuem der Reduktion durch Na-Amalgam, zuerst in schwach saurer, später in schwach alkal. Lsg., bis sie FEHLINGsche Lsg. nicht mehr reduziert. Man entfernt das Na₂SO₄ wie oben, engt die alkoh. Lsg. ein und erschöpft den zurückbleibenden Sirup durch sd. 95%ig. A., welcher das Heptit löst und das Natriumheptonat ungelöst läßt. Ausbeute über 50%. Rechtwinklige,

sternförmig gruppierte, harte, nicht hygroskopische Tafeln, F. 130—131° (MAQUENNEScher Block), l. in k. W. zu 50%, leichter in h. W., dreht in wss. Lsg. schwach nach rechts ($[\alpha]_D = \text{ca. } +48^\circ$), in Ggw. von Borax etwa gleichstark nach links. Zus.: C₇H₁₄O₇, Konstitution nebenstehend.

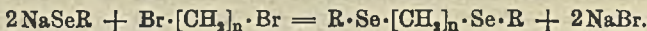
Heptacetat, C₇H₈(C₂H₃O₂)₇, aus dem Heptit und Essigsäureanhydrid in Ggw. von etwas ZnCl₂, farbloses, halbflüssiges Harz, schm. bei ca. 50°, entwickelt bereits bei gelindem Erwärmen einen starken Geruch nach Essigsäureanhydrid, ll. in A. und Ä., weniger in Chlf., wl. in W., $[\alpha]_D = +34^\circ 8$ (in 10%ig. alkoh. Lsg.). Wird bereits durch k. W. zers. — *Heptabenzoat*, C₇H₆(C₇H₅O₂)₇, aus dem Heptit u. Benzoylchlorid in Ggw. von Natronlauge, prismatische Nadeln aus sd. A., F. 182°, wl. in A. und Ä., ll. in Chlf., Aceton und Bzl. — *Tribenzoacetal*, C₇H₁₀O₇(C₇H₅)₃, aus dem Heptit und Benzaldehyd in Ggw. von alkoh. HCl, Nadeln aus sd. A., F. 230° unscharf, l. in sd. 95%ig. A. zu etwa 1% zu einer in der Hitze bei Abwesenheit von Mineralsäuren beständigen Fl. Ein zweites, gleichzeitig entstehendes, in alkoh. Lsg. gelatinierendes Acetal bildet sich in noch größerer Menge, wenn die Acetalisierung in Ggw. von 50%ig. H₂SO₄ vorgenommen wird. — *Formacetal*, aus dem



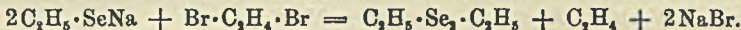
Heptit und Formaldehyd in Ggw. von konz. HCl im Rohr, Nadeln, l. in W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1481—83. [28/12.* 1908.] DÜSTERBEHN.

L. Tschugajew, *Über Selenomercaptane und einige Derivate derselben.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. berichtet über aliphatische Selenverbb., deren Studium er in Gemeinschaft mit BOGORODSKY, KARJAKIN, TEMERIN u. ZEREWITINOW begonnen hat. Die zur Darst. der Selenomercaptane erforderliche *Natriumhydroselepid*sg. gewinnt man durch Sättigen einer ca. 10%ig. alkoh. Natriumäthylatlg. mit *Selenwasserstoff*, der (nach FONZÈS-DIACON, C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1314) aus Selenaluminium und verd. HCl bereitet wird. Man setzt das Einleiten fort, bis der Nd. von Na₂Se gelöst ist; die bei Luftabschluß vollkommen farblose Lsg. erwärmt man alsdann mit dem Bromid oder Jodid des betreffenden Alkoholradikals in H₂-Atmosphäre, gießt in W., schüttelt das abgeschiedene schwere Öl mit 4%ig. NaOH und reinigt die entstandene Lsg. des Mercaptans durch Ausziehen mit Ä. Aus der alkal. Lsg. wird das Mercaptan durch Essigsäure in Freiheit gesetzt und im H₂- oder CO₂-Strom fraktioniert. — Auf diese Weise erhält man die *Selenomercaptane* als schwere, mit W. nicht mischbare, farblose Fll. von widrigem, lange haftendem Geruch, die mit HgO lebhaft reagieren und mit sämtlichen Salzen der Schwermetalle in wss. oder alkoh. Lsg. charakteristisch gefärbte Ndd. geben (bei Pb- und Thallosalzen orangefarben). An der Luft verändern sich die Selenomercaptane sehr bald, und zwar um so leichter, je niedriger ihr Mol.-Gew. ist; dabei entstehen Diselenide: $2C_2H_5 \cdot SeH + \frac{1}{2}O_2 = C_2H_5 \cdot Se_2 \cdot C_2H_5 + H_2O$. Das H-Atom der SeH-Gruppe in den Selenomercaptanen ist aktiv gegenüber $CH_3 \cdot MgJ : R \cdot SeH + CH_3 \cdot MgJ = R \cdot SeMgJ + CH_4$. Dementsprechend kann man mittels der Tschugajew-Zerewitinowschen Methode (vgl. u. a. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2221; C. 1908. II. 445.) die *Zahl* der aktiven H-Atome, bezw. der *SeH-Gruppen* im Moleküle einer selenorganischen Verb. *ermitteln*.

Selenide R₁·Se·R₂ gewinnt man durch Eintragen des betreffenden Selenomercaptans in die absol.-alkoh. Lsg. von Na-Alkoholat u. nachträgliche Einw. des Bromids oder Jodids des entsprechenden Alkoholradikals; bei gutem Luftabschluß sind die Ausbeuten nahezu quantitativ. — Durch die unvermeidliche Oxydation an der Luft bilden sich bei der Darst. der Selenomercaptane als Nebenprodd. die *Diselenide R·Se·Se·R*. — *Diselenide R·Se·[CH₂]_n·Se·R* entstehen bei der Einw. der Dibromide Br·[CH₂]_n·Br auf die Na-Derivate der Selenomercaptane:



Eigentümlich verläuft die Rk. bei Äthylenbromid; es bildet sich hierbei neben wenig *Diäthyläthylendiselenid* als Hauptprod. *Diäthylidiselenid*:



Verbindung	Kp ₇₆₀ (korr.)	[t]	D ₄ ^t	α	n _D ^t	Mol.- Refr.	r _D
C ₂ H ₅ ·SeH	53,5	24	1,3954	0,0018	1,47715	22,12	10,81
C ₃ H ₇ ·SeH-n.	84	20	1,3020	—	1,47560	26,68	10,77
C ₄ H ₉ ·SeH-n.	114	24,5	1,2352	0,0012	1,47446	31,26	10,75
C ₂ H ₅ ·Se·C ₂ H ₅	86	23	1,3134	—	1,4820	26,76	10,85
CH ₃ ·Se·C ₃ H ₇ -n.	114	20,4	1,2445	—	1,48121	31,40	10,89
CH ₃ ·Se·C ₄ H ₉ -n.	141	24,5	1,1875	—	1,47710	36,01	10,90
C ₃ H ₇ ·Se·C ₃ H ₇ -n.	159	24,3	1,1427	0,00113	1,47494	40,72	11,00
C ₄ H ₉ ·Se·Se·C ₃ H ₇ -n.	Kp ₁₅ 99	22,2	1,4991	0,00127	1,55535	52,38	11,33
C ₂ H ₅ ·Se[CH ₂] ₃ ·Se·C ₂ H ₅	Kp ₁₅ 135	24	1,4630	0,00129	1,54892	56,20	10,94

Die untersuchten Selenide der aliphatischen Reihe sind farblose, an der Luft ziemlich beständige Fl. von unangenehmem Geruch, der aber längst nicht so widrig ist, wie der der Selenomercaptane. Auch die Diselenide $E\text{-Se}\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{Se}\cdot R$ sind farblos und wie die Monoselenide unzers. flüchtig; die Diselenide $R\cdot\text{Se}\cdot\text{Se}\cdot R$ besitzen dagegen gelbrote Farbe, den Geruch der Selenomercaptane und können zum Teil nur in luftverd. Raume unzersetzt dest. werden. — In der obigen Tabelle bedeutet t die Beobachtungstemp., α den mittleren Ausdehnungskoeffizienten in der Nähe von t und n_D die Atomrefraktion des Se.

Zum Schluß bespricht Vf. gewisse aus obiger Zusammenstellung hervorgehende Regelmäßigkeiten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 49—54. 23/1. 1909. [23/10. 1908.] St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

L. Tschugajew und W. Ssokolow, *Über das d-Propylendiamin und über einige Derivate der optisch-aktiven Propylendiamine*. XVI. Mitteilung über Komplexverbindungen. In der Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3461; C. 1907. II. 1600) sind folgende Daten des *l-Propylendiamins* zu berichtigen: $[\alpha]_D = -29,65^\circ$; $[M]_D = -21,99^\circ$; D_{25}^4 0,8612. — Um sicher zu gehen, daß bei der angewandten Arbeitsmethode die Spaltung tatsächlich zu Ende geht, stellten Vf. fest, daß der Drehungswinkel der aus *l,d-Ditartrat* freigemachten Base derselbe bleibt, gleichgültig, ob das Salz vorher 10 oder 15 mal umkrystallisiert wurde. Für das durch 15 maliges Umkrystallisieren gereinigte Präparat findet man: K_p 120,5°; D_{25}^4 0,8588; $[\alpha]_D = -29,70^\circ$; $[M]_D = -22,02^\circ$. — Durch Einw. von *l-Propylendiamin* auf Chlorpurpureokobaltchlorid u. Ausfällen mit KJ (PFEIFFER, GASSMANN, LIEBIG'S Ann. 346. 64; C. 1906. I. 1731) erhält man das *Jodid* $[\text{Co } 3\text{Pn}]_2\text{J}_2$; braun-gelbe Nadelchen mit 2 Mol. H_2O aus h. W. Das rac. Jodid enthält nur 1 Mol. W. Auch bezüglich der Löslichkeit besteht ein bedeutender Unterschied zwischen beiden Salzen, und zwar ist das aktive Salz bei weitem löslicher; eine bei 25° gesättigte Lsg. enthält 11,36% davon, vom rac. dagegen nur 5,98%. Aus $[\alpha]_D = +23,63^\circ$; $[M]_D = +156,4^\circ$ ($p = 3,38\%$; D_{25}^4 der Lsg. 1,0156) geht hervor, daß auch bei diesem Derivat des dreiwertigen Co die Drehrichtung im Vergleich zum Diamin wechselt (Ringbildung).

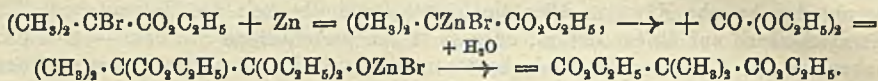
Die Darst. des *d-Propylendiamins* geschah nach MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 43; C. 96. I. 554) durch mehrfaches Umkrystallisieren des *d-Propylendiamin-l-ditartrats* (F. 143°) aus h. W. Nach zweimaliger Dest. über Na besitzt die Base die Konstanten: K_p 120,5°; D_{25}^4 0,8584; $[\alpha]_D = +29,78^\circ$ (*l-Diamin*: D_{25}^4 0,8588; $[\alpha]_D = -29,68^\circ$). — Analog wie beim *l-Diamin* erhält man das *Platodi-d-propylendiaminchlorid*, $[\text{Pt}2(\text{d-Pn})\text{Cl}]_2$; Krystalle aus etwas verd. A.; $[\alpha]_D = -46,45^\circ$ ($p = 8,27$; D_{25}^4 der Lsg. 1,0445). Die *l-Pt-Verb.* hat $[\alpha]_D = +46,37^\circ$. Folgende Tabelle gibt die Löslichkeiten (in 100 g Lsg.) der beiden Antipoden wie auch der rac. Verb. in A. von verschiedenen Verd.

A. von Gew.-%	Pt-Verb. des <i>l-Diamins</i>	Pt-Verb. des <i>d-Diamins</i>	Pt-Verb. des <i>racem.</i> <i>Diamins</i>
64,8	13,74	—	3,42
81,9	3,35	—	1,18
90,0	1,34	—	0,58
94,3	0,72	0,76	0,30

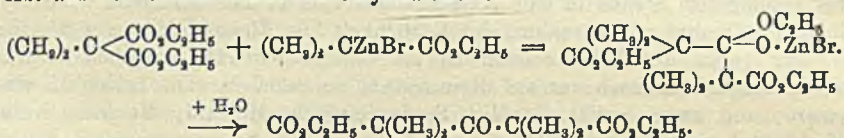
Die Löslichkeit steigt mit der Verdünnung des A.; auch die Löslichkeitsunterschiede zwischen der rac. Verb. u. den aktiven Verbb. verändern sich in demselben Sinne. — Durch Umsetzung des *Platodi-d-propylendiaminchlorids* mit AgNO_3 erhält man das Nitrat $[\text{Pt}2\text{Pn}](\text{NO}_3)_2$; $[\alpha]_D = -40,55^\circ$ ($p = 8,36$; D_{25}^4 der Lsg.

1,0465); die Molekularrotation ist fast dieselbe wie beim Chlorid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 55—58. 23/1. 1909. [12/12. 1908] Moskau—St. Petersburg.) JOST.

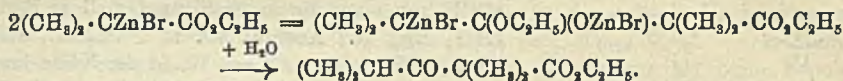
M. Shdanowitsch, *Über die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von α -Bromisobuttersäure- und Kohlensäureester*. In Fortsetzung der Arbeiten von REFORMATZKY über die Einw. von Zink auf α -Brompropionsäure- und Kohlensäureester wurde hier der α -Bromisobuttersäureester zur Rk. gebracht. Die Rk. verlief nach mehreren Richtungen: 1. B. von Dimethylmalonester nach folgender Gleichung:



2. B. von Tetramethylacetondicarbonensäureester durch weitere Einw. der Zinkverb. auf den entstandenen Dimethylmalonester:



3. B. von Tetramethylacetessigester auf, möglicher Weise, folgendem Wege; bei der Verseifung desselben entsteht Diisopropylketon:



4. In den höher sd. Anteilen konnte nach der Verseifung Trimethylglutarsäure nachgewiesen werden, deren B. aber auch ohne Ggw. des Kohlensäureesters vor sich geht.

Die Versuchsbedingungen waren verschiedene, und die Mengen der gebildeten Prodd. abhängig von der Temp., der Zeit u. vom Zink. So war die Rk. von 25 g Kohlensäureester, 124 g α -Bromisobuttersäureester u. Zink nach 9-stünd. Erwärmung und 7-monatlichem Stehen lassen beendet. Das Rohprod. wurde am besten im Vakuum fraktioniert. Die Fraktion, Kp. 199,2—200,2°, war etwas verunreinigter *Dimethylmalonester*, aus dem durch Verseifen reine Dimethylmalonsäure, F. 185 bis 186°, hergestellt wurde. Beim Verseifen des Rohprod. hinterblieb ein Öl, *Diisopropylketon*, Kp. 123—127°. — *Semicarbazon*, F. 137—139°, aus Bzl. und A. — Aus dem Reaktionsprod. von 25 g Kohlensäureester und 82 g Bromester konnte nach 9 Monaten eine Fraktion vom Kp. 199—201° isoliert werden — *Tetramethylacetessigester*. — Bei einem weiteren Vers. konnte nach der Verseifung neben Dimethylmalonsäure noch *Trimethylglutarsäure* nachgewiesen werden, F. 95—96°. — Als 2 Mol. Bromester und 1 Mol. Kohlensäureester längere Zeit erwärmt wurden, konnte eine unbedeutliche Fraktion vom Kp. 145—151° isoliert werden, die als der *Tetramethylacetondicarbonensäureester* erkannt wurde.

Als der α -Bromisobuttersäureester allein mit Zn zur Rk. gebracht wurde, konnten in den Destillationsprodd., event. Verseifungsp. odd., *Diisopropylketon*, Kp. 123—124°, und *Trimethylglutarsäure* nachgewiesen werden, was darauf hinwies, daß die Entstehung des Trimethylglutarsäure- u. des Tetramethylacetondicarbonensäureesters auch ohne Ggw. von Kohlensäureester vor sich geht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1347—67. 23/10. [1/5.] 1908. Kiew. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

C. Harries und Ernst Alefeld, *Über den Halbaldehyd der Bernsteinsäure*. Über die β -Aldehydopropionsäure (vgl. auch HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31.

42; C. 98. I. 448) liegen abweichende Mitteilungen vor. Von PERKIN u. SPRANKLING (Journ. Chem. Soc. London 75. 11; C. 99. I. 557) wurde sie als ein dickes, dunkelgelbes Öl beschrieben, das sich als Aldehydsäure charakterisieren ließ und unter anderem leicht durch Autoxydation in Bernsteinsäure überging. Nach UNGER-STERNBERG (Dissert. Königsberg 1904), der sie aus Aconsäure erhielt, ist sie anfangs ölig, geht aber bald in eine Krystallmasse vom F. 147° über. Diese zeigte gleichfalls die Eigenschaften einer Aldehydsäure, war aber im Gegensatz zu der S. von PERKIN sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Nach UNGER-STERNBERG beruht die Angabe PERKINS über die leichte Oxydierbarkeit des Halbaldehyds der Bernsteinsäure auf einem Irrtum, oder es liegen verschiedene SS. vor. — Die Vf. haben bei der Zers. des Allylessigsäureozonids den Halbaldehyd der Bernsteinsäure als ein Öl erhalten, das alle Eigenschaften der PERKINSchen S. zeigte. Demnach sind die Beobachtungen von PERKIN richtig. Es stellte sich aber heraus, daß das Öl bei zweitägigem Stehen in eine Krystallmasse vom F. 147° übergeht. Die krystallisierte S. besitzt mit Ausnahme der Löslichkeit alle Eigenschaften des fl. Aldehyds, nur gegen den Luftsauerstoff ist sie beständiger. Die Angaben UNGER-STERNBERGS sind demnach nur auf diese feste S. zu beziehen. Die beiden SS. sind Polymere, und zwar besitzt die ölige S. das einfache Molekül, die feste S. das zweifache (vgl. nachstehendes Ref.).

Das *Allylessigsäureozonid* (s. Formel) wird durch Ozonisieren einer Lsg. von Allylessigsäure in CCl_4 erhalten. Es stellt nach dem Füllen seiner Essigesterlsg. mit Hexan einen farblosen Sirup dar; ll. in Essigester, Eg., A., Aceton; wl. in PAe., Ä., Bzl., Hexan, CCl_4 . Reagiert mit W. in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen; die wss. Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. und gibt die H_2O_2 -Bk. Es löst sich in Na_2CO_3 , wahrscheinlich unter Spaltung. Beim Aufbewahren spaltet es Formaldehyd ab. — Beim Erwärmen mit W. auf dem Wasserbade wird das Ozonid in *Formaldehyd*, *Ameisensäure*, den *Halbaldehyd der Bernsteinsäure* und *Bernsteinsäure* gespalten. Die Verbb. werden getrennt, indem man die Reaktionsfl. im Vakuum vom W. befreit, wobei Formaldehyd, Ameisensäure und geringe Mengen des Halbaldehyds übergehen und den krystallinischen Rückstand fraktioniert dest. Aus der hierbei erhaltenen Fraktion Kp._{14} 135—145° wird durch nochmaliges Dest. der *Halbaldehyd der Bernsteinsäure*, $\text{CHO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, als schwach aldehydisch-ranzig riechende, dicke Fl. vom Kp._{14} 134—136° erhalten, die in Äther-Kohlensäure fest wird. Bei mehrtägigem Stehen erstarrt das Öl zu der festen Modifikation, die sich in kleinen Mengen dest. läßt und dabei in die fl. Form übergeht. Der fl. Halbaldehyd reduziert FEHLINGSche Lsg. und ammoniakal. Silberlsg., ist mit Wasserdampf etwas flüchtig; ll. in W., Ä., A., Bzl., D.^{23}_3 1,2568; $\text{n}_D^{23} = 1,44873$. Mol.-Dispersion 0,56. Es liegt die Aldehydform der Aldehydsäure vor. — *Semicarbazon*, $\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Prismen oder Nadeln aus W., F. 177—178° unter Zers. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$. Goldgelbe Blättchen aus h. W., F. 158°. — Der *feste Aldehyd* bildet kleine, geruchlose Prismen, l. in 20 Tln. W. von 15°, unterscheidet sich von der öligen Form durch seine größere Beständigkeit gegen den Luftsauerstoff; reduziert FEHLINGSche Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 159—65. 23/1. 1909. [28/12. 1908.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

C. Harries und Alfred Himmelmann, *Zur Kenntnis der β -Aldehydopropionsäure*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Die Vf. haben nach den Angaben von UNGER-STERNBERG die *β -Aldehydopropionsäure* aus Aconsäure dargestellt. Sie erhielten zunächst eine ölige Aldehydsäure, die im Vakuum denselben Kp. zeigte wie die ölige S. aus dem Allylessigsäureozonid; D.^{23}_3 1,273; $\text{n}_D^{23} = 1,45723$. Nach kurzem

Stehen schied die ölige S. Krystalle vom F. 147° aus, die identisch mit der festen S. aus dem Ozonid waren. Durch Molekulargewichtsbest. wurde festgestellt, daß der festen S. die Zus. $[C_4H_2O_3]_2$ zukommt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 166—67. 23/1. 1909. [28/12. 1908.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

E. Krause, *Über Valylleucinanhydrid*. (Vgl. Leucylvalylanhydrid, SKBAUP, LAMPEL und NEUSTÄDTER, Monatshefte f. Chemie 29. 791; C. 1908. II. 1740.) Um zu prüfen, ob diese Spaltprodd. des Caseins solche primärer Natur sind oder erst später aus dem Valin- und Leucinester durch Kondensation entstehen, untersuchte der Vf. die Kondensation eines Gemisches der beiden Ester. Es zeigte sich, daß bei dieser Kondensation aus molekularen Mengen der beiden Ester ein homogenes Prod., das Valylleucinanhydrid, entsteht, und zwar ausschließlich entsteht, u. daß dieser Körper auch gebildet wird durch Schmelzen eines Gemisches von Leucin u. Valin. — Der Vf. stellte ferner dar: Valinimid aus Valinester, Leucinimid durch Schmelzen von Leucin. Der Vers., solche Diketopiperazine durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid darzustellen, schlug beim Leucin fehl; es entstand nicht das Anhydrid, sondern weiße, feine Nadelchen von bisher unbekannter Zus. — Beim Vers., racemisches Leucin mittels des optisch-aktiven Estertartrats in die optisch-aktiven Komponenten zu spalten, trat optische Aktivität nicht ein. Die verschiedene Löslichkeit der racemischen Estertartrate des Valins, Leucins u. Alanins ermöglicht wahrscheinlich eine Trennung dieser Aminosäuren.

Leucinäthylester; bei der Darst. mit HCl-Gas ist das mittels Na-Äthylat gebildete NaCl oft kolloidal, zum Teil gel.; Kp.₃₃ 92°; Kp.₁₀ 84½°. — α -Amino-valeriansäureäthylester; die B. mittels HCl erfolgt schwieriger als beim Leucin; beim Kühlen fällt vorübergehend ein krystallinischer Nd. aus, der im Wasserbad wieder in Leg. geht; Kp.₃₃ 82,5°; gibt, beim Stehen bei gewöhnlicher Temp. oder 24 Stdn. auf 180—190° erhitzt, Valinimid (Valylanhydrid); Krystalle (aus sd., absol. A.), F. unscharf 304—306° unter Zers.; l. in 180 Tln. sd., absol. A.; gibt kein Cu-Salz. Konz. Lsgg. der Imide reagieren neutral, die der aminosäuren Ester alkal. Da Leucinimid bei 24-stdg. Erhitzen mit absol. A. auf 180—190° alkal. Rk. gibt, ist der Prozeß seiner B. wie der des Valinimids und der Diketopiperazine umkehrbar. — Valylleucinanhydrid; man erhitzt 6,4 g Leucinäthylester mit 5,9 g Valinester 24 Stdn. auf 180—190°; entsteht auch als überwiegendes Prod., wenn man gleiche Teile Valin und Leucin in stark evakuierten kurzen Bombenröhren schnell im Woodschen Bade auf etwa 340° erhitzt; Krystalle (aus Eg.), F. 273—274°; l. in 25 Tln. sd., absol. A.; ist durch fraktionierte Krystallisation aus A. nicht zu zerlegen, während ein Gemenge der beiden Ester leicht zu zerlegen ist. — Leucinimid; dargestellt durch Schmelzen von Leucin und Aufkochen des Sublimats mit W.; Krystalle (aus A.), F. 268°, leichter l. in A. als Leucin oder dessen Cu-Salz. — Estertartrat des racem. Leucins; Krystalle (aus 8—10 Tln. absol. A.), F. 143°; l. in etwa 5 Tln. sd., absol. A. und in 71 Tln. bei 25°. — Racem. Alaninestertartrat; l. in etwa 10 Tln. sd., absol. A. und in 206 Tln. bei 25°. — Racem. Valinestertartrat; l. in 1—1½ Tln. sd., absol. A. und in 20 Tln. absol. A. bei 25°. (Monatshefte f. Chemie 29. 1119—30. 12/12. [9/7.*] 1908. II. Chem. Univ.-Lab. d. Univ. Wien.) BLOCH.

F. Emich, *Über die Zerstäubung des Iridiums im Wasserdampf und Kohlendioxyd; Bemerkungen über die Fortsetzung der Versuche, die Dichte der Kohlensäure nach dem Ausströmungsverfahren zu bestimmen*. (Fortsetzung von Monatshefte f. Chemie 26. 1011; C. 1905. II. 1238; unter Mitwirkung von J. Donau, E. Geinperger, G. Grasser, R. Haid u. F. Schmutz.) Vf. hoffte bei der Best. der Dissoziation der Kohlensäure bei sehr hoher Temperatur durch Anwendung größerer

Iridiumröhren u. sonstige Verfeinerung des Verf. eine derartige Erhöhung der Genauigkeit zu ermöglichen, daß die Zahlen für die Dichten auf $\frac{1}{3}$ —1% oder die für die Dissoziation auf 1—2% sicher gewesen wären. Die Erzielung konstanter Resultate gelang jedoch nicht, wahrscheinlich vor allem wegen der Veränderlichkeit der Ausströmungsöffnung des Iridiumrohres, die offenbar mit der nie ganz zu verhindernden Zerstäubung des Metalles zusammenhängt.

Kohlensäure u. Wasserdampf rufen verschieden starke *Zerstäubung des Iridiums* hervor; der Druck übt aber im großen u. ganzen in dem untersuchten Gebiet von ca. $\frac{1}{10}$ —1 Atmosphäre keinen nennenswerten Einfluß auf den qualitativen Verlauf des Phänomens aus. Diese ungefähre Konstanz ist anscheinend durch den entgegengesetzten Einfluß zweier Faktoren bedingt: Die wahrscheinlich die Zerstäubung bedingenden Rkk.: $4\text{CO}_2 + \text{Ir} \rightleftharpoons 4\text{CO} + \text{IrO}_4$ und: $4\text{H}_2\text{O} + \text{Ir} \rightleftharpoons 4\text{H}_2 + \text{IrO}_4$, verlaufen unter Volumenvermehrung und müssen durch Druckverminderung begünstigt werden; dem entgegen wirkt der Umstand, daß mit zunehmender Verdünnung immer kleinere Mengen des Gases in derselben Zeit auf das Iridium einwirken, so daß bei sehr weitgehender Verdünnung die Zerstäubung sehr klein werden muß. Eine mäßige Verminderung des Kohlensäuredruckes (z. B. auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Atmosphäre) bringt ziemlich konstant eine Vermehrung der Zerstäubung hervor, während niedere Druckabnahme eine Verminderung bedingt. Ähnlich zeigt sich eine Vergrößerung der Zerstäubung bei Verminderung des Wasserdampfdruckes von 1 auf $\frac{1}{10}$ Atmosphäre. (Monatshefte f. Chemie 29. 1077—85. 12/12. [9/7.*] 1908. Graz. Lab. f. allgem. Chem. d. Techn. Hochsch.) HÖHN.

Arthur Michael und Harold Hibbert, *Über Desmotropie und Merotropie*. 5. Abhandlung. *Zur Konstitution des Cyanwasserstoffs*. Es ist früher (LIEBIGS Ann. 363; C. 1908. II. 1719) gezeigt worden, daß tertiäre, fette Amine Carbonylcarbonketomerothre ($\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot$) nicht zu enolisieren vermögen, während sie sich mit den entsprechenden Enolmerotropen zu Trialkylammoniumderivaten vereinigen. Da jedoch in einem Falle von Desmotropie, beim Dibenzoylacetylmethan, tertiäre Basen eine Enolisierung der Ketoform bewirken, so war es nicht ausgeschlossen, daß Merotrope, bei denen der Widerstand gegen die Enolisierung sehr gering ist gegen tertiäre Amine ein gleiches Verhalten zeigen können. In diesem Falle würden die tertiären Amine nur dann als Unterscheidungsreagenzien zwischen Enol- und Ketoform gelten können, wenn sie mit dem Merotrop kein Salz bilden, obwohl das Ammoniumderivat unter denselben Bedingungen existenzfähig ist.

Ein Beispiel eines solchen Merotrops ist der *Cyanwasserstoff*, dessen Konstitution noch nicht sicher bestimmt ist. Wasserfreier Cyanwasserstoff bildet bei 0° mit tertiären Aminen keine Salze, dagegen findet geringe Polymerisation statt. Die Fähigkeit der tertiären Amine, den Cyanwasserstoff zu polymerisieren, ändert sich im gleichen Verhältnis, wie die Fähigkeit Carbonylcarbonketomerothre zu enolisieren. Primäre u. sekundäre Amine liefern mit Cyanwasserstoff unbeständige Salze ohne Polymerisation. Da nun Trialkylammoniumcyanide auf anderem Wege darstellbar und unter den gleichen Bedingungen existenzfähig sind, muß man annehmen, daß im Cyanwasserstoff ein Ketomerothrop vorliegt, und daß die primären u. sekundären Amine die neutrale Substanz merotropisieren, die tertiären aber nicht. Die Vf. nehmen an, daß der Cyanwasserstoff die Nitrilform HCN , die Aminsalze aber z. B. die Konstitution $\text{CN}\text{—NR}_2\text{H}$ besitzen. Bei der Salzbildung muß also der Wasserstoff vom Kohlenstoff des Cyanwasserstoffs an den Stickstoff des Amins wandern. Da nun, wie die untenstehenden Verss. zeigen beim Ersatz eines Wasserstoffatoms in $\text{NH}_2\text{R}_2\text{NC}$ durch ein drittes Alkyl eine Verminderung der Affinität von Wasserstoff zum Stickstoff stattfindet, vermögen die sekundären im Gegensatz zu den tertiären Aminen eine Merotropisierung des Cyanwasserstoffs zu vollbringen. Mit

dem Cyanwasserstoff in der aciden Form HNC würden die tertiären Basen Salze bilden. Da eine Salzbildung bei diesen Aminen aber nicht stattfindet, so muß der Cyanwasserstoff die Nitrilform HCN besitzen. Die Widerlegung der von anderen Autoren für die Isonitrilstruktur geltend gemachten Gründe läßt sich im Referat nicht wiedergeben.

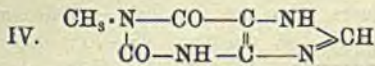
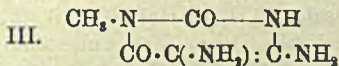
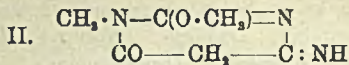
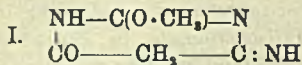
Experimenteller Teil. *Cyanwasserstoff* lieferte wasserfrei mit tertiären Basen keine Salze, dagegen bildeten sich Polymerisationsprod., und zwar in der Reihenfolge: *Triäthyl-, Tripropyl-, Triisoamyl-, Triisobutylamin* in abnehmendem Maße. *Dipropyl- u. Diisobutylamin* bilden weiße unbeständige, sehr flüchtige Salze. Letzteres schm. bei ca. 25°. — *Diisoamylaminsalz*, $(C_8H_{11})_2NH, HNC$. Weiß, krystallinisch, F. unscharf 68—70°. Bei gewöhnlicher Temp. sehr unbeständig. — *Piperidinsalz*, $C_6H_{11}NHNC$. Weiß, krystallinisch, F. 47—48°. Relativ beständig bei gewöhnlicher Temp. — *Isobutyl- und Isoamylaminsalze*. Teils ölig, teils krystallinisch. Sehr unbeständig. — *Allylaminsalz*. Dicker, gelbes, unbeständiges Öl. — *Anilin* reagiert nicht mit Cyanwasserstoff.

In wss. Lsg. liefert Cyanwasserstoff mit *Triäthylamin* ein Salz, daß sich aber nicht isolieren läßt. Aus Trialkylammoniumchloriden mit Silbercyanid ließen sich die Trialkylammoniumcyanide ebenfalls nicht erhalten, vielmehr entstehen Doppelsalze mit $AgCN$. *Trimethylammoniumsilbercyanid*, $[N(CH_3)_3HNC, AgNC]$. Aus trockenem Trimethylammoniumchlorid in alkoh. Methylalkohol beim Schütteln mit überschüssigem Silbercyanid bei -10° . Die filtrierte Lsg. wird mit Ä. gefällt. Weiß, krystallinisch. — *Triäthylammoniumsilbercyanid*, $[N(C_2H_5)_3HNC, AgNC]$. Entsteht analog. Weiße, verfilzte Nadeln. Die Doppelsalze sind ll. in W., zers. sich bei Zimmertemp. aber bald unter B. von Silbercyanid. Mit trockenem NH_3 liefert trockener Cyanwasserstoff sofort einen Nd. von Ammoniumcyanid. (LIEBIG'S ANN. 364. 64—76. 16/12. [11/11.] 1908.)
POSNER.

Herbert Edwin Cocksedge, *Telluridcyanid*. Tellurtetrabromid (35 g) und Silbercyanid (100 g) setzen sich bei 3-tägigem Kochen mit 200 ccm Bzl. im Sinne der Gleichung um: $TeBr_4 + 3AgCN = Te(CN)_2 + 3AgBr + CN \cdot Br$. Das gebildete *Telluridcyanid* wird dem ungel. Rückstand durch Ä. entzogen, der beim Eindunsten farblose Krystalle der Zus. $2Te(CN)_2 \cdot (C_2H_5)_2O$ hinterläßt; beim Erhitzen im Vakuum unter Durchleiten von H erhält man die ätherfreie Substanz, die durch Sublimation rein gewonnen werden kann. $Te(CN)_2$ ist wl. in Chlf. oder CCl_4 ; 1 g löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 60 ccm Ä.; W. u. Alkalien hydrolysieren sofort unter Abscheidung von Te; bei 100° beginnt der Zerfall in Te und $(CN)_2$, der bei 190° , wo eine partielle Sublimation eintritt, schon recht weitgehend ist; beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Cyanid mit bläulicher Flamme. (Proceedings Chem. Soc. 24. 269. 11/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2175—77. Dez. 1908. Oxford. Christ Church Lab.)
FRANZ.

Max Engelmann, *Über eine Synthese des 1-Methylxanthins*. Der Vf. hat das von KRÜGER u. SALOMON (Ztschr. f. physiol. Ch. 24. 384; C. 98. I. 625; KRÜGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3665; C. 1901. I. 378) aus Harn isolierte *1-Methylxanthin* auf synthetischem Wege dargestellt. — Fügt man zu einer Lsg. von salzsaurem Isoharnstoffmethyläther in absol. A. eine absol., alkob. Lsg. von Na-Alkoholat u. kocht die erhaltene Mischung mit Cyanessigester, so erhält man das *2-Methoxy-4-imino-6-oxo-dihydropyrimidin* (I). (DRP. 155732; C. 1904. II. 1631); Krystalle aus W. oder A., F. 214—216°; wl. in k. W., l. in A., Alkalien und SS. — Aus der Methoxyverb. erhält man in natronalkal. Lsg. durch Dimethylsulfat das *1-Methyl-2-methoxy-4-imino-6-oxodihydropyrimidin* (II); Krystalle aus W. oder A., F. 206 bis 208°, meist wl. — Fügt man zu einer Lsg. des 1-Methylpyrimidins in h. W. $NaNO_2$,

und dann Essigsäure, so scheidet sich das *1-Methyl-2-methoxy-4-imino-5-isonitroso-6-oxydihydropyrimidin* in violetten Nadeln ab. Zersetzt sich bei ca. 145°. Verliert bei 80° Krystallwasser u. färbt sich dabei blaugrün. — Bei der Reduktion mit konz. Schwefelammonium gibt die Isonitrosoverb. das *1-Methyl-2-methoxy-4,5-diamino-6-oxyppyrimidin*; Nadeln aus h. W., F. 160°, zl. in W. und A. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Bildet mit SS. beständige Salze. — Durch Erhitzen des Methoxy-



diaminopyrimidins mit konz. HCl auf dem Wasserbade entsteht das *1-Methyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidin* (III.) in Form seines HCl-Salzes. — Erhitzt man dieses Salz mit ameisensaurem Na und Ameisensäure auf dem Wasserbade, so scheidet sich das *1-Methyl-2,6-dioxy-4-amino-5-formylaminopyrimidin* krystallinisch ab; Nadeln aus W., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. in der Wärme; gibt ein krystallinisches Mononatriumsalz. — Beim Erhitzen dieses Na-Salzes auf 230–240° entsteht das *Na-Salz des 1-Methylxanthins* (IV.). Die aus dem Na-Salz durch HCl isolierte Base zeigt die von KRÜGER und SALOMON angegebenen Eigenschaften. — Beim Schütteln einer natronalkal. Lsg. des 1-Methylxanthins mit Dimethylsulfat wird das *1,3-Dimethylxanthin* (Theophyllin) erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 177–82. 23/1. 1909. [28/12. 1908.] Elberfeld. Pharmaz. Lab. der Farbenfabr. vorm. FRIEDR. BAYER.)

SCHMIDT.

Hermann Schelenz, *Benzin und Benzol*. Der Vf. schildert die Entw. dieser beiden Bezeichnungen und die Verwicklungen, die sie hervorgerufen haben u. noch hervorrufen, sowie die Geschichte beider Stoffe, und gibt die jetzt in verschiedenen Ländern und Pharmakopöen angewendeten Ausdrücke und Synonyma an. — Bemerkenswert ist, daß das *Benzol*, dessen Entdeckung FARADAY zugeschrieben wird, schon FRIEDLIEB FERDINAND RUNGE vor 1783, und daß man *Benzol* und *Nitrobenzol* schon 60 Jahre vor MITSCHERLICH in Händen hatte, CASPAR NEUMANN Benzol wohl schon vor 1740. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2577–79. 18/12. [2/11.] 1908. Cassel.)

BLOCH.

Hugo Mastbaum, *Benzin und Benzol*. Bemerkung zur Originalabhandlung des vorstehenden Referats. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 202. 29/1. [1/1.] Lissabon.)

BLOCH.

J. Bishop Tingle und H. F. Rolker, *Studien über Nitrirung. V. Schmelzpunkte von Gemischen von o- u. p-Nitroanilin*. Wie Vf. früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 822; C. 1908. II. 403, statt ROELKER lies dort: ROLKER) gezeigt haben, kann aus den Schmelzpunktakurven von Gemischen aus o- u. m-Nitroanilin u. von Gemischen aus m- u. p-Nitroanilin die Zus. von Gemischen unbekannter Zus. ersehen werden. Die *Schmelzpunktakurven von Gemischen aus o- u. p-Nitroanilin* erwiesen sich dagegen als sehr unregelmäßig. Es wurden deshalb weitere Unters. über diesen Gegenstand ausgeführt. Gemische aus o- u. p-Nitroanilin, deren Zus. um je 2% schwankte, wurden in der Weise dargestellt, daß Lsgg. gewogener Mengen der Nitroaniline in 95%igem A. dargestellt und die Lsgg. in den erforderlichen Verhältnissen gemischt wurden. Aus dem Lösungsgemisch wurde der A. spontan verdunsten gelassen, der Rückstand sorgfältig zerrieben und im Exsiccator getrocknet. Der F. des so erhaltenen Materials wurde zunächst in der üblichen Weise bestimmt, dann wurde die Schm. schnell abgekühlt u. der F. von

neuem bestimmt. Bei der graphischen Darst. der Resultate erhält man so zwei nicht zusammenfallende Kurven. Bei den FF. der ursprünglichen Gemische bilden die vier 24, 38, 52 u. 56% o-Nitroanilin enthaltenden Gemische unter sich eine ziemlich regelmäßige Kurve, u. dasselbe ist bei den 44 übrigen Gemischen der Fall. Bei der zweiten Reihe von FF. bilden die neun Gemische mit 24, 38, 52, 56, 60, 62, 66 u. 68% o-Nitroanilin unter sich eine ziemlich regelmäßige Kurve u. ebenso die übrigen 39 Gemische. Die Zus. der 4 ursprünglichen Gemische, deren FF. eine regelmäßige Kurve bilden, stimmt überein mit der Zus. von 4 der neun Gemische, die bei der zweiten Serie von FF. eine regelmäßige Kurve bilden. Die Unregelmäßigkeiten der Kurven werden möglicherweise durch Polymorphie bedingt.

Bei den Unterss. der Vff. ergab sich, daß die Literaturangaben über die Löslichkeit der Nitroaniline in A. nicht zutreffend sind. Nach den Ermittlungen der Vff. lösen 100 ccm 95%iger A. bei 15° 15,848 g o-, 4,960 g m- u. 4,030 g p-Nitroanilin. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1764—67. Nov. [August.] 1908. Toronto. Canada, MC MASTER Univ.)
ALEXANDER.

Guido Goldschmiedt, *Einige Beobachtungen über die Reaktion von Phenylhydrazin und Alpharylhalogenen*. Erwiderung auf die Notiz von PONZIO und VALENTE (Gaz. chim. ital. 38. I. 519; C. 1908. II. 407). Diesen Forschern ist bei ihrer Mitteilung über das as. Benzylphenylhydrazin anscheinend entgangen, daß bei der Darst. der letztgenannten Verb. bereits OFNER (Monatshefte f. Chemie 25. 593; C. 1904. II. 1293; das Benzalbenzylphenylhydrazon erhalten und die Natur des Bis-o-nitrobenzylphenylhydrazins von PAAL und BODEWIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2896) als o-Nitrobenzal-o-nitrobenzylhydrazon erkannt hat. Später hat O. FLASCHNER (Monatshefte f. Chemie 26. 1090; C. 1905. II. 1531) die Beobachtungen von OFNER bestätigt und die Rk. zwischen Benzylchlorid, o- u. p-Nitrobenzylchlorid und Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin weit vollständiger als PONZIO u. VALENTE studiert. (Gaz. chim. ital. 38. II. 634—38. 24/12. [Juli] 1908. Prag. Deutsche Univ. Chem. Inst.)
ROTH-Cöthen.

Bernard Dunstan Wilkinson Luff und Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums*. Teil VIII. *Die Spaltung des d,l-Sulfobenzyläthylisobutylsilicyloxyds und die Eigenschaften der optisch-aktiven Säuren*. Bei der fraktionierten Krystallisation des l-Methylhydrindaminsalzes des in Teil VII. (S. 360) beschriebenen d,l-Sulfobenzyläthylisobutylsilicyloxyds aus verd. Methylalkohol erhält man das Salz der l-S., Warzen aus verd. A., F. 207—209°, all. in A., feuchtem Aceton, fast unl. in trockenem Aceton, W., $[\alpha]_D = -17^\circ$ (0,695 g in 25 ccm der Lsg. in Methylalkohol); das mittels des d-Methylhydrindamins gewonnene Salz der d-Base u. d-S. hat bei sonst gleichen Eigenschaften $[\alpha]_D = +16,7^\circ$ (0,756 g in 25 ccm der Lsg. in Methylalkohol); ein Gemisch der beiden Salze schm. bei 203°. Das Na-Salz der d-S. zeigt $[\alpha]_D = +10,4^\circ$ (0,663 g in 20 ccm der wss. Lsg.), das der l-S. $[\alpha]_D = -10,5^\circ$ (0,591 g in 20 ccm der wss. Lsg.). — Das l-Methylhydrindaminsalz der d-S. und das Salz der d-Base u. l-S. krystallisieren nicht. — d-Benzyläthylisobutylsilicyloxydsulfosaures l-Menthylamin, $C_{46}H_{84}O_7N_2S_2Si_2 = O[Si(C_2H_5)(C_6H_5)(C_7H_7 \cdot SO_3H)]_2 \cdot 2C_{10}H_{17}N$, Nadeln mit $4H_2O$ auf feuchtem Essigester, schm. wasserfrei bei 254 bis 258°, $[\alpha]_D = -13,9^\circ$ (0,747 g wasserfreie Substanz in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.); Salz der l-Base und l-S., schm. wasserfrei bei 253—257°, $[\alpha]_D = -17,2^\circ$ (0,552 g wasserfreier Substanz in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.). — d-Bornylaminsalze: d-S., Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 209—211°; l-S., F. 210—212°. — Cinchonidinsalze: d-S., Krystallpulver aus Aceton + etwas Methylalkohol, F. 171—173° (Zers.), $[\alpha]_D = -68,5^\circ$ (0,314 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.); saures Salz, Krystallpulver aus Methylalkohol + Aceton, F. 232—234°; l-S., F. 181—183° (Zers.),

$[\alpha]_D = -69,3^\circ$ (0,357 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.); saures Salz, F. 229—231°.
(Proceedings Chem. Soc. 24. 236—37. 28/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2090—98. Dez. 1908. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

George Barger, *Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Methyl-äther von Brenzcatechinderivaten*. Teil III. *Die cyclischen Carbonate von Dichlor-äthyl- und -propylbrenzcatechin*. (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London 93. 735; C. 1908. I. 2035.) Die von BARGER und JOWETT (Journ. Chem. Soc. London 87. 967; C. 1905. II. 685) erfolglos versuchte Umwandlung des α, β -Dibrom- α -3,4-methylenedioxyphenyläthans in das entsprechende Brenzcatechinderivat gelingt bei der Einw. von PCl_5 auf die Dichlorverb. — α, β -Dichlor- α -3,4-methylenedioxyphenyl-äthan, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_2\langle(\text{O})_2\rangle^3,4\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, aus 3,4-Methylenedioxystryrol (KLAGES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3595; C. 1903. II. 1364) u. Cl in CCl_4 , Öl, Kp._{12} 159—160°; scheint leicht HCl abzuspalten. — β -Chlor- α -oxy- α -3,4-methylenedioxyphenyläthan, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_2\langle(\text{O})_2\rangle\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, aus der Dichlorverb. beim Kochen der Lsg. in wss. Aceton mit Marmorpulver, Nadeln aus PAe. + Bzl., F. 95°, Kp._7 169—170°. — α, β -Dichlor- α -3,4-dichlormethylenedioxyphenyl-äthan, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_4 = \text{Cl}_2\text{C}\langle(\text{O})_2\rangle\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, aus der Dichlorverb. oder dem Chlorhydrin bei 4-stdg. Erhitzen mit 2, resp. 3 Mol. PCl_5 auf 150—170°, Prismen aus Bzl., F. 56°, Kp._8 170—174°, zers. sich an der Luft, reagiert lebhaft mit W.; liefert bei der Einw. wasserfreier Ameisensäure (oder Essigsäure) α, β -Dichlor- α -3,4-carbonyldioxyphenyläthan, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_2 = \text{CO}\langle(\text{O})_2\rangle\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, zähes Öl, Kp._8 180—182°, ll. in organischen Fll. außer PAe.; geht beim Kochen mit W. unter starker Harzbildung in ein Brenzcatechinderivat über. — α, β -Dichlor- α -3,4-dichlormethylenedioxyphenylpropan, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_4 = \text{CCl}_2\langle(\text{O})_2\rangle\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$, aus Isosafrolidchlorid und PCl_5 , Kp._8 ca. 175°. — α, β -Dichlor- α -3,4-carbonyldioxyphenylpropan, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_2 = \text{CO}\langle(\text{O})_2\rangle\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$, Öl, Kp._8 186—189°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 237. 28/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2081 bis 2085. Dez. 1908. Herne Hill. London. The Wellcome Physiol. Research Lab.)

FRANZ.

Charles Stanley Gibson, *Einige Molekularverbindungen der Styphnin- und Pikrinsäure*. *Acenaphthenstyphnat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_3$, aus 3,1 g Acenaphthen und 5 g Styphninsäure in A., orange Prismen aus A., F. 153—154°, wl. in k. A., ll. in Aceton u. Essigester, wird durch viel A., Ä., ferner durch CS_2 , Chlf., CCl_4 , PAe., Bzl. zers. — *Phenanthrenstyphnat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_3$, aus 3,6 g Phenanthren u. 5 g Styphninsäure in A., gelblichrote Nadeln aus A., F. 125—126°, ll. in A., Aceton, Essigester; wird in Bzl., CS_2 , Ä., Chlf., CCl_4 zers. — α -Bromnaphthalinstyphnat, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_3$, aus 4,2 g α -Bromnaphthalin u. 5 g Styphninsäure in A., gelbe Nadeln aus A., F. 107—108°. — *m-Nitroanilinstyphnat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_3$, gelbliche Nadeln aus Bzl.; F. 137°; die beiden letzteren Verb. werden ebenfalls durch CS_2 , CCl_4 u. Chlf. zers. — *m-Nitroanilinpikrat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 143°; wird in Lsgg. leicht zers. (Proceedings Chem. Soc. 24. 241—42. 28/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2098—2101. Dez. 1908. Manchester. Victoria Univ. Municipal School of Technol.)

FRANZ.

Wilhelm Siegmund, *Studien über Chinhydrone*. Vf. hat auf Veranlassung von SUIDA die Unters. URBANS über gemischte Chinhydrone (Monatshefte f. Chemie 28. 299; C. 1907. II. 540) auf weitere Chinone und Hydrochinone ausgedehnt und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt: Benzochinon addiert 2 Mol. Brenzcatechin unter B. eines Chinhydrons, des Chinonbrenzcatechins. β -Naphthochinon und Hydrochinon wirken nicht aufeinander ein. Aus äquimolekularen Mengen von β -Hydranaphthochinon und Benzochinon erhält man β -Naphthochinon

und Hydrochinon, aus 2 Mol. Benzochinon und 1 Mol. β -Hydronaphthochinon gewöhnliches Chinhydron und β -Naphthochinon, aus 1 Mol. Benzochinon und 2 Mol. β -Hydronaphthochinon kein Naphthochinhydron, sondern *Dinaphthylidichinhydron* und Hydrochinon. Benzochinon addiert *2,3-Hydronaphthochinon* unter B. eines *gemischten Chinhydrons*. — Die Konstitution der Additionsprodd. wird unter Zuhilfenahme der Partialvalenzen (vgl. l. c.) diskutiert.

Zur Darst. von *Chinonbrenzcatechin*, $C_{18}H_{16}O_6$, mischt man 2 g Brenzcatechin und 0,98 g Benzochinon, löst unter schwachem Erwärmen in 60 ccm Bzl. und setzt 40 ccm PAe. zu. Tiefrote Nadeln (aus Bzl.-PAe.), F. ca. 90° nach vorheriger Zers. und teilweiser Sublimation; ll. in W., A., Ä., wl. in Bzl., Chlf., CCl_4 u. PAe. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Olivgrün l. in NH_3 . Zersetzt sich vollständig bei der Dest. mit Wasserdampf. D.²⁰ 1,359. (*Chinhydron* hat D.²⁰ 1,401, *Chinonresorcin* D.²⁰ 1,405.) Die Verb. entsteht auch aus 1 Mol. Hydrochinon, 1 Mol. Brenzcatechin und 1 Mol. o-Chinon. — *Dinaphthylidichinhydron*, $C_{28}H_{10}O_2(OH)_2$ (vgl. STENHOUSE, GROVES, LIEBIGS Ann. 194. 205), amorphes, blauschwarzes Pulver, F. ca. 120°; ll. in Ä. bei schwachem Erwärmen mit roter Farbe, braun l. in A., tief dunkelrot in w. Bzl., braunrot in Eg. Wl. in k. Bzl., unl. in CS_2 und PAe. Gibt mit SO_2 Dinaphthylidihydrochinon, mit HNO_3 Dinaphthylchinon. — 0,5 g 2,3-Hydronaphthochinon und 0,35 g Benzochinon geben in 60 ccm Bzl. auf Zusatz von 30 ccm PAe. das *gemischte Chinhydron* in schwarzroten Nadeln; ll. in A. u. Ä., wl. in Bzl., fast unl. in PAe. Wird mit NH_3 grün. — Krystallographische Bestst. (von BECKE und DIETINGER): *2,3-Dioxy-naphthalin*, monokline Blättchen. — *Chinhydron*, rhombische Nadeln oder schmale Blättchen. — *Chinonbrenzcatechin*, deutlich pleochroitisch, unregelmäßige Splitter und stengelige Aggregate. — *Chinonresorcin*, rhombische, stark pleochroitische Säulen oder Nadeln. (Monatshefte f. Chemie 29. 1087—1109. 12/12. [9/7.*] 1908. Wien. Lab. f. Chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

Edward Charles Cyril Baly und Effie Gwendoline Marsden, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution*. Teil XH. *Einige Aminoaldehyde und -ketone der aromatischen Reihe*. (Teil XI.: S. 293.) Es war früher beobachtet worden, daß Benzaldehyd und Acetophenon nur ein kleines Absorptionsband besitzen, was durch eine hemmende Wrkg. des Carbonyls auf die Schwingungen des Benzolkerns erklärt wurde; die entgegengesetzte Wrkg. der NH_2 -Gruppe konnte aus der Absorption des Anilins hergeleitet werden. Da nun die jetzt untersuchten Aminoaldehyde und -ketone in neutraler, alkoh. Lsg. ein breites Absorptionsband zeigen, so muß man schließen, daß der hemmende Einfluß des Carbonyls von der starken Wrkg. des NH_2 übertroffen wird. Der Zusatz einer kleinen Menge alkoh. HCl bewirkt ohne Veränderung des vorhandenen Absorptionsbandes das Auftreten eines zweiten, das bei den Aminoaldehyden und unter diesen wieder bei den p-Verbb. am stärksten ist. Diese Erscheinung wird durch mehr HCl wieder aufgehoben; in wss. Lsg. ist sie garnicht zu beobachten. Vielleicht bewirkt der Zusatz von S. eine Steigerung der Restaffinität der NH_2 -Gruppe, womit das Auftreten der neuen Absorption und auch die katalytische Wrkg. von Mineralsäuren bei der Acetylierung von Aminen erklärt werden könnten. Im Original findet man die graphischen Darst. der *Absorptionsspektren* von: o-Aminobenzaldehyd, p-Aminobenzaldehyd, p-Aminoacetophenon, p-Dimethylaminobenzaldehyd, 4,4'-Tetramethyldiaminobenzophenon, o-Aminobenzaldoxim u. o-Aminoacetophenon. (Proceedings Chem. Soc. 24. 235—36. 28/11.; Journ. Chem. Soc. London 93. 2108—13. Dez. 1908. London. Univ. College. Spektroskop. Lab.)

FRANZ.

F. Maunthner, *Zur Kenntnis der Claisenschen Säurecyanid-Synthese*. Die in der *Einw. wasserfreier Blausäure auf in Ae. gel. Säurechloride* bei Gegenwart von

Pyridin bestehende Rk. liefert nach DIELS u. PILLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1893; C. 1908. II. 160) beim Benzoylchlorid gleichzeitig das mono- u. das dimolekulare Benzoylcyanid, während Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 920; C. 1908. I 1623) aus dem Trimethylgallussäurechlorid 70% des monomolekularen Cyanids erhalten hat. Da nun eine größere Zahl in der Natur vorkommender Verb. vom Typus des Anethols bei der Oxydation α -Ketonsäuren u. Aldehyde ergibt, die ihrerseits aus den entsprechenden Acylecyaniden synthetisch darstellbar sind, so hat Vf. den Verlauf der Claisenschen Rk. bei den Äthern der Phenolcarbonsäurechloride genauer verfolgt. Er stellte hierbei fest, daß die Ausbeute an monomolekularem Cyanid mit der Zahl der im Säurechlorid vorhandenen Methoxylgruppen wächst: aus Anissäurechlorid wurden nur 40%, aus den di- und trimethoxylierten Benzoylchloriden dagegen 50—70% Cyanid gewonnen. Diese Säurecyanide, $R \cdot CO \cdot CN$, sind ihrerseits synthetisch verwendbar, denn sie werden bei längerer Einw. von rauch. HCl zu α -Ketonsäureamid, $R \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$, bzw. α -Ketonsäuren, $R \cdot CO \cdot COOH$, selbst verseift. Gegenüber dem BOUVEAULTschen Verf. zur Darst. solcher Phenoläther- α -ketonsäuren, das in der Einw. von Äthoxalylchlorid auf Phenoläther unter Zusatz von $AlCl_3$ besteht, bietet die neue Methode den Vorteil, daß man die Stellung der $\cdot CO \cdot COOH$ -Gruppe im Prod. nicht erst zu ermitteln braucht. — Ferner läßt sich die Säurecyanidsynthese auch zur Umwandlung der Phenoläthercarbonsäuren in die zugehörigen Aldehyde verwerten, indem man die wie angegeben dargestellten α -Ketonsäuren nach BOUVEAULT durch Erhitzen mit Anilin in SCHIFFSche Basen vom Typus $R \cdot C : N \cdot C_6H_5$ verwandelt und diese alsdann mittels verd. SS. hydrolysiert. Die Ausbeuten sind hierbei recht befriedigend.

p-Methoxybenzoylcyanid, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CN$, aus Anissäurechlorid, krystallisiert aus Bzl. + Lg. in Nadeln vom F. 63—64°; ll., außer in PAe.; lieferte bei 10-tägiger Einw. rauch. HCl etwa gleiche Mengen *p*-Methoxyphenylglyoxylsäureamid, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ (Nadeln aus Bzl.; F. 151—152°; ll. in A., Ä., Bzl., fast unl. in PAe.) und der bei 93° schm. freien α -Ketonsäure; letztere ergab mit Anilin reichliche Mengen Anisaldehyd. — *m*-Methoxybenzoylcyanid, $C_6H_7O_2N$. Krystalle aus Bzl. + PAe.: F. 111—112°; ll. in A., Ä., Bzl., schwerer in Lg.; beim Kochen mit Alkalien entstand *m*-Methoxybenzoesäure; rauch. HCl wirkte auch innerhalb 10 Tagen kaum ein. — *3,4*-Dimethoxybenzoylcyanid, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CN$, aus Veratroylchlorid, Nadeln aus Lg.; F. 116—117°; ll. in Bzl., schwerer in Lg., fast unl. in PAe.; wird von verd. Alkalien leicht zu Veratrum säure verseift. — Bei der Einw. von konz. HCl entstehen kleine Mengen eines aus Bzl. in Nadeln vom F. 147—148° krystallisierenden Zwischenprod. neben viel *3,4*-Dimethoxyphenylglyoxylsäure, $C_{10}H_{10}O_5$; Nadeln aus Bzl.; F. 138—139°; ließ sich durch Erhitzen mit Anilin und Spalten des Anils in den bei 43° schm. Veratrumaldehyd verwandeln. — *2,5*-Dimethoxybenzoylchlorid (Dimethylgentisinsäurechlorid), aus der S. + PCl_5 hergestellt, hatte den Kp_{15} 163 bis 164° u. lieferte mit HCN das *2,5*-Dimethoxybenzoylcyanid, $C_{10}H_8O_3N$; hellgelbe Nadeln aus Lg., F. 97—98°; ll. in Bzl., Chlf., wl. in k. Lg.; wird von HCl zu *2,5*-Dimethoxyphenylglyoxylsäure (Nadeln aus Bzl.; F. 75—76°) bzw. deren Amid (Nadeln aus Bzl.; F. 128—129°) verseift; aus 2,5 g der Ketonsäure ließ sich mittels Anilin 1 g *2,5*-Dimethoxybenzaldehyd (Dimethylgentisinaldehyd) gewinnen. — Trimethylpyrrolcarbonsäurechlorid, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot Cl$. Krystalle aus Bzl. + PAe.; F. 42°; Kp_{11} 175—176°. — *2,3,4*-Trimethoxybenzoylcyanid, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CN$ (Nadeln aus Lg.; F. 89—90°); ll. in Bzl., Ä.: wl. in k. Lg., unl. in PAe. — Bei 10-tägigem Stehen mit rauch. HCl bildeten sich das Amid der *2,3,4*-Trimethoxyphenylglyoxylsäure, $C_{11}H_{13}O_5N$ (Nadeln aus Bzl.; F. 106—107°; ll. in Ä., A., Bzl., schwerer in Lg.; unl. in PAe.) und die zugehörige α -Ketonsäure $C_{11}H_{13}O_6$. Letztere scheidet sich aus Bzl. in Nadeln vom F. 139—140° ab, ist in Bzl., A., Ä., ll. in Lg. u. PAe. aber unl.; die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 entfärbt sich beim Erwärmen

und enthält dann nach dem Verd. mit W. durch Ä. extrahierbare *Trimethylpyrogallolcarbonsäure*. — Durch Spalten der Ketonsäure mit Anilin ließ sich der *Trimethylpyrogallolaldehyd* gewinnen, der in einer späteren Mitteilung eingehender beschrieben werden soll. — In bezug auf das schon früher von ihm unters. *3,4,5-Trimethoxybenzoylcyanid* trägt Vf. noch den Kp.₁₄ 178—179° nach. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 188—95. 33/1. [5/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Einar Billmann, *Über die isomeren Zimtsäuren*. Während nach der VAN'T HOFF-WISLICENUSSchen Theorie von der β -Phenylacrylsäure nur 2 Stereoisomere zu erwarten wären, kennt man von dieser Säure — abgesehen von einigen weiteren, von ERLÉNMEYER JUN. in den letzten Jahren beschriebenen Modifikationen — seit längerer Zeit bereits nicht weniger als 4 Formen: 1. die *gewöhnliche*, bei 133° schm. *Zimtsäure*, 2. die *Isosäure* von Liebermann, F. ca. 57°, 3. die *Isosäure* von Erlenmeyer sen., F. 38—46°, und 4. die *Alloisäure* von Liebermann, F. 68°. Da die erstgenannte Säure nach LIEBERMANN zweifellos die *trans*-Form ist, müssen die drei übrigen *cis*-Formen darstellen. Alle diese SS. sind nach krystallographischen Unterss. von FOCK u. HAUSHOFER voneinander verschieden; doch fehlte es bisher noch an einer allgemein angenommenen Theorie zur Deutung der vorhandenen Unterschiede. Vf. zeigt nunmehr, daß zwar alle drei *cis*-Säuren tatsächlich existieren, daß sie jedoch in chemischer Hinsicht miteinander identisch sind u. sich nur krystallographisch unterscheiden. Es handelt sich bei ihnen also lediglich um einen Fall von Trimorphie. — Man kann jede dieser SS. innerhalb weniger Sekunden *quantitativ ineinander überführen*, und zwar durch Schmelzen und Impfen der gekühlten Schmelze mit Krystallen derjenigen Modifikation, die man zu erhalten wünscht. Am besten geht man hierbei von der *Alloisäure* aus; erhitzt man diese in einem durch einen Wattebausch verschlossenen Probierrohr wenige Minuten im Dampftrockenschrank (also auf etwas höhere Temp. als ihren F.) und kühlt dann in Eis ab, so zeigt die schnell erstarrende Schmelze nunmehr den F. 41°, stellt also die *Isosäure* von Erlenmeyer sen. dar. Wird diese von neuem geschm., dann auf 44° erwärmt, und nunmehr mit einer Spur der bei ca. 57° schm. *Isosäure* von Liebermann geimpft, so weist die wieder erstarrte M. jetzt den F. der letztgenannten S. auf. Wird auch diese S. verflüssigt, dann auf etwa 64° erwärmt und bei dieser Temp. mit *Alloisäure* geimpft, so hat die erstarrte Schmelze den F. 68°, d. h. die *Rückverwandlung in die Alloisäure* ist bewirkt. Man kann diese Umwandlungen nach Belieben variieren, muß aber stets dafür sorgen, daß alle Krystallkeime der anderen Modifikationen durch ein vorausgehendes Erhitzen des ganzen Rohres auf genügend hohe Temp. vernichtet werden; ferner darf das Impfen nur mit Hilfe eines Platindrahtes vorgenommen werden, der vor jedem einzelnen Vers. auszuglühen ist, u. das Rohr muß, wie bei bakteriologischen Arbeiten, durch Watte verschlossen gehalten werden, da besonders die *Alloisäure* die Eigentümlichkeit besitzt, die Laboratoriumsluft auf lange Zeit hinaus mit ihren Keimen zu „infiltrieren“, u. man in solchen Räumen dann nur noch die *Alloisäure* erhält. Dagegen bildet sich die LIEBERMANNsche *Isosäure* stets, wenn man eine der drei anderen Modifikationen aus zwischen 60—70° sd. PAe. umkrystallisiert. Der F. völlig reiner Präparate dieser S. liegt bei 58,5°; sie krystallisiert nach BÖGGILD in monoklinen Prismen, die mit den ähnlichen Formen der *Alloisäure* nicht identisch sind. — Auch auf die bei 41° fl. werdende *Isosäure* von ERLÉNMEYER SEN. übt der *Petroläther* eine eigentümliche Wirkung aus: Als die übersättigte Lsg. dieser S. in PAe. mit einer bei 41° schm. Substanzprobe geimpft wurde, fiel nunmehr die LIEBERMANNsche *Isosäure* vom F. 58° aus; die Umwandlung in diese S. erfolgte sogar schon, als die bei 41° schm. S. mit PAe. übergossen wurde. Krystallographisch stimmte die S. vom F. 41° nur bezüglich der Winkel mit den älteren Angaben von HAUS-

HOFER überein, während die Lage der optischen Achsen eine andere war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 182—88. 28/1. 1909. [23/12. 1908.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

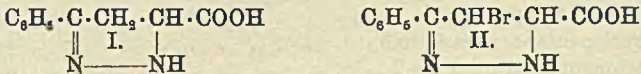
J. Bougault, *Über die Benzoylacrylsäure*. I. Mitteilung. A. Über einige Derivate der Benzoylpropionsäure. Die von E. FISCHER u. STEWART (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2560; C. 92. II. 648) aus Brom u. Phenyl- α -oxycrotonsäure dargestellte *Phenylbromoxycrotonsäure* ist in Wirklichkeit *Brombenzoylpropionsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 126°, denn die angebliche *Phenyl- α -oxycrotonsäure* ist nichts anderes als Benzoylpropionsäure. Durch Einw. von Soda in der Kälte geht die Brombenzoylpropionsäure in β -Oxy- γ -keto- γ -phenylbuttersäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 118°, über, welcher FISCHER und STEWART irrthümlich die Konstitution $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHO \cdot COOH$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot COOH$ zuerteilt haben. Durch Reduktion dieser S. mittels Na-Amalgam erhielt Vf. an Stelle der von FISCHER u. STEWART beschriebenen sirupösen S. das β, γ -Dioxy- γ -phenylbuttersäurelacton, $C_{10}H_{10}O_3$, vom F. 92°, in dem ein Stereoisomeres des Lactons von FITTIG u. OBERMÜLLER (LIEBIGS Ann. 268. 45; C. 92. I. 928) vom F. 76° vorliegt. Die aus der Benzoylacrylsäure durch Hydratation mittels verd. Mineralsäuren entstehende γ -Phenyl- γ -keto- α -oxybuttersäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot COOH$, liefert bei der Reduktion durch Na-Amalgam in der Kälte in möglichst neutraler Lag. das Lacton der α, γ -Dioxy- γ -phenylbuttersäure, $C_{10}H_{10}O_3$, F. 125°, wl. in k. W., ll. in A., zl. in sd. Bzl.

B. Benzoylacrylsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$. Über diesen Teil der vorliegenden Arbeit ist bereits kurz aus C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1908. I. 1175. 2096; II. 1178 referiert worden. Nachzutragen ist folgendes: Zur Darst. der *Benzoylacrylsäure* erhitzt man 50 g Brombenzoylpropionsäure mit 50 g wasserfreiem Na-Acetat und 75 g Eg. 1 Stde. auf dem Wasserbade, trägt die M. in W. ein und fällt durch HCl. Die 5%ig. Lsg. des K-Salzes wird durch $BaCl_2$, $MgSO_4$ u. $HgCl_2$ nicht gefällt, dagegen erzeugen $CaCl_2$, $CuSO_4$ und Mercuriacetat in derselben krystallinische Ndd. — Konz. HCl und HBr lagern sich in der Kälte rasch an die Benzoylacrylsäure unter B. von α -Chlor-, bezw. α -Brombenzoylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot COOH$, F. 114°, ll. in Ä. und A., wl. in PAe., l. in sd. W. unter Zers., bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$, F. 119°, an. Beide SS. werden durch kurzes Kochen mit Sodalsg. wieder vollständig in Benzoylacrylsäure u. HCl, bezw. HBr zerlegt, während die β -Brombenzoylpropionsäure (s. o.) durch Sodalsg. in die korrespondierende Oxyssäure verwandelt wird. Durch längeres Kochen ihrer wss. Lsgg. werden die α -Chlor- und α -Brombenzoylpropionsäuren in ein Gemisch von Benzoylacrylsäure und α -Oxybenzoylpropionsäure (γ -Phenyl- γ -keto- α -oxybuttersäure) verwandelt. Die letztere Oxyssäure erhält man auch direkt durch Kochen von Benzoylacrylsäure mit verd. HCl oder verd. H_2SO_4 .

Die Benzoylacrylsäure addiert in Chloroformlsg. langsam Brom unter B. eines *Bromids* vom F. 148° (v. PECHMANN: 135°). — Die 4%ig. Lsg. des Na-Salzes der α -Cyanbenzoylpropionsäure (*Phenacylcyanessigsäure*) wird durch $BaCl_2$, $CaCl_2$ und $MgSO_4$ nicht getrübt, durch $AgNO_3$, Mercuriacetat, $CuSO_4$ und Bleiacetat aber gefällt, während die 1%ig. Lsg. nur mit Mercuriacetat, aber kaum noch mit $AgNO_3$ und Bleiacetat einen Nd. erzeugt. Das Ammoniumsalz ist in konz. NH_3 , das Na-Salz in konz. Natronlauge wl. — Die α -Carboxylbenzoylpropionsäure zerfällt beim Kochen mit verd. Alkalien und verd. SS. in Benzoylpropionsäure; sie ist ll. in A. und zl. in sd. W. Die 5%ig. Lsg. ihres K-Salzes wird durch $BaCl_2$, $CaCl_2$, $AgNO_3$, $CuSO_4$ und Bleiacetat gefällt, nicht aber durch $MgSO_4$.

Löst man Benzoylacrylsäure in Ammoniak u. überläßt die Lsg. der freiwilligen Verdunstung, so erhält man ein bei 197° schm. Ammoniumsalz einer *Aminosäure*

von der Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ oder (weniger wahrscheinlich) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Die freie Aminosäure ist swl. in W., all. in Säuren und Alkalien. Ebenso wird Anilin in Ggw. von etwas Soda sehr rasch von der Benzoylacrylsäure fixiert, unter B. von *Anilinbenzoylacrylsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NHC_6H_5) \cdot COOH$, oder, weniger wahrscheinlich, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 127°, unl. in W., wl. in k. A., Ä. und Bzl., färbt sich an der Luft langsam braun unter gleichzeitigem Verlust der Sodalöslichkeit. Beim Kochen mit verd. Natronlauge zerfällt die Anilinbenzoylacrylsäure in Anilin und Acetophenon, beim Kochen mit verd. HCl zers. sie sich unter B. eines sirupösen Nd. Die alkoh. Lsg. der Anilinbenzoylacrylsäure färbt sich an der Luft allmählich gelb und bildet dabei einen in $KHCO_3$ unl. Körper vom F. 138°. Mit Phenylhydrazin reagiert die Anilinbenzoylacrylsäure in Ggw. von Soda unter B. einer Säure $C_{23}H_{21}O_2N_3$, F. 151°, wl. in Ä. und Bzl., etwas leichter in A., vor allem in Aceton; die Lsgg. zers. sich rasch an der Luft. — Die von GABRIEL und COLMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 397; C. 99. I. 741) konstatierte Unmöglichkeit, das *Benzoylacrylsäurehydrazon* in Phenylpyridazon zu verwandeln, ist vielleicht auf die B. einer *Pyrazolincarbonsäure* (I.) zurückzuführen. Bei der Einw. von Brom auf die h. Eg.-Lsg. des Benzoylacrylsäurehydrazons entsteht unter HBr-Entw. die *Bromverb.* $C_{10}H_9O_2N_2Br$ (II.), F. 251°,



beständig gegen sd. alkoh. Kalilauge, wird aus seiner alkal. Lsg. durch HCl, nicht aber durch Essigsäure gefällt. — *Benzoylacrylsäureoxim*, F. 168° unter Zers, wl. in W., leichter in A., l. in k. verd. HCl. — *Benzoylacrylsäuresemicarbazon*, F. 190°, swl. in k. W., wl. in sd. W. u. k. A., unl. in Ä.; unl. in verd. k. HCl, l. in verd. h. HCl und k. konz. H_2SO_4 unter Abspaltung von CO_2 und NH_3 .

III. *p*-Methoxy- und Methylendioxybenzoylacrylsäure. Die *p*-Methoxy- u. *Methylendioxybenzoylacrylsäure* lassen sich auch wie folgt darstellen: Man überführt die *Hydroanisalprentraubensäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot COOH$, nach FITTIG durch Kochen mit stark verd. HCl in *p*-Methoxybenzoylpropionsäure, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 147°, wl. in Ä. und Chlf., fast unl. in Bzl., bromiert diese S. in Chlf.-Lsg. u. behandelt die *p*-Methoxybenzoylbrompropionsäure, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 114°, ll. in Ä., wl. in Bzl. und Chlf., unl. in Pae., wie oben angegeben, mit Na-Acetat in Ggw. von Eg. In analoger Weise verwandelt man die *Hydropiperonalprentraubensäure*, $CH_2O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$, in *Methylendioxybenzoylpropionsäure*, $CH_2O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 136°, swl. in A. u. W., wl. in Chlf., bromiert diese S. und behandelt die *Methylendioxybenzoylbrompropionsäure*, $CH_2O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 147°, wl. in Chlf., mit Na-Acetat und Eg. (Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 491–515. Dezember 1908.)

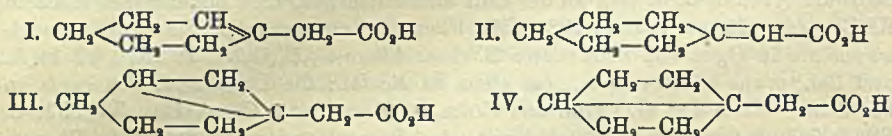
DÜSTERBEHN.

N. Zelinsky und N. Izgaryschew, *Dissoziationskonstanten von Säuren der Cycloparaffine*. Da von den SS. der Cycloparaffine in dieser Richtung bisher nur die Tetramethylencarbonsäure von WALKER untersucht worden ist, stellten Vf. verschiedene gesättigte Cyclosäuren her u. untersuchten sie auf ihre Leitfähigkeit im Vergleich mit den aromatischen SS.:

Cyclohexancarbonsäure	$K = 0,00134$
Methyl-1-cyclohexancarbonsäure-2 (trans), F. 50–51°	,, = 0,00205
Methyl-1-cyclohexancarbonsäure-2 (cis), flüssig	,, = 0,00164
Methyl-3-cyclohexancarbonsäure-1	,, = 0,00128
Methyl-4-cyclohexancarbonsäure-1	,, = 0,00111

Methyl-1-cyclohexancarbonsäure-1 (tertiär)	$K = 0,000\ 69$
Cyclohexanessigsäure.	„ = 0,002 36
Methyl-1-cyclohexanessigsäure-3.	„ = 0,001 59
Cyclohexanpropionsäure.	„ = 0,001 34
Dimethyl-1,3-cyclohexancarbonsäure-5 (trans), F. 67—67,5°	„ = 0,001 09
Dimethyl-1,3-cyclohexancarbonsäure-5 (cis), F. 65—65,5°	„ = 0,001 07
Dimethyl-1,3-cyclohexancarbonsäure-3.	„ = 0,000 63.

Für die beiden ungesättigten Cyclohexanessigsäuren I. und II. nehmen Vf. auf Grund vergleichender Beobachtungen die Struktur III. und IV. an.



Weiter wurden folgende Cycloensäuren untersucht:

Cyclopropancarbonsäure	$K = 0,001\ 50$
Cyclobutanearbonsäure	„ = 0,001 80
Cyclopentanearbonsäure	„ = 0,001 24
Methyl-1-cyclopentanearbonsäure-3	„ = 0,001 07
Äthyl-1-cyclopentanearbonsäure-2	„ = 0,001 11
Cycloheptanearbonsäure.	„ = 0,001 22.

Die mit der Trimethylencarbonsäure isomere *Vinylessigsäure*, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, zeigte $K = 0,004\ 65$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1379—88. 23/10. [10/6.] 1908. Moskau. Organ. Lab. d. Univ.)
FRÖHLICH.

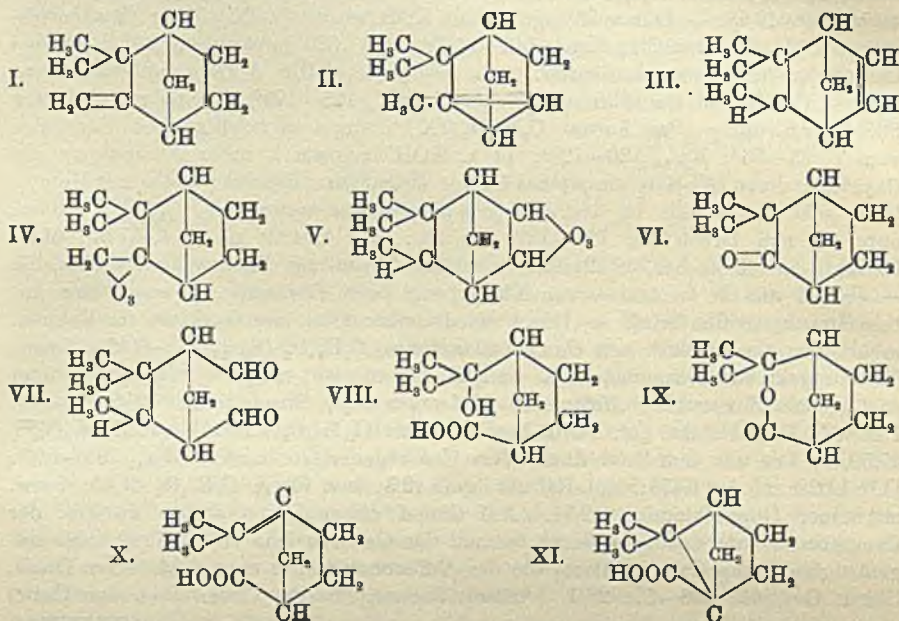
N. Zelinsky und A. Gorski, *Zur Kenntnis der isomeren Dihydrobenzole und des optisch-aktiven Dihydrotoluols*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1388—97. — C. 1908. II. 500.)
FRÖHLICH.

N. Zelinsky und A. Gorski, *Über Cyclohexadiene*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1397—1403. — C. 1908. II. 777.)
FRÖHLICH.

Gilbert T. Morgan und Frances M. G. Micklethwait, *Organische Derivate des Arsens*. Teil I. *Dicamphorylarsinsäure*. Bei langsamem Zusatz von 38 g Arsen-trichlorid, mit 2 Vol. Toluol verd., zu einer Suspension von *Natriumcampher* (aus 75 g Campher in 200 cem w. Toluol und 7,5 g Na) in 200 cem Toluol tritt unter lebhafter Wärmetw. und mehrfachem Farbenwechsel eine Kondensation ein; nach 1 Stde. erwärmt man auf dem Dampfbade, gießt dann in Wasser und zieht das Prod. mit h., wss. NaOH aus. Aus der k., alkal. Lsg. fällt HCl *Dicamphorylarsinsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{As} = (\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$, Prismen aus A., F. 266° (Zers.), fast unl. in W., Lg., l. in Bzl., ll. in Chlf., A., $[\alpha]_D^{20} = +186,6^\circ$ (0,4890 g in 25 cem Chlf.); einbasische S. Ag· $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{As}$, weißer, krystallinisch werdender Nd. Cd($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{As}$)₂, krystallinisch. Die S. zerfällt in der Alkalischemelze in 2 Mol. Campher u. 1 Mol. Arsenat. — *Dicamphorylarsinsäurechlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{ClAs} = (\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2\text{AsO} \cdot \text{Cl}$, aus dem K-Salz der S. und PCl_5 , farblose Krystalle aus Chlf., F. 158°, $[\alpha]_D = +106^\circ$ in Chlf.; sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. (Proceedings Chem. Soc. 24. 268 bis 269. 11/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2144—48. Dez. 1908. South Kensington, S.W. London. Royal College of Science.)
FRANZ.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle*. (Über die Konstitution von Campher: seine Oxydation mit Ozon.) Die physikalischen Kon-

stanten des *Camphens* weichen bekanntlich, je nachdem man den KW-stoff aus Isoborneol oder aus Pinenchlorhydrat darstellt, etwas voneinander ab; das Rohprod. enthält, neben dem eigentlichen Camphen, dem SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 1016; C. 1902. I. 932) die semicyclische Formel I. gibt, noch sehr kleine Mengen des GODLEWSKY-WAGNERSchen *Tricyclens* (II., Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 29. 121; C. 97. I. 1055) und ferner, worauf nach WAGNER, MOYCHO u. ZIENKOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1032; C. 1904. I. 1262) (vgl. auch WALLACH) besonders die B. von Camphenicamphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, neben α -Oxycamphenilonsäure (Camphenylsäure), $C_{10}H_{16}O_2$, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ hindeutet, auch das ringungesättigte *Isocamphen* (III.).



Um die chemische Natur des Camphens weiter aufzuklären, hat Vf. jetzt die Oxydation mit Ozon ausgeführt; aus dem semicyclischen KW-stoff I. war hierbei das Ozonid IV., aus dem ringungesättigten Isomeren III. aber das Ozonid V. zu erwarten. Ersteres mußte bei der Zers. mit W. *Camphenilon* (VI.), letzteres den Dialdehyd VII. liefern. Von einem solchen Dialdehyd war jedoch nichts nachzuweisen; vielmehr entstand im wesentlichen nur das dem semicyclischen Camphen entsprechende Ozonid, das sich aber in zweierlei Weise aufzuspalten vermag: 1. unter B. von Camphenilon, 2. unter B. von δ -Oxycamphenilonsäure (VIII.), die leicht in das zugehörige Lacton IX. übergeht, bezw. in Säuren $C_9H_{14}O_2$, die ungesättigt monocyclisch (X.) oder gesättigt bicyclisch (XI.?) sein dürften. — Da die Ausbeute an Camphenilon ca. 30% erreichte, so muß das Rohcamphen in der Hauptsache aus dem semicyclischen KW-stoff I. bestehen, denn nur mit dieser Formel ist die B. des Camphenilons ohne weiteres und die B. der Oxysäure, bezw. ihres δ -Lactons unter der naheliegenden Voraussetzung verständlich, daß hierbei — ähnlich wie bei der Einw. von Natriumamid auf Camphenilon u. Fenchon — eine Aufspaltung des Ringes zwischen den C-Atomen 5 und 6 eintritt. — Zugunsten der Formel I. spricht schließlich auch, daß nach Abspaltung der außerhalb des Ringes stehenden Methylengruppe das System gegen Ozon beständig wird: fertig

gebildetes Camphenilon wird von Ozon ebensowenig angegriffen wie das analog konstituierte *Fenchon*.

Camphenozonid, $C_{10}H_{16}O_3$, durch 3-stdg. Einleiten von Ozon in eine Lsg. von Camphen in Chlf., darstellbar, ist ein zähfl. Öl; zers. man das Rohprod. mit Wasserdampf, so geht, neben unverändertem Camphen, resp. Tricyclen, das Camphenilon über, während die Oxysäure $C_9H_{16}O_3$ zurückbleibt; aus ihr lassen sich dann durch Dest. oder Einw. an organischen SS. das Lacton, $C_9H_{14}O_2$, u. die SS. der gleichen Zus. erhalten. — *Camphenilon* (VI.): F. 40° ; D.²⁰ 0,9705; Kp.₁₀ 73—75°; $n_D = 1,469$; Mol.-Refrakt. gef. 39,5, her. 39,5; F. des *Semicarbazons* 223° , des *Oxims* 109° . Letzteres (Kp.₁₄ 128—129°) ging beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in *Camphoceansäurenitril*, $C_9H_{13}N$, über; Kp.₁₁ 85—90°; D.²⁰ 0,9449; $n_D = 1,47348$; Mol.-Refrakt. gef. 40,70, ber. 40,93. — Durch 35%ige, alkoh. KOH wurde das Nitril zur *Camphoceansäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, verseift; Kp.₁₁ 145—146°; D.²⁰ 1,020 (wesentlich höher als bei Campholen- und Fencholensäuren!); $n_D = 1,4862$. Die δ -*Oxycamphenilonsäure*, $C_9H_{16}O_3$ (VIII), ist ein zähfl., im Vakuum (Kp.₁₀ 125—175°) nur teilweise unzers. flüchtiger Sirup. — Das *Lacton*, $C_9H_{14}O_2$ (IX.), erstarrt zu tafelförmigen Krystallen vom F. $95-96^\circ$; Kp.₁₀ 126—128°; in k. KOH langsam l. unter Aufspaltung zur Oxysäure, deren Ag-Salz als weißes Pulver fällbar ist. Beim Schütteln mit Methyljodid geht dieses Salz in den δ -*Oxycamphenilonsäuremethylester*, $C_{10}H_{18}O_3$, über; unter 10 mm Druck bei $126-127^\circ$ sd. Fl.; D.²⁰ 1,0423; $n_D = 1,46757$; Mol.-Refrakt. gef. 49,60, ber. 49,32; liefert bei der Verseifung die Oxysäure zurück, die — ebenso wie ihr Lacton — von $KMnO_4$ erst beim Erwärmen, u. auch dann nur langsam angegriffen wird. — Durch wiederholtes Dest. der Oxysäure im Vakuum erhält man ein Gemisch von *Camphenilonsäuren*, $C_9H_{14}O_2$ (Kp.₁₀ 135—145°), dessen Trennung in die Komponenten X. und XI. bisher nicht möglich war. — Der über das Ag-Salz dargestellte *Methylester* hatte den Kp.₁₀ $95-96^\circ$; D.²⁰ 0,938; $n_D = 1,46261$; Mol.-Refrakt. gef. 46,76, ber. für Ester $C_{10}H_{16}O_2$ 45,80, bezw. $C_{10}H_{16}O_2F_1$ 47,50. — Die aus dem Ester durch Verseifen regenerierte S. zeigte Kp.₁₀ $136-140^\circ$; D.²⁰ 1,028; $n_D = 1,475$; Mol.-Refrakt. gef. 42,3, ber. für S. $C_9H_{14}O_2$ 41,03, bezw. mit einer Doppelbindung 42,71. Auf Grund dieser Daten stehen die SS. der Camphoceansäure nahe; vielleicht bestand das Gemisch zum Teil auch aus der ungesättigten S. des Camphenilons, die der β -Fencholensäure entspricht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 246—52. 23/1. [Anfang Januar.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

Ätherische Öle, Terpene, Campher und Riechstoffe. Bericht über Fortschritte auf diesen Gebieten im 2. Halbjahr 1908. (Chem. Ztschr. 7. 269—73. 15/12. 1908.)

BLOCH.

A. A. L. Pilgrim, *Beitrag zur Kenntnis des ätherischen Öles aus der Wurzelrinde von Cinnamomum zeylanicum Breyn.* Das aus der frischen Wurzelrinde von *Cinnamomum zeylanicum* durch Dest. mit Wasserdampf zu gewinnende Öl ist eine hellgelbe, stark nach Campher riechende Fl., die bereits bei gewöhnlicher Temp. Campher ausscheidet und in A., Ä., PAe. und Bzl. ll. ist; das untersuchte Muster hatte D.¹⁵ 0,99366, $\alpha = +50,2^\circ$ (20 mm-Rohr). Die Unters. des Öles ergab die Ggw. von Pinen, Cineol, Dipenten, Phellandren, Campher (Hauptbestandteil des Öles), Eugenol, Safrol, Caryophyllen und Borneol. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 50—54. 16/1. Arnhem.)

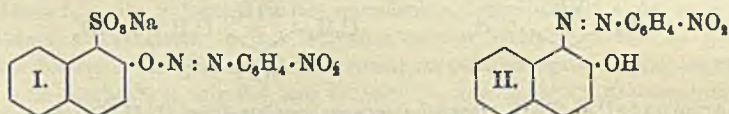
HENLE.

A. Nastjukow, *Notiz zur Darstellung des Diphenylmethans.* Zur älteren Darstellungsweise des Diphenylmethans und seiner Homologen werden vom Vf. Verbesserungen vorgeschlagen, die darin bestehen, daß man ohne Eg. auskommt und dafür gegen 3 Stdn. lang erwärmt. 100 ccm Formalin, 100 ccm konz. H_2SO_4 und 200 ccm Bzl. gaben 25 g *Diphenylmethan*. — Mit Toluol wurden 18—23 g *Ditolyl-*

methan vom Kp. 289—291° erhalten. — 3,3'-Dinitrodiphenylmethan aus 23 g Formalin, 24 g Nitrobenzol u. 100 g konz. H_2SO_4 . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1376 bis 1379. 23/10. 1908. Moskau. Techn. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

A. Tschitschibabin, Über das *p*-Benzhydryltetraphenylmethan. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1367—76. — C. 1908. II. 510.) FRÖHLICH.

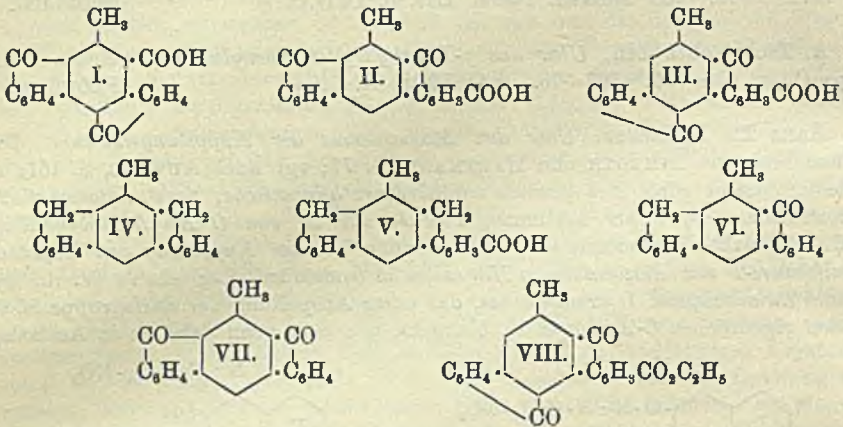
Hans Th. Bucherer, Über den Mechanismus der Kuppelungsreaktion. Die Abhandlung von DIMROTH und HARTMANN (S. 77; vgl. auch AUWERS, S. 161), in welcher gezeigt wird, daß gewisse enolisierbare aliphatische, bezw. fettaromatische Ketoverbindungen, ferner bestimmte Phenole zur B. von *O*-Azokörpern befähigt sind, veranlaßt Vf. mitzuteilen, daß er auch bei der Kuppelung von Naphthol-2-sulfosäure-1 mit diazotiertem *p*-Nitranilin in (soda)alkal. Lsg. ein in W. ll., gefärbtes Zwischenprod. I. erhalten hat, das unter Abspaltung der Sulfogruppe leicht in den eigentlichen *C*-Azokörper II. übergeht, den man beim Arbeiten in Acetatlg.



direkt erhält. — Auch aus der Naphthol-2-disulfosäure-6,8 und der Salicylsäure bilden sich bei der Kuppelung mit gewissen Azoniumsalzen, z. B. aus Naphthionsäure und Aminoazobenzol, *O*-Azokörper, die sich von den DIMROTHSchen Verb. jedoch durch geringere Beständigkeit unterscheiden und sich bereits unter den Entstehungsbedingungen — wenn auch langsam — in die normalen *o*-, bezw. *p*-Azofarbstoffe verwandeln. — Erscheinungen dieser Art sind den Azofarbstofftechnikern seit langem bekannt, in der Literatur bisher aber nur von VAUBEL (Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie I. 3; C. 1902. I. 464) erwähnt worden; sie sind praktisch insofern von Bedeutung, als man sich durch den Umstand, daß bei der Kuppelung die Diazoverb. verbraucht ist, nicht zu der Annahme verleiten lassen darf, nunmehr sei auch die Farbstoffbildung beendet; vielmehr muß man hierbei — ähnlich wie bei der Zwischendarst. von Diazoaminoverbb. — sich durch geeignete Rkk. davon überzeugen, daß die intermediär entstehenden *O*-Azoverbb. vollständig zu *C*-Azoverbb. isomerisiert sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 47—49. 23/1. 1909. [1/12. 1908.] Dresden.) STELZNER.

G. Errera, Isophthalacengruppe. Über die Struktur des Phthalacens. II. Mitteilung. Die *Di-m*-diphenyltoluol-2,2',2''-tricarbonsäure (Gaz. chim. ital. 37. II. 624; C. 1908. I. 644) gibt mit H_2SO_4 unter Abspaltung von 2 Mol. H_2O ein Gemisch von drei isomeren, einbasischen Säuren (Formeln I, II. u. III.), das behufs Trennung esterifiziert wurde. Dabei wurde unveränderte Phthalacencarbonsäure (Formel I) erhalten, ferner der bereits früher (l. c.) beschriebene Ester, $C_{24}H_{18}O_4$, der mit HJ u. P Isophthalacen liefert, daher einer S. der Formel II. entspricht u. als Isophthalacencarbonsäureester zu bezeichnen ist. Für die dritte S. ergibt sich die Formel III. einer Phthalacenisocarbonsäure. Neben Isophthalacen (Formel IV.) entsteht bei der Reduktion des Isophthalacencarbonsäureesters die Isophthalacencarbonsäure (Formel V.), die sich leicht esterifizieren läßt. In gleicher Weise, wie beim Phthalacen, lassen sich durch Oxydation des Isophthalacens das Isophthalacenoxyd und Isophthalacon (Formel VI. u. VII.) gewinnen, die als 2,3,5,6-*o*-Benzylbenzoylentoluol und 2,3,5,6-Dibenzoylentoluol, das Isophthalacen selbst als 2,3,5,6-Di-*o*-benzylentoluol zu bezeichnen sind. In besserer Ausbeute als aus der Diphenyltoluoltricarbonsäure erhält man die Isophthalacencarbonsäure aus dem beim

Schmelzen von Phthalaconcarbonsäure mit KOH bei nicht über 250° entstehenden Rohprod. durch Erhitzen mit konz. H₂SO₄.



Experimenteller Teil. *Isophthalaconcarbonsäureester*, C₂₄H₁₆O₄. B. am besten aus der Phthalaconcarbonsäure (30 g) durch Schmelzen mit KOH (300 g) im Ölbad bei nicht über 250°. (Ausbeute etwa 20%). Goldgelbe Nadelchen, F. 316°, swl. in A. und Bzn., mehr l. in Essigsäure und vor allem in sd. Xylol. Die durch Verseifen des Esters in viel konz. H₂SO₄ (50 Tln. etwa) erhaltene Säure C₂₂H₁₂O₄ bildet gelbbraune Kryställchen, F. 370° unter Zers., wl. in den gewöhnlichen Solvenzien, ll. in verd. Alkalien. — *Phthalaconisocarbonsäureester*, C₂₄H₁₆O₄ (Formel VIII.). B. aus Diphenyltoluoltricarbonsäure durch H₂SO₄. Goldgelbe Kryställchen (aus Xylol), F. 329—330°. — *Isophthalacencarbonsäure*, C₂₁H₁₆O₃ (Formel V.). B. bei 3—4-stünd. Erhitzen von Isophthalaconcarbonsäureester im Einschmelzrohr auf 170 bis 175° mit 1 Tl. P u. 7 Tln. HJ. Gelbliche Krystalle (aus Essigsäure), F. 286—287°, unl. in W., wl. in A., Bzl. und Xylol, mehr l. in Essigsäure, ll. in verd. Alkalien. Na-Salz, C₂₂H₁₅O₃Na. 4 1/2 H₂O, gelbliche Krystalle. — *Athylester*, C₂₂H₁₆O₂C₂H₅. B. bei etwa 10-stünd. Kochen von 1 1/2 g Säure in 50 g absol. A. mit 5 g H₂SO₄ am Rückflußkühler. Dunkelgelbes Krystallpulver (aus Essigsäure), F. 172—173°, swl. in A., etwas l. in Essigsäure, ll. in Bzn. — *Isophthalacen*, C₂₁H₁₆ (Formel IV.). B. Nebenprod. bei der Darst. der Isophthalacencarbonsäure, in besserer Ausbeute bei der Trockendest. geringer Mengen dieser S. mit der mehrfachen Menge Zinkpulver. Gelbliche Blättchen (aus Essigsäure oder Bzn.), F. 222°, wl. in A. — *Isophthalacenoxyd*, C₂₁H₁₄O (Formel VI.). B. bei Einw. von 6 g feingepulvertem Kaliumdichromat auf 2 g Isophthalacen in essigsaurer Lsg. Goldgelbe Blättchen (aus Essigsäure), F. 216—218°. Bei Zusatz von weiteren 6 g K₂Cr₂O₇ zur essigsäuren Lsg. nach Ab-scheidung des Oxyds wurde *Isophthalacon*, C₂₁H₁₂O₂ (Formel VII.) erhalten, das auch durch Entwässern des Schmelzprod. der Phthalaconcarbonsäure mit KOH gewonnen wird. Goldgelbe Krystalle, F. 355—356°, swl. in A.; 1 l sd. Essigsäure löst etwa 1 g. (Gaz. chim. ital. 38. II. 588—98. 24/12. [Juni.] 1908. Messina. Allgem. chem. Lab.)

ROTH-Cöthen.

A. Windaus, *Über die Entgiftung der Saponine durch Cholesterin*. Durch einen Zusatz von Cholesterin verlieren die Saponine ihre Eigenschaft, die Blutkörperchen zu lösen (RAMSOM, Dtsch. med. Wochenschr. 27. 194; C. 1901. I. 1112); Vf. hat den exakten Nachweis geführt, daß diese Wrkg. auf die Entstehung wohlcharakterisierter Saponincholesteride zurückzuführen ist. Wegen seiner günstigen Eigenschaften

wurde bei den Unterss. hauptsächlich Digitonin verwendet. — Die Umsetzung zwischen *Digitonin* u. *Cholesterin* erfolgt sehr leicht beim Mischen der alkoh. Lsgg.; man erhält sofort einen Nd. feiner Nadeln. Gibt man bei der Darst. die Komponenten in h. Lsgg. von bestimmter Konzentration zusammen, so besteht der Nd. aus größeren Krystallen, die u. Mk. aus Rosetten von Nadeln zusammengesetzt erscheinen. Das entstandene *Digitonincholesterid*, $C_{83}H_{140}O_{29}$ ($= C_{53}H_{94}O_{28} + C_{27}H_{46}O$), läßt sich leicht in Krystallen erhalten durch Zusatz von wenig W. zur Lsg. in sd. Methylalkohol; besitzt keinen F!, sondern zers. sich allmählich beim Erhitzen über 240° ; ll. in Pyridin; 100 ccm Methylalkohol lösen bei 18° ca. 0,47 g; 100 ccm 95%ig. A. von 18° nur 0,014 g, bei 78° etwa 0,16 g; 100 ccm sd. A. von 50% nehmen 0,03 g auf; unl. ist die Verb. in k. W., Aceton, Ä., Essigester und Bzl.; liefert die LIEBERMANN-BURCHARDSCHE Cholestolprobe.

Lufttrocken enthält die Verb. Krystallwasser, das bei 110° langsam abgegeben wird; in getrocknetem Zustand ist sie sehr hygroskopisch. Aus der Analyse folgt, daß je 1 Mol. Digitonin und Cholesterin ohne Wasseraustritt sich vereinigt haben (Molekularverb.); die Substanz ist als chemisches Individuum, nicht etwa als Adsorptionsverb. aufzufassen. Selbst bei andauernder Extraktion mit Ä. gelingt es nicht, dem Komplex das gebundene Cholesterin zu entziehen; das Digitonincholesterid ist also weit beständiger, als die von KOBERT u. von MADSEN untersuchten Prodd. — Kocht man den Körper 4 Stdn. lang mit Methylalkohol, schüttelt dann mit W. + Ä. und wäscht die abgetrennte Ä.-Schicht mit W., so hinterbleibt beim Verdampfen des Ä. Cholesterin; es hat also eine, wenn auch geringe, Dissoziation des Komplexes stattgefunden. — Wie FÜHNER feststellte, ist in dieser Verb. das Digitonin tatsächlich entgiftet; dieses Verhalten ist, da das Vorliegen einer Komplexverb. nachgewiesen wurde, leicht erklärlich.

Weiter hat Vf. die Einw. des Digitonins auf andere Alkohole der Cholesterinreihe untersucht. Die auf Saponin gleichfalls entgiftend wirkenden *Phytosterine* (HAUSMANN) liefern ähnliche Komplexverb. Nach der oben beschriebenen Methode erhält man die Verb. $C_{83}H_{140}O_{29}$ ($= C_{55}H_{94}O_{28} + C_{27}H_{46}O$) von *Digitonin* und *Phytosterin* ($=$ Sitosterin); dünne Nadeln mit ähnlichen Eigenschaften wie Digitonincholesterid. — Sehr ähnlich ist auch die Verb. $C_{88}H_{142}O_{29}$ von *Digitonin* und *Stigmasterin*; feine Nadeln; noch schwerer l. als das Phytosterinderivat. — β -*Cholestanol* liefert mit Digitonin die Verb. $C_{93}H_{144}O_{29}$; sternförmig angeordnete Nadeln; etwas leichter l., als das Digitonincholesterid; 100 ccm sd., 95%ig. A. lösen etwa 0,21 g. — Auch mit *Koprosterin* gibt das Digitonin ein zwl., leicht krystallisierendes Additionsprod. — α -*Cholestanol* geht keine Molekularverb. mit Digitonin ein.

Saponin bildet auch mit anderen Alkoholen Additionsverb., die indessen weder so wl., noch so beständig sind wie die Digitonincholesteride; es zeigte sich, daß das Digitonin neben den höher molekularen Alkoholen auch Krystallwasser bindet. — *Digitoninamylalkohol* (nach HOUDAS), $C_{55}H_{94}O_{28} + C_6H_{12}O + 6H_2O$; gibt beim Trocknen Amylalkohol und W. ab; auch beim Kochen mit W. erfolgt Zers. — *Digitoninoctylalkohol*, $C_{55}H_{94}O_{28} + C_8H_{18}O + 7H_2O$ (?), verhält sich wie die vorige Verb. — Durch qualitative Verss. wurde festgestellt, daß sich Digitonin auch mit *Linalool*, *Geraniol* und *Sabinol* zu krystallisierten Verb. vereinigt. — Gesättigte alkoh. Lsgg. von *Cholesterylacetat*, *-butyrat*, bezw. *-palmitat* geben mit Digitoninlsg. keine Fällung; es wurde nachgewiesen, daß unter den angewandten Bedingungen beständige Verb. zwischen Digitonin und den Estern nicht existieren; das stimmt überein mit der Beobachtung, daß Cholesterylester nicht entgiftend auf Saponin wirken. — Auf Grund dieses Verhaltens der Ester erzielt man eine Spaltung des Digitonincholesterids durch Kochen mit Acetanhydrid u. Extrahieren des gebildeten Esters mit Ä. — Die Rk. des Cholesterins mit Digitalin kann man sowohl zur *Reinigung von Glykosiden* verwenden, wie besonders zur quantitativen

Trennung des Cholesterins von seinen Estern, sowie auch zum *Nachweis des Cholesterins*; selbst 0,0001 g in 1 ccm 90%ig. A. gibt noch eine deutliche Rk. — Andere Saponine liefern ähnliche Additionsprodd. — *Solanincholesterid*, krystallisiert schlecht; swl. in A. — *Cyclamincholesterid*, feine Nadelchen; gibt an Ä. das gebundene Cholesterin wieder ab. *Cyclamin* liefert mit anderen Alkoholen (Octylalkohol) gleichfalls in W. unl., krystallisierte Additionsprodd. Aus der Analyse des Cholesterids ergibt sich, unter der Annahme, daß je 1 Mol. der Komponenten sich beteiligt, für das Cyclamin etwa die Formel $C_{36}H_{54}O_{18}$, bezw. $C_{36}H_{56}O_{18}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 238—46. 23/1. 1909. [23/12. 1908.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.)

JOST.

Pietre, Über den grünen Farbstoff der Galle. Vf. berichtet zunächst über experimentelle Unterss. bei einem Fall von Gallenblasenfistel, wodurch festgestellt wurde, daß das durch einen intensiven Globulinzerfall frei gemachte Hämoglobin direkt, rasch und vollständig in Bilirubin übergegangen war. Das *Bilirubin* ist also die einzige Grundsubstanz der Gallenfarbstoffe; es krystallisiert aus Chlf. und Benzylchlorid in kleinen, aus einem Gemisch von $\frac{1}{3}$ CCl_4 u. $\frac{2}{3}$ Chlf. in meßbaren Krystallen. — Der Übergang des Bilirubins in Biliverdin ist kein einfacher Oxydationsvorgang, sondern eine weit komplexere Erscheinung. Behandelt man Gallensteine mit HCl und erschöpft die Fl. mit Ä., so erhält man eine in Holzgeist l. smaragdgrüne, chlorhaltige Substanz, deren Spektrum durch die Linie $\lambda = 638$ charakterisiert ist. Wird diese Substanz in h., wasserfreiem Aceton oder ammoniakalischem A. aufgenommen, so geht sie wieder in Bilirubin über. Oxydationsmittel, wie Na_2O_2 , ZnO_2 , H_2O_2 , ohne Cl u. HCl, entfärben Alkalibilirubin in der Hitze rasch und vollständig.

In alkoh. Lsg. reagieren die Oxydationsmittel auf die Alkalisalze des Bilirubins in der gleichen Weise wie in wss. Lsg. Halogenwasserstoffsäuren rufen einfach eine Fällung von Bilirubin hervor. Wird aber zuvor etwas H_2O_2 zugesetzt, so erhält man in der Hitze sogleich eine intensive Grünfärbung, der völlige Entfärbung folgt, wenn das H_2O_2 im Überschuß zugegen ist. Alkalien verwandeln die Grünfärbung wieder in Orangegelb. Brom ruft in Chloroformlsg. ebenfalls Grünfärbung, im Überschuß aber Blaufärbung und Entfärbung hervor. In Benzylchlorid gel., erzeugt Brom mit Bilirubin eine sehr empfindliche, intensive blaugrüne Färbung, die zum Nachweis von Gallenfarbstoffen in Spuren dienen kann. In Eisessig ist das Bilirubin ll. mit kaum sichtbarer Farbe; auf Zusatz von Spuren eines Alkalichlorids, -bromids oder -jodids erscheint in der Hitze eine grüne oder bläuliche Färbung. In Trichloressigsäure löst sich das Bilirubin mit grüner, in wasserfreiem Bromal mit blaugrüner, in frisch destilliertem, wasserfreiem Chloral mit smaragdgrüner Farbe. Die letztere Lsg. zeigt eine mit der Intensität der Färbung zunehmende Leitfähigkeit.

Die Umwandlung der orangegelben Alkalisalze des Bilirubins in grüngefärbte Salze durch die Luft hängt von der Einwirkungszeit und der Natur des Lösungsmittels ab. Bei Abwesenheit des Luftsauerstoffs werden die Alkalisalzlsgg. nicht grün. Dagegen ruft ein Zusatz von Chloranil, besonders aber von Benzochinon fast augenblicklich, ein solcher von Brenzcatechin und Hydrochinon langsam einen Umschlag in Grün hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1492—95. [28/12.* 1908.]

DÜSTERBEHN.

Hyp. Treflliew, Zur Frage über die Struktur der Methronsäure. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1337—41. — C. 1908. II. 799.)

FRÖHLICH.

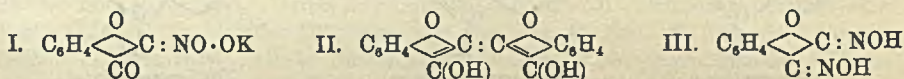
Hyp. Treflliew, Zur Frage der Stellung des Broms in Methronsäurederivaten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1341—46. — C. 1908. II. 798.)

FRÖHLICH.

R. Stoermer, *Über das Analogon des Isatins in der Cumaronreihe, das Cumarandion*. (XIX. Abhandlung aus dem Cumarongebiet.) (XVIII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 492; C. 1906. I. 931.) Vf. veröffentlicht in vorliegender vorläufigen Mitteilung einen Teil einer von **H. Mielok** beendeten Arbeit. Während **STOERMER** und **KAHLERT** früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1642; C. 1902. I. 1360) aus der *o*-Oxybenzoylameisensäure das zugehörige Lacton nicht darstellen konnten, sind sie zu dem Analogon des Isatins in der Cumaronreihe jetzt auf einem anderen Wege gelangt.

Das Kaliumsalz des *aci*-Nitrocumaranon (I.) erhält man am besten aus Nitro-diisobutylaminocumaron durch Erwärmen mit alkoh. Kali unter Abspaltung von Dialkylamin; es bildet citronengelbe Nadeln und gibt die **KONOWALOWSche** Nitronsäurerk.; die Nitrobasen entstehen durch Umsetzung von 1-Nitro-2-bromcumaron mit Dialkylaminen, worüber später berichtet werden soll. Beim Ansäuern des K-Salzes mit irgendeiner S. entsteht unter Entw. von Stickoxyden unter Verkettung von 2 Mol. der schon früher von **HÜGO** (Diss., Rostock 1906) auf anderem Wege erhaltene *Leukooxindigo*, $C_{16}H_{10}O_4$ (II.), als kanariengelbe Fällung, swl. oder unl. in den üblichen Lösungsmitteln, F. 276° (Zers.); l. in alkoh. Kali, wird daraus durch S. unverändert gefällt. Bei der Oxydation der Verb. in Eg. mit $FeCl_3$ oder durch **FEHLINGsche** Lsg. erhält man einen Farbstoff, der in alkal., tieferer Lsg. dasselbe charakteristische Absorptionsspektrum liefert, wie der eine, der durch direkte Oxydation von Cumaranon entstehenden Farbstoffe; aus den alkal. Farbstofflsgg. scheiden sich unter Umständen blaumetallisch glänzende Alkalisalze aus.

Bei der Oxydation der Leukoverb. in Eg. mit Chromsäure durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen am Rückflußkühler entsteht das *Cumarandion* (*Ketocumaranon*, Lacton der *o*-Oxybenzoylameisensäure), $C_8H_4O_3$, gelbliche Nadelchen, F. 178° unter lebhafter Gasentw.; ll. in den üblichen Lösungsmitteln, etwas in h. W., woraus es knollige Formen bildet; es enthält 1 Mol. H_2O , das auch bei 6-tägigem Stehen über P_2O_5 ,



nicht entfernt wird; beim kurzen Kochen mit verd. HCl entsteht *o*-Oxybenzoylameisensäure, die im Gegensatz zum Lacton intensive $FeCl_3$ -Rk. gibt; der F. der wasserfreien S. liegt nach **HALBERKANN** bei 56–57°; das Lacton ist unl. in Natriumbicarbonat, in Alkalien l. mit gelber Farbe; beim Erwärmen tritt Entfärbung ein und B. von Salicylsäure; durch längeres Kochen mit W. dagegen wird es nicht aufgespalten. — Bei der Behandlung der Verb. in verd. A. mit 2 Mol. Hydroxylamin in der Kälte entsteht das *Diisonitrosocumaron* (III.), farblose Krystalle, aus h. W., F. 203°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 199–202. 23/1. 1909. [29/12. 1908.] Rostock. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

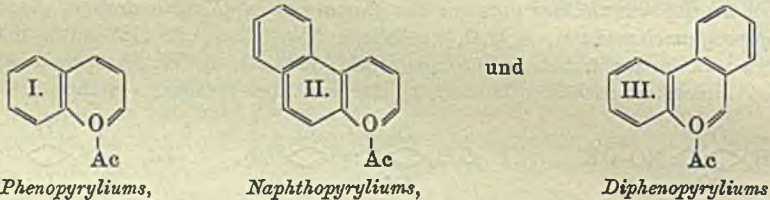
K. Fries, *Über o-Oxybenzoylameisensäure und Diketocumarane*. Die vom Vf. u. **FINCK** (S. 377 ff.) beschriebenen Homologen der *o*-Oxybenzoylameisensäure bilden wie diese (vgl. **STOERMER** und **KAHLERT**, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1642, und **FRITSCH**, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4346; C. 1902. I. 1360 und 1903. I. 287) charakteristische Monohydrate. — *Hydrat der 4-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure*, schwach gelbe Tafeln, aus feuchtem Bzl., F. 64°; an der Luft beständig, gibt im H_2SO_4 -Exsiccator langsam 1 Mol. W. ab. Die wasserfreie S. ist in Bzn. und Bzl. leichter l. als das Hydrat; sie bildet federförmig angeordnete Nadeln, F. 102°, die in dickeren Schichten schwachen Gelbstich zeigen und an der Luft wieder in das Hydrat zurückgehen. — *Hydrat der 5-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure*, prismatische,

intensiver gelb als die der isomeren S. gefärbte Krystalle, F. 75°; wasserfrei schm. die S., die in dickeren Schichten ganz schwach gelbe Nadeln bildet, bei 107°.

Aus den Oxybenzoylameisensäuren erhält man in glatter Rk. die Diketocumarane durch ca. $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen in Bzn.-Lsg. mit einem Überschuß von P_2O_5 . 5-Methyldiketocumaran (*Lacton der 4-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure*). $C_9H_8O_3$, gelbe Tafeln, aus PAe., F. 112°; in Bzl., Bzn., PAe. viel leichter l. als die S.; in W. geht es allmählich unter Spaltung zur Oxysäure in Lsg., rascher unter dem Einfluß von Alkalien oder SS.; in konz. H_2SO_4 l. mit gelbroter Farbe; beim längeren Stehen dieser Lsg. entweicht CO_2 , die Fl. wird farblos, u. mit W. fällt *m-Kresotinsäure* (F. 175°) aus; mit *o*-Phenylendiamin reagiert das Diketon augenblicklich unter Mitwrkg. des frei werdenden W. unter B. von α -Oxy- β -[2-oxy-4-methylphenyl]-chinoxalin. — 4-Methyldiketocumaran, goldgelbe, längliche Prismen, aus PAe., F. 149°; verhält sich wie sein Isomeres. — Die Diketocumarane und die aus ihnen erhältlichen Oxysäuren geben mit thiophenhaltigem Bzl. und konz. H_2SO_4 die Indophenirnk., wobei zuerst Grünfärbung der Lsg. eintritt, die bei längerem Stehen tiefblau wird; die Blaufärbung tritt momentan mit konz. H_2SO_4 bei Ggw. von etwas $FeCl_3$ ein; der aus der H_2SO_4 -Lsg. erhaltene Farbstoff ist violett gefärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 234—36. 23/1. [6/1.] Marburg. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Hermann Decker und Theodor v. Fellenberg, *Zur Begründung der Oxoniumtheorie*. Die Vf. glauben, durch die Darst. der den Salzen des Chinolins, Naphthochinolins und Phenanthridins äußerst ähnlichen isologen Sauerstoffsalzen, die als Derivate des:

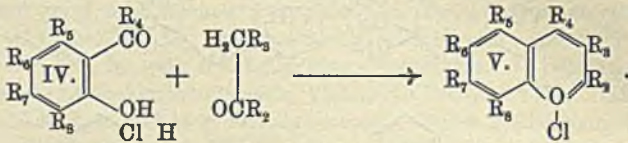


aufgefaßt werden müssen, den Beweis für die Existenz des basischen vierwertigen Sauerstoffs erbracht zu haben (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2997 u. 3755; C. 1908. II. 1186. 1932). Da sich diese Salze weder als Säureadditionsprodd., noch als Derivate des basischen Kohlenstoffs auffassen lassen, muß in ihnen vierwertiger basischer Sauerstoff angenommen werden.

Vergleicht man die Ammoniumverb. mit den entsprechenden isologen Oxoniumverb., so ergeben sich gleichbleibende „isologe Differenzen“. Hierüber lassen sich folgende beiden allgemein gültigen Sätze aufstellen: „Die Oxoniumsalze werden durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur hydrolysiert“, und „Sauerstoff büßt seine sekundären Valenzen allgemein bei niedriger Temperatur ein als Stickstoff“. Danach müssen Oxoniumhydroxyde, $R_1R_2R_3 : OOH$, sehr unbeständig und Oxoniumsalze, $R_1R_2R_3 : OAc$, selbst in saurer wss. Lsg. zum Teil zu Oxoniumhydroxyden hydrolysiert sein. Dieser Teil zerfällt aber nach dem zweiten der vorstehenden Sätze. Wenn also die überschüssige S. nicht instande ist, aus den Zerfallprodd. das Oxoniumsalz zu regenerieren, zersetzt sich das Oxoniumsalz. Als einfachste Oxoniumsalze, $H_3 : OAc$, müssen die Hydrate der Mineralsäuren aufgefaßt werden. Die Vf. leiten für die B. und Verseifung von Mineralsäureestern und Äthern eine Theorie ab, deren Grundlage die Annahme ist, daß primär vorhandene Oxoniumsalze in verschiedener Richtung zerfallen können, analog wie z. B. das Ammoniumsalz $NH_3(CH_3)J$ in NH_3 und CH_3J oder in NH_4CH_3 und HJ . Diese Er-

scheinung bezeichnen die Vff. als „*Heterospasis*“. Wegen der weiteren ausführlichen theoretischen Darlegungen muß auf das Original verwiesen werden.

Die Synthese von *Phenopyryliumsalzen* läßt sich nach vorliegender Arbeit ganz allgemein sehr bequem ausführen, wenn man anstatt von den Orthocumaraldehyden und -ketonen von deren Komponenten, nämlich Derivaten des Salicylaldehyds und geeigneten Aldehyden oder Ketonen ausgeht:



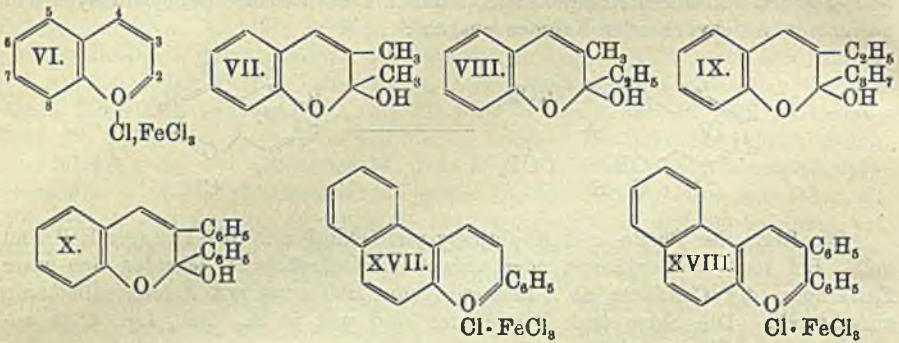
Die Lsgg. der Pheno- und Naphthopyryliumchloride in 10–15%iger HCl sind gelb. Bei starkem Verdünnen oder teilweisem Neutralisieren scheiden sich unter Entfärbung die Carbinole ab. Letztere kann man stets mit Ä. etc. vollständig ausschütteln. Die Salze und Doppelsalze sind unl. in Ä., Bzl., Lg., l. in angesäuertem A., W. und Aceton.

Phenopyryliumsalze. Das Eisenchloriddoppelsalz läßt sich bequem erhalten aus 2 Mol. Salicylaldehyd und 1 Mol. Acetaldehyd beim Schütteln und Erwärmen mit der 5fachen Menge 70%iger Schwefelsäure. Nach dem Ausfällen der Harze mit HCl fällt man mit festem FeCl₃ das schon bekannte Eisensalz. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Schwärzung und Abgabe von HCl. — *Methyl-2-phenopyryliumsalze.* Analog aus Salicylaldehyd und Aceton. Nimmt man letzteres im Überschuß, so entsteht ein Derivat des Dicumarketons, ein *o-Oxy-styryl-2-phenopyryliumsalz*, das schon früher (l. c.) beschrieben worden ist. — *o-Oxy-α-benzaläthylmethylketon*, C₁₁H₁₃O₂ = C₆H₄(OH)CH : CH · CO · C₂H₅. Aus 14,4 g Methyläthylketon, 24,6 g Salicylaldehyd und 120 ccm A. mit 20 g NaOH in wenig W. Nach 2 Tagen wird filtriert und angesäuert. Gelbe Krystalle aus Bzl., F. 101°. Daneben entsteht eine *Verb.* C₁₂H₁₃O₂ (?). Gelbe Blättchen aus Eg., wl. in Bzl. F. 246–247° (korr.). Gelb l. in konz. H₂SO₄, sl. in Natronlauge. — *Äthyl-2-phenopyryliumsalze.* Eisenchloriddoppelsalz, C₁₁H₁₁OCl, FeCl₃. Konstitution vgl. Formel VI.

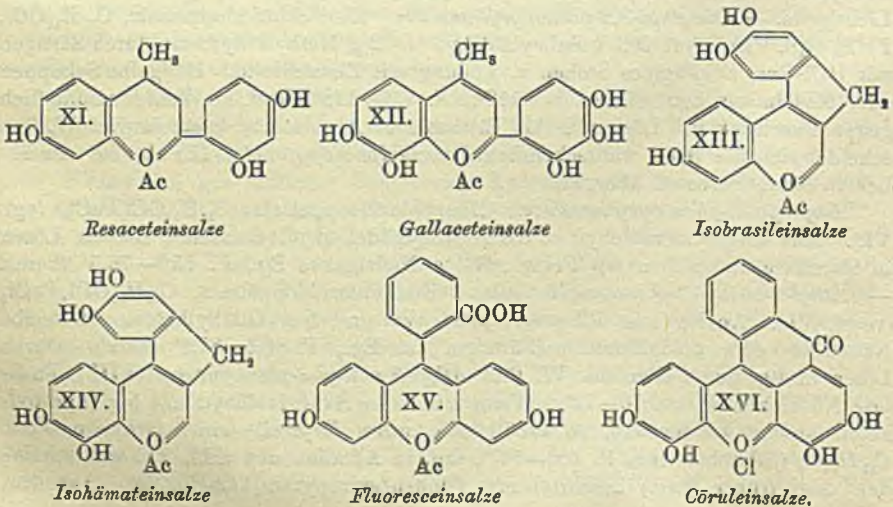
Aus *o-Oxy-α-benzaläthylmethylketon* mit rauchender Salzsäure und FeCl₃ hellgelbe Schuppen. Sintert bei 65°. F. 68–70° (korr.). Empfindlich gegen W. Wird am Licht grün. — *Dimethyl-2,3-phenopyryliumsalze.* Eisenchloriddoppelsalz, C₁₁H₁₁OCl, FeCl₃ (vgl. VI.). Aus 20,5 g Salicylaldehyd u. 12 g Methyläthylketon durch Sättigen mit HCl-Gas, zweitägiges Stehen u. Fällung mit Eisenchlorid. Hellgelbe Schuppen oder Nadeln aus Eg. Sintert bei 112°. F. 117–118° (korr.). Wenig empfindlich gegen Feuchtigkeit. Löst man das Eisensalz in Aceton und gießt in viel W., so scheidet sich die Base, wahrscheinlich *Dimethylphenopyranol* (VII.) ab, die allmählich in einen Farbstoff übergeht.

Isopropyl-2-phenopyryliumsalze. Eisenchloriddoppelsalz, C₁₂H₁₃OCl, FeCl₃ (vgl. VI.). Aus 4,6 g Valeraldehyd u. 6,8 g Salicylaldehyd mit Salzsäure, Stehen, Lösen in Salzsäure und Fällen mit FeCl₃. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 75,5–76,5° (korr.). — *Äthyl-2-methyl-3-phenopyryliumsalze.* Eisenchloriddoppelsalz, C₁₂H₁₃OCl, FeCl₃ (vgl. VI.). Analog aus 7,2 g Salicylaldehyd und 5 g Diäthylketon. Hellgelbe Nadelchen oder goldglänzende Blättchen aus Eg., F. 86,5–87,5° (korr.). Durch Lösen in Eg. und Fällen mit W. fällt *Äthyl-2-methyl-3-phenopyranol* (VIII.) farblose Nadelchen, F. ca. 70–72°. Wenn man 5,4 g Salicylaldehyd mit 5 g Dipropylketon analog kondensiert, so erhält man zuerst Krystalle einer farblosen *Verb.* C₁₁H₁₃O₂ (Blättchen vom F. 106–107°, unl. in Alkalien und SS.), die wahrscheinlich dem früher (l. c.) beschriebenen Diphenospiropyran homolog ist, Aus dem

Filtrat erhält man das Eisenchloriddoppelsalz, $C_{14}H_{17}OCl_2FeCl_3$ (vgl. VI.) des *Propyl-2-äthyl-3-phenopyryliumchlorids*. Gelbe Blättchen aus Eg., F. 55°. Die Lsg. in Eg. liefert mit viel W. *Propyl-2-äthyl-3-phenopyranol* (IX.). Farblose Nadeln. F. unscharf 74—76°.

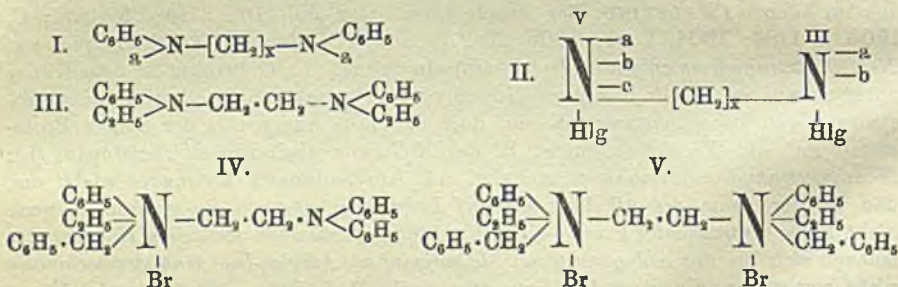


Das früher schon beschriebene *Phenyl-2-phenopyryliumchlorid* - Eisenchloriddoppelsalz entsteht gut aus Salicylaldehyd u. Acetophenon. — *Diphenyl-2,3-phenopyryliumchlorid* - Eisendoppelsalz, $C_{21}H_{15}OCl_2FeCl_3$ (vgl. VI.). Analog aus 5 g Desoxybenzoin und 3,1 g Salicylaldehyd. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 123—124°. Sehr beständig. Liefert in Eg.-Lsg. beim Eintropfen in viel W. *Diphenyl-2,3-phenopyranol*, $C_{21}H_{15}O_2$ (X.). Farblose Nadelchen, F. 121—122° (korr.); swl. in W. Läßt sich aus Eg. umkrystallisieren. Liefert beim Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol die entsprechenden Äther (Alkoholate). — *Phenyl-2-oxy-7-phenopyryliumsalze*. Chlorid, $C_{15}H_{16}O_4Cl$. Aus 1,4 g Resorcyaldehyd und 1,2 g Acetophenon in 5 cm Eg. beim Sättigen mit HCl. Krystalle mit 1 Mol. W. aus salzsaurem W., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und intensiver blaugrüner Fluorescenz. Bräunlich gelb l. in W. bei genauer Neutralisation mit Soda fällt der schon von BÜLOW beschriebene rote Farbstoff aus. Das vorstehende Chlorid ist identisch mit dem Salz $C_{15}H_{15}O_4Cl$ von BÜLOW u. SICHERER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3889; C. 1901. II. 547). Pikrat. Bräunlichgelbe Nadeln aus pikrinsäurehaltigem A. Bräunt sich bei 190° und beginnt zu siuern. Bei 270° noch nicht völlig geschm. Eisenchloriddoppelsalz,



Krystalle aus Eg. + Ä.), das sich jedoch durch fraktionierte Krystallisation nicht zerlegen ließ und auch ein inaktives Jodid zurücklieferte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 300—3. 23/1. 1909. [Dez. 1908.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

E. Wedekind und Waldemar Mayer, *Quartäre Aminammoniumsalze, ein neuer Typus des asymmetrischen Stickstoffs*. (36. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.) Wie aus dem voranstehenden Referat ersichtlich ist, können *zwei-säurige, quartäre Ammoniumsalze* nur durch *Anlagerung von 2 Mol. Alkylhalogenid an ditertiäre Basen* gewonnen werden; Vf. haben ermittelt, daß die *Additionsfähigkeit dieser Basen* abhängt einerseits von der Länge der mittelständigen Kette, d. h. der Anzahl der Methylengruppen, und dann von der Größe, bezw. dem Gewicht der vorhandenen Radikale. Ist in Basen vom Typus I. $x = 2$ u. $a = C_6H_5$, so wird *Benzylbromid* nicht addiert, wohl aber langsam bei Verlängerung der mittleren Kette um eine CH_2 -Gruppe; ist $x = 3$ u. $a = CH_3$, so wird C_7H_7Br an beiden tertiären N-Atomen schnell aufgenommen; ist $x = 2$ u. $a = CH_3$, so lagert in der Regel nur das eine N-Atom Benzylbromid an, wobei ein neuer Typus (II.) asymm. Ammoniumsalze, die *Aminammoniumsalze*, entsteht. Verbb. dieser Art, die durch je ein 3-wertiges u. 5-wertiges N-Atom charakterisiert sind, entstehen ferner bei der *Einw. von Methyljodid auf Äthylen-bis-äthylamin* (III.); in letzterem Falle läßt sich allerdings auch das zweite N-Atom quartär machen, wenn man überschüssiges Dimethylsulfat auf die ditertiäre Base ringieren läßt und dann mit KJ umsetzt. Bei der *Einw. von Allyljodid auf Trimethylen-bis-monomethylanilin* erhält man je nach den Versuchsbedingungen das diquartäre oder das Aminammoniumsalz. — Das Zustandekommen dieser Aminammoniumsalze ist jedenfalls auf *sterische Hinderungen* zurückzuführen, die sich durch Zwischenschalten einer genügend langen Methylenkette zwischen die beiden N-Atome beseitigen



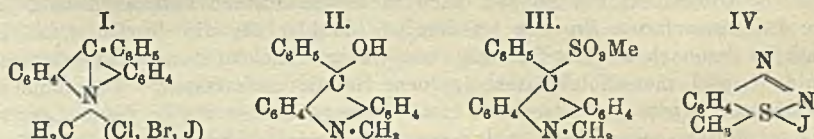
lassen; die einseitige Addition des Halogenalkyls an die ditertiäre Base ist völlig analog der im voranstehenden Ref. behandelten einseitigen Anlagerung von Tertiärbasen an Dihalogenide. Da die quartären Aminammoniumbasen im Bau ihres Moleküls einen hervorragenden Grad von Asymmetrie aufweisen, so lassen sie sich leicht in die optischen Komponenten zerlegen, deren Molekulardrehungen oft recht hohe sind. — Bemerkenswert ist, daß die aktiven Aminammoniumjodide nicht nur in $CHCl_3$, sondern auch in *Alkohol* rasch inaktiv werden, während im allgemeinen (vgl. WEDEKIND, PASCHKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2663; C. 1908. II. 863) nur den Solvenzien mit kleiner Dissoziationskonstante diese racemisierende, bezw. spaltende (v. HALBAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2417; C. 1908. II. 687) Wirkung zukommt.

Äthylen-bis-methylanilin (*N,N'*-Dimethyläthylendianilin; BISCHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3246; C. 99. I. 428; FRÖHLICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 763; C. 1907. I. 1030) vereinigt sich beim Schütteln und mehrstündigen Stehen mit

Benzylbromid zum *Phenyl-methyl-benzyl-methylphenylaminoäthyl-ammoniumbromid* (IV.), an dessen Stelle nur in einem Falle das entsprechende diquartäre *Äthylen-bis-methylphenylbenzylammoniumbromid* (V.; Krystalle aus A., die sich bei 124—125° zers.) gewonnen wurde. — Das Aminammoniumbromid erhält man bei raschem Umlösen aus sd. Aceton + A. in farblosen, sich bei längerem Liegen grünlich färbenden und dann nach Benzylbromid riechenden Blättchen, die sich, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 119 u. 139° zers. — Die Spaltung mit d-campfersulfonsaurem Silber lieferte die beiden aktiven *Campfersulfonate* in verfilzten Nadelchen vom (unscharfen) Zers.-Punkt 125°, aus denen dann mittels KJ die analogen *Jodide* erhalten wurden. Von letzteren schied sich das *l*-Salz aus wenig A. + Ä. in rhombischen Täfelchen vom Zers.-Punkt 115° ab; es besaß in A. eine Mol.-Drehung von $-411,5^\circ$, in Chlf. + A. eine solche von $-424,6^\circ$, während das *d*-Jodid in Alkohol eine Mol.-Drehung von $+403,2^\circ$ aufwies. Als Maximalwerte für die Mol.-Drehung des Kations ergaben sich bisher die Zahlen -442° , bezw. $+417^\circ$. Die spontane Inaktivierung (= Spaltung in Tertiärbase + Benzylbromid) vollzieht sich in A. wesentlich langsamer als in einem Gemisch von Chlf. und A. — Das bei 75—76° schm. *Äthylen-bis-äthylanilin* (*N,N'*-*Diäthyläthylendianilin*), $(C_6H_5)(C_6H_5)N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)(C_6H_5)$, tritt mit Methyljodid bei 6-stünd. Erwärmen auf 80° zum *Methyl-äthyl-phenyl-äthylphenylaminoäthyl-ammoniumjodid*, $(C_6H_5)(C_6H_5)N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3) \cdot J$, zusammen; Krystalle aus A. + Ä.; zers. sich bei 180°. — Zur Darst. des *Äthylen-bis-phenyläthylmethylammoniumjodids*, $J \cdot (CH_2)(C_2H_5)(C_6H_5)N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3) \cdot J$, wurde Äthylen-bis-äthylanilin mit Dimethylsulfat 1 Stde. auf ca. 120° erwärmt und das Filtrat dann mit KJ vermischt; das gelbliche diquartäre Salz ist ziemlich unbeständig; zweimal vorsichtig aus A. + Ä. umkrystallisiert, zers. es sich gegen 119—120°. — *Trimethylen-bis-phenylmethylbenzylammoniumbromid*, $Br \cdot (CH_3)(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)(C_6H_5)(CH_3) \cdot Br$, aus *Trimethylen-bis-methylanilin*, $(CH_3)(C_6H_5)N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5)(CH_3)$, und Benzylbromid, fällt aus 50%ig. A. in Kryställchen aus, die sich bei 195—197° zers.; mit der Spaltung des gut charakterisierten Dibromcampfersulfonats sind Vf. beschäftigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 303—9. 23/1. 1909. [Ende Dezember 1908.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

A. Hantzsch, *Polymerie als Ursache der Farbverschiedenheit von Haloidsalzen und Sulfiten*. Viele anorganische Haloidsalze sind im Gegensatz zu der Farblosigkeit der entsprechenden Salze starker Sauerstoffsäuren farbig, und ihre Farbe vertieft sich stufenartig, so daß die *Chloride* fast farblos, die *Bromide* schwach u. die *Jodide* stark farbig sind. Eine ähnliche Abstufung zeigt sich bei verschiedenen organischen Haloidsalzen, auffallend (vgl. nachstehende Tabelle) bei den *Salzen der Acridinbasen*, namentlich den *N-Methylphenylacridonumhaloiden* (I).



Der Vf. wendet sich gegen die Erklärung dieser Erscheinung durch DECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2938; C. 1904. II. 1143), daß Jod in Verb. mit dem Ammoniumstickstoff als eine chromophore Gruppe fungiere, woraus die *Ionisation von Chromophoren* zu folgern sei. Gegen eine Ionisation spricht die Erscheinung, daß diese Phänomene bisweilen mit wahrnehmbarer Geschwindigkeit verlaufen. Eine einfache Ionisation ruft, wie der Vf. inzwischen nachgewiesen hat, keine Veränderung der Körperfarbe hervor; undissoziierte Salze und ihre Ionen sind bei

Ausschluß jeder konstitutiven Änderung optisch identisch. Diese *Farbänderungen* sind vielmehr, wie der Vf. mit Hans Leupold nachgewiesen hat, auf eine chemische Ursache, nämlich *Polymerie* zurückzuführen.

In der folgenden Tabelle stellt das Chlorid des N-Methylphenylacridoniums — es gleicht dem Nitrat und Sulfat — den normalen Typus vor:

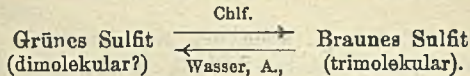
	Chlorid	Bromid	Jodid
Fest, mit 1 H ₂ O . . .	gelbgrün	gelb	—
Fest, ohne H ₂ O . . .	rein gelb	bräunlich	krystallisiert fast schwarz, gepulvert rotbraun
Lösung in Wasser . .	gelbgrün	gelbgrün	gelbgrün
Lösung in Alkohol . .	gelbgrün	goldgelb	gelbbraun
Lösung in Chloroform .	gelb	hellrot	konz. schwarzbraun, verd. rot.

Auffallenderweise bleibt die Farbverschiedenheit der festen Salze beim Übergang in Chlf.-Lsg. erhalten. In diesem indifferenten, nicht dissoziierenden Medium besteht aber auch eine chemische Verschiedenheit, nämlich in genügend konz. Lsg. ist das gelbe *Chlorid* fast monomolekular, das braunschwarze *Jodid* trimolekular. Was für die indifferenten Lsgg. gilt, darf auch auf die festen Salze übertragen werden, da deren Farbe beim Übergang aus der konz. Chlf.-Lsg. in den festen Zustand unverändert, also für Chlorid und Jodid verschieden bleibt. — Von dissoziierenden Medien wird das trimolekulare Jodid zu monomolekularem Salz, bezw. zu dessen Ionen gelöst, aber nicht ganz vollständig; je größer die Konzentration, und vor allem je geringer die dissoziierende Wrkg. des Lösungsmittels ist, um so größere Mengen des trimolekularen dunklen Jodids bleiben noch in Lsg. erhalten; die wss. Jodidlsg. erscheint z. B. wie die des Chlorids gelbgrün, die alkoh. dagegen gelbbraun. Schärfer wird durch Messung der Extinktionskoeffizienten mittels des Spektralphotometers diese Verschiedenheit und damit das Vorhandensein von Gleichgewichten in Lsgg. angezeigt. — Die *Sauerstoffsalze des Methylphenylacridoniums* zeigen (Experimentelles cf. Original) in ein u. demselben Lösungsmittel die gleichen molekularen Extinktionen im Violett, Blau, Grün und Gelb bei den verschiedensten Verdünnungen, folgen also dem BEERSchen Gesetz und zeigen wieder, daß nicht dissoziierte und dissoziierte Salze in gleichen Lösungsmitteln gleiche Farbe zeigen. Optisch fast identisch mit den Sauerstoffsalzen ist das Chlorid in wss. und alkoh. Lsg., in letzterer zeigen sich schon Spuren von trimolekularem Chlorid. Das Jodid ist dagegen optisch bereits in wss. Lsg. etwas, in alkoh. Lsg. deutlich vom Chlorid verschieden; die dunklere alkoh. Lsg. stellt ein Gleichgewicht von mono- und trimolekularem Salz, sowie von den Ionen der Salze dar. — Sehr stark optisch verschieden sind Chlorid und Jodid wegen ihres verschiedenen Polymerisationsgrades in Chlf.-Lsg.

Solche Gleichgewichte können auch in festem Zustand vorhanden sein. Die Farbe des wasserfreien *Bromids* ist deutlich dunkler als die des Chlorids. Das Bromid ist demnach als eine feste Lsg. von wenig trimolekularem, braunschwarzem Bromid in viel monomolekularem, gelbem Bromid aufzufassen. Aufnahme von Krystallwasser wirkt „antiauxochrom“, die geringe Menge des in fester Lsg. vorhandenen dunkel ockergelben, polymeren Salzes wird dadurch fast vollständig zu monomolekularem, licht grüngelbem Monohydrat depolymerisiert. Auch beim Chlorid liegen Anzeichen für das Auftreten des polymeren dunklen Salzes vor, die sehr konz. Lsgg. sind braustichig, und das Salz wird beim Erhitzen bräunlich, beim Erkalten wieder gelb.

Das neutrale *Methylphenylacridoniumsulfid* kann in einer tiefgrünen oder braunen Modifikation erhalten werden, aus wss. oder alkoh. Lsg. stets in oberflächlich fast schwarz erscheinenden Tafeln, die ein dunkelolivgrünes Pulver geben; das braune

Sulfit entsteht aus dem grünen durch Chlf., auch in Lsg. mit meßbarer Geschwindigkeit. Das grüne Sulfit ist zll. in Chlf. mit dunkelgrüner Farbe; die Fl. scheidet allmählich (um so rascher, je konzentrierter sie ist) unter Dunkelfärbung braunes Sulfit ab. Dieses verwandelt sich umgekehrt durch A. und gewöhnlichen Ä., sehr langsam auch beim Aufbewahren in das grüne Sulfit. Man darf wohl schließen, daß das braune Sulfit dem braunen Jodid entspricht und trimolekular ist. Da das dunkelgrüne Sulfit nicht dem gelben, monomolekularen Chlorid entspricht, wird es dimolekular sein. Man hat also folgende Beziehungen:



Es existieren demnach drei verschiedenfarbige Salzreihen der Methylphenylacridoniumbase mit farblosen Anionen von verschiedenem Mol.-Gew.: 1. gelbe (grünstichig), monomolekulare Salze (Nitrat, Sulfat, Selenit, Chlorid); 2. dunkelgrüne, dimolekulare (?) Salze (grünes Sulfit) und 3. braune, trimolekulare Salze (Jodid, braunes Sulfit); ferner Mischsalze oder feste Lsgg., z. B. beim Bromid, und Gleichgewichte in Lsgg., z. B. beim Jodid in A. 4. Im Gegensatz zu den intensiv farbigen Sulfiten, $(C_{10}H_{15}N)_2SO_3$, bestehen noch farblose, anscheinend Doppelsalze mit Alkalisulfiten, $(C_{20}H_{15}N)_2SO_3$, Me_2SO_3 . Diese sind, weil farblos, zweifellos Pseudosulfite, Derivate der farblosen Pseudoacridoniumbase, des *Methylphenylhydroacridols* (II.); wie dieses, entstehen sie nur und sind beständig in alkal. Lsg. und spalten leicht (schon mit W.) den tertiär gebundenen Sulfosäurerest ab zu Alkalisulfit u. grünem Acridoniumsulfit; sie sind also Methylphenylhydroacridinsulfonate (III).

Ähnlich wie die am N methylierten Salze des Phenylacridoniums verhalten sich die Salze des Methylacridoniums und Acridoniums, sowie die am N nicht methylierten einfachen Acridonium- u. Phenylacridoniumsalze. Fast alle Salze derselben sind gelbgrün, die Jodide braun, die Sulfite olivgrün und braun, aber wie die Chinolonium- u. Isochinoloniumsalze ungünstig zu untersuchen. Bei letzteren sind die normalen Salze farblos, die abnormen Jodide und Sulfite gelb und ohne Farbveränderung in Chlf. l. Noch mehr treten die gelben Salze in der Pyridinreihe zurück. Die drei N-Methylpyridoniumhaloide sind einschließlich des Jodids farblos. Letzteres ist in der Literatur meist als gelb angeführt; das geschmolzene tiefgelbe Salz bildet beim Erstarren zuerst gelbe Krystalle, die bei gewöhnlicher Temp. rasch wieder farblos werden.

Das *Jodmethylat des o-Phenylendiazosulfids* (IV.) ist in der bisher einzig bekannten stabilen Form goldgelb, läßt sich aber in einer schwarzgrünen, labilen Form erhalten, die beim Erwärmen auf 80°, beim Lösen oder in Berührung mit A. oder Chlf. quantitativ in die goldgelbe Form übergeht. Das dunkle Jodid dürfte analog den braunen Acridoniumjodiden als ein Polymeres aufzufassen sein. Bisher konnte nur das Jodmethylat dieses Diazosulfids, nicht aber die strukturell nahe verwandten Jodmethylate des Benzothiazols und Benzimidazols, auch nicht das Jodid aus Phenyliminochinondiazid in dunkelfarbigen Modifikationen erhalten werden. Solche Polymerisationen werden um so leichter erfolgen, je ungesättigter das Kation ist, und je lockerer Anion und Kation zusammenhängen. Die leichte Polymerisation der Acridoniumjodide dürfte besonders mit der Lockerheit der p-Bindung (C—N) im Pyridinring, weiter mit der geringeren Haftenergie des Jods und vielleicht auch mit dessen Neigung zur B. von Trijodiden zusammenhängen.

Der Nachweis, daß die Verschiedenfarbigkeit der Acridoniumhaloide auf verschiedener Molekulargröße beruht und daß sich die Farbe mit zunehmendem Grade der Polymerisation vertieft, zeigt, daß die Halogene an sich nicht direkt verschieden stark auxochrom wirken, sondern nur indirekt, insofern als sie Anlaß zu verschieden

starker Polymerisation geben. Da die in Lsg. verschiedenfarbigen u. verschieden polymerisierten Salze auch im festen Zustand ihre Farbe nicht verändern, so ist die Körperfarbe auch bei den festen Salzen nur vom verschiedenen Grade der Polymerisation, nicht vom Aggregatzustand abhängig. Danach ist das in der gelben Chlf.-Lsg. monomolekular gelöste Chlorid auch als festes Salz nicht polymerisiert, da es sonst grün oder braunrot sein müßte. — Diese chemische Ursache dürfte wohl auch bei der verschiedenen Farbe der anorganischen Haloidsalze mitwirken, so daß sich z. B. rotes HgJ_2 als ein Polymeres des monomolekularen gelben Salzes erweisen wird.

Experimenteller Teil (vgl. auch den theoretischen). — *N-Methylphenylacridoniumsalze*; Nitrat; zers. sich bei 228° ; ll. in W., A. u. Acetonitril, auch in Chlf. mit grügelber Farbe, wird hierbei allmählich unter Schwarzfärbung zers. — Sulfate; Verb. $3(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N})\text{SO}_4\text{H} + (\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N})_2\text{SO}_4$; aus alkoh. Lsg. des Acridols mit H_2SO_4 und Ä.; gelbe Nadeln; neutrales Sulfat: gelbbraune, nicht krystallisierende, in W. ll. M. $\lambda_{1094-113} = 24,2$. — Saures Selenit; aus dem Carbinol, seleniger S. u. Ä.; gelb; ll. in W. u. A. mit gelber Farbe. — Chlorid, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NCl}$ (I.) enthält 1 Mol. H_2O , das bei 140° im trockenen Luftstrom entweicht; zers. sich bei 225° ; zieht, wasserfrei, aus der Luft 1 Mol. H_2O an; sl. in W., Alkoholen, Chlf., Nitrilen, Anilin, Pyridin und Nitrobenzol. — Bromid, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$; aus der alkoh. Lsg. des Acridols u. HBr u. Ä.; verliert gegen 120° das Krystallwasser und wird ockergelb, zers. sich bei 230° ; die Lsgg. in A., Pyridin, Nitrobenzol, Chlf. und Anilin sind goldgelb bis schwach rot. — Jodid; wl. in Eg., Aceton, Bzl. und W. (ca. 3 g in 1 l W.), leichter l. in Alkoholen, Nitrilen, Chlf., Nitrobenzol, Anilin u. Pyridin; die Lsgg. werden beim Erwärmen dunkler, beim Abkühlen heller. — Sulfite; dunkelgrünes (dimolekulares?), $(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N})_2\text{SO}_3$; entsteht in wss. Lsg. eines Salzes mit Na_2SO_3 -Lsg. oder aus dem Acridol u. SO_2 in Bzl. oder gew. Ä.; oberflächlich fast schwarz erscheinende dicke Tafeln mit olivgrünem Strich (aus A.); 0,3 g l. sich in 1 l W.; leichter l. in Acetonitril, Pyridin u. A., die Pyridinlsg. ist dunkelgrün, die alkoh. Lsg. grünbraun; die wss. Lsgg. oxydieren sich zum Sulfat. — Braunes Salz (trimolekulares?); entsteht aus dem grünen Salz in der Regel auch durch Erhitzen auf etwa 100° ; Nadelchen; die Lsgg. in W., Eg., Acetonitril u. A. sind identisch mit denen des grünen Salzes. — *N-Methylphenylhydroacridinsulfosaure Salze* (III.); entstehen aus wss. Lsgg. der N-Methylphenylacridoniumsalze beim Eintragen in überschüss. neutrale Alkalisulfatlsgg. — $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{NaSO}_3$; farblose Krystalle; $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{KSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$; verliert über P_2O_5 1 Mol., bei 130° das 2. Mol. H_2O ; zers. sich gegen 160° unter Schwärzung.

N-Methylchinoloniumjodid; F. 133° ; wasserfrei orange, krystallisiert aus der farblosen, wss. Lsg. als gelbes Hydrat mit 1 Mol. W.; das Hydrat schm. bei 72° im Krystallwasser zu einer roten Fl., die beim Erstarren orange u. an der Luft durch Wasseranziehung wieder gelb wird; die wss. Lsg. ist farblos, die alkoh. schwach gelb, die sehr verd. Chloroformlsg. goldgelb, bei höherer Temp. rot, bei -60° rein gelb; ll. in Acetonitril, wl. in Eg. und Aceton mit gelber Farbe. — Sulfid, rotgelbes Öl. — *Chinoloniumsulfid*, $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{H}_2\text{SO}_3$, goldgelbe Tafeln (aus A.), die wss. Lsgg. sind farblos, die alkoh. gelb, oxydiert sich rasch zum Sulfat. — *N-Methylisochinoloniumjodid*, ist gelb, schmilzt zu einer roten Flüssigkeit und erstarrt wieder gelb; die Lsgg. in A., Nitrobenzol, Acetonitril und Benzonitril sind schwach gelb. — Chlorid; farblos, wird bei 130° durch trockne Luft von 1 Mol. Krystallwasser befreit; schm. bei etwa 155° zu einer farblosen Fl. — *N-Methylpyridiniumjodid*, ist völlig farblos; färbt sich bei 110° gelb, schm. bei 116° zu einer goldgelben Fl., erstarrt gelb und wird beim Erkalten farblos. Die Lsgg. in W. sind farblos, die in A. und Chlf. gelb. — *o-Phenylendiazosulfidjodmethylat* (IV.); goldgelbe (nicht rote) Nadeln (aus A.), wird über 100° braun, beim Erkalten wieder goldgelb, zers.

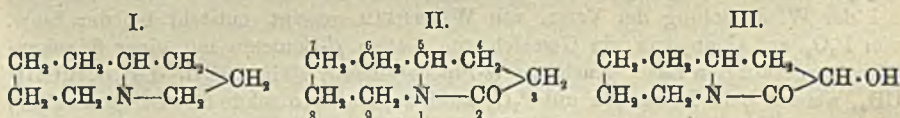
sich bei 163°; wss. Lsgg. sind nahezu farblos, alkoh. gelb, Pyridin- u. Chlf.-Lsgg. hellrot und werden beim Erhitzen dunkler. Schwarzgrüne Modifikation: entsteht aus Chlf. oder alkoh. Lsgg., die einige Stdn. gestanden hatten oder einige Sekunden auf höhere Temp. erhitzt worden waren, durch Ausfällen mit Ä. als gallertartige, amorphe M., oder wenn man die Chloroformlsg. vor dem Fällen mit einer Spur J oder Br impft; F. wie das gelbe Salz bei 163°. — *Phenyliminochinondiazidjodid*, $C_{12}H_{10}N_3J = (C_6H_5N : C_6H_4 : N_2)HJ$; aus dem Sulfat und KJ in wss. Lsg.; reingelb; l. mit gelber Farbe in W., A. und Chlf., wurde nicht in einer dunkel-farbigen Form erhalten.

Doppelsalze der farbigen Jodide. Die Doppelsalze (vgl. nachstehende Tabelle) sind um so tiefer farbiger, je dunkler die Farbe des organischen Jodids ist;

Doppelsalze mit	Cadmium-jodid	Mercurijodid	Silberjodid	Bleijodid	Cuprojodid
N-Methylchinoloniumjodid. . .	farblos	hellgelb	gelb	gelb	rot
Jodmethylat des Phenylendiazosulfids	hellgelb	schwefelgelb	ziegelrot	orange	rotbraun
N-Methylphenylacridoniumjodid.	ockergelb	goldgelb	braun	braun	schwarzbraun.

die Farbe des anorganischen Jodids übt keinen derartigen Einfluß aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 68—85. 23/1. 1909. [11/12.] 1908.) BLOCH.

Karl Löffler und Hans Kaim, *Synthese des inaktiven δ -Coniceins*. Für das δ -Conicein nahm LELLMANN (LIEBIGS Ann. 259. 193; vgl. HOFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 5. 109) die Konstitution entsprechend der Formel I. an. Die Verfasser bestätigen diese Formel durch Synthese der Base. Die von EINHORN und LIEBRECHT (LIEBIGS Ann. 265. 222; C. 91. II. 756) beschriebene Pyridyl- α -acrylsäure, $NC_5H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, gab bei der Reduktion die *Piperidyl- α -propionsäure*, $NC_5H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Diese ging unter Wasserabspaltung in ein inneres Anhydrid, das 2-Piperolidin (II.), über, das sich zu einer bicyclischen Base von der Zus. I., dem *Piperolidon*, reduzieren ließ. Die Base zeigte die größte Ähnlichkeit mit dem δ -Conicein, unterschied sich von diesem aber durch seine Inaktivität. Da sich eine Spaltung der inaktiven Base in ihre aktiven Komponenten infolge Mangels an Material nicht ausführen ließ, wurde das inaktive δ -Conicein aus synthetischem, inaktivem Coniin dargestellt und mit dem obigen Piperolidin identifiziert.



Reduziert man die Pyridyl- α -acrylsäure in sd., absol. A. mittels Na u. dampft die Lsg. nach dem Ansäuern mit HCl ein, so erhält man das *salzsaure Salz des Piperidyl- α -propionsäureesters*, $NC_5H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5, HCl$; Nadeln aus absol. A., F. 122°; ll. in W., weniger l. in A. — $C_{10}H_{10}O_2N, HCl, AuCl_3$. Gelbe Nadeln aus W., F. 127—128°. — $(C_{10}H_{10}O_2N \cdot HCl)_3PtCl_4$. Krystalle, F. 127—130°. — Der aus dem HCl-Salz durch NaOH erhaltene freie Ester ist ein Öl vom Kp.₃₁ 143 bis 144°; D.₄¹⁶ 1,0214. — Erhitzt man die wss. Lsg. des salzsauren Esters mit wenig HCl zum Sieden, so erhält man das *HCl-Salz der Piperidyl- α -propionsäure*, u. aus diesen durch Behandeln der wss. Lsg. mit Ag_2CO_3 die freie S. — *Piperidyl- α -propionsäure*, $C_8H_{15}O_2N + 2H_2O$. Rechtwinklige Tafeln aus W., beginnt bei 70° zu sintern, schm. bei 105°; F. wasserfrei 147—148°; sublimierbar. — $C_8H_{15}O_2N$

HCl. F. 188°; ll. in W., weniger l. in A. — $C_8H_{15}O_3N \cdot HCl, AuCl_3$. Nadeln, F. 151°. — $(C_8H_{15}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Tafeln, F. 197°; ll. in W., wl. in A. — Bei der Dest. der Piperidylpropionsäure unter 12 mm Druck geht bei 126—127° das 2-Piperolidon (II.) über; leichtfl. Öl, Kp. 263—264°; ll. in W. u. A., D.¹⁵, 1,0715. — HCl-Salz. Zerfließliche Krystalle. — $(C_8H_{13}ON \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Sechseckige Tafeln, F. 138°.

Reduziert man die von EINHORN (LIEBIGS Ann. 265. 208) beschriebene α -Pyridylmilchsäure nach dem LADENBURG'schen Verf., dampft die mit HCl neutralisierte Lsg. zur Trockne ein und extrahiert die rückständige Salzmasse mit A., so erhält man einen hygroskopischen, braunen, nicht krystallisierenden Sirup. Beim Digestieren mit Ag_2O nimmt die wss. Lsg. dieses salzsauren Salzes infolge B. der freien α -Piperidylmilchsäure, stark basische Rk. an. Leitet man dann durch die Lsg. der S. Wasserdampf, so wird die Rk. fast neutral und liefert beim Eindampfen das Lactim der S., das 3-Oxy-2-piperolidon (III.); Krystalle aus Aceton, F. 129°; Kp. 304—305°; Kp.₁₈ 183—184°. — $C_8H_{15}O_3N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Nadeln, F. 89—90°. — $(C_8H_{15}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystalle, F. 92—94°.

Bei der Reduktion des 2-Piperolidons mittels Na und sd. A. wird das Piperolidin (I.) erhalten; Kp. 161°, D.¹⁵, 0,904; leicht flüchtig, zeigt Coniceingeruch; seine wss. Lsg. reagiert stark basisch, die k., schwefelsaure Lsg. ist gegen $KMnO_4$ beständig. — HCl-Salz. Hygroskopische Krystalle. — $C_8H_{15}N, HCl, AuCl_3$. Nadeln aus W. F. 192°. — $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Nadeln, F. 213° unter Zers. — Hg-Salz. Krystalle, F. 234—237°. — Pikrat, $C_8H_{16}N \cdot C_8H_8O_7N_6$. Nadeln aus absol. A., F. 226°. — Chloräthylat. Pt-Salz, $(C_8H_{16}N \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Krystalle; F. 229—230°. — Zur Darst. des inaktiven Coniins wird α -Picolylmethylalkin mit konz. HCl auf 175 bis 180° erhitzt, das erhaltene Allylpyridin mit Na und A. reduziert, das so gewonnene Gemisch von inaktivem Coniin und Allylpiperidin mit rauchender HJ u. rotem P im Rohr auf 100° erhitzt und der Röhreninhalt mit Zinkstaub und HCl unter Eiskühlung reduziert. — Schüttelt man das so erhaltene inaktive Coniin mit einer Lsg. von Brom in Natronlauge bei -16°, so erhält man das *N*-Bromconiin, $C_8H_7 \cdot C_5H_9N \cdot Br$, als schweres, gelbes Öl. — Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 140° entsteht aus ihm, unter HBr-Abspaltung, das inaktive δ -Conicein (I.), das sich als identisch mit dem oben beschriebenen Piperolidin erweist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 94—107. 23/1. 1909. [14/12. 1908.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

Karl Löffler und Gotthold Friedrich, *Die Synthese des β -Coniceins (l- α -Allylpiperidins)*. Wie LÖFFLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3326; C. 1905. II. 1497) bei der Wiederholung der Verss. von WERTHEIM gezeigt, entsteht bei der Einw. von P_2O_5 auf Conhydrin ein Gemisch von festem β -Conicein mit einer fl. sekundären ungesättigten Base. Auch aus α -Pipecolylmethylalkin, $NC_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, werden beim Erwärmen mit P_2O_5 zwei ungesättigte sekundäre Basen erhalten, von denen die eine fest ist u. bei 18° schm.; diese ließ sich in die optisch aktiven Komponenten zerlegen, von denen sich die linksdrehende als identisch mit β -Conicein erwies. Auch die zweite, fl. Base konnte in ihre optisch aktiven Formen gespalten werden. Beiden Basen können die Formeln $NC_6H_{10} \cdot CH : CH \cdot CH_3$ und $NC_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ zukommen; von diesen kann die erstere in zwei stereoisomeren Formen, nämlich als cis- u. trans-Form auftreten. Eine endgültige Formulierung der Basen ist bisher nicht zu treffen.

α -Pipecolylmethylalkin (LADENBURG Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2588) Pikrat. Anscheinend rhomboedrische Krystalle aus A. + W., F. 111—112°. — $(C_8H_{17}ON \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Hyazintrote Tafeln; F. 148—149° (wasserfrei). Goldsalz. Nadeln, F. 136—137°. — Beim Erwärmen des α -Pipecolylmethylalkins mit P_2O_5 im Wasserstoffstrom auf 100° entsteht ein Gemisch zweier inaktiver Basen, $C_8H_{15}N$.

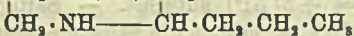
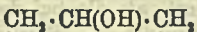
Beide lassen sich durch Überführung in ihre Pikrate trennen, indem aus der h. alkoh. Lsg. der letzteren sich zunächst das Pikrat der festen Base krystallinisch ausscheidet, das der öligen Base in den Mutterlaugen gelöst bleibt. — Das aus dem krystallinischen Pikrat gewonnene u. über das HC-Salz gereinigte α -Allylpiperidin, $C_8H_{15}N$, krystallisiert in Nadeln vom F. 18° ; Kp.₇₆₃ 168,5— 170° ; D.¹⁵₄ 0,8716; besitzt Coniceingeruch; ist sehr flüchtig; entfärbt schwefelsaure $KMnO_4$ -Lsg., liefert mit HNO_3 ein Nitrosamin; läßt sich mit Na + A. nicht reduzieren, lagert HJ an. Das hierbei erhaltene Jodid gibt bei der Reduktion α -Propylpiperidin, mit NaOH die bicyclischen Basen. — $C_8H_{15}N \cdot HCl$. Blättchen aus W., F. 206— 207° ; nl. in Aceton, ll. in W. — *Pikrat*. $C_8H_{15}N \cdot C_6H_5O_7N_3$. Krystalle, F. 113— $114,5^\circ$. — $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Krystalle; F. 107— 108° . — $(C_8H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$. Säulenförmige Krystalle aus W., F. 184° . — Mischt man die Base mit einer wss. Lsg. von d-Weinsäure u. impft die Lsg. mit einem Krystall von l-weinsaurem β -Conicein, so krystallisiert das *Bitartrat des d- α -Allylpiperidins* aus. Die aus dem Salz durch Alkalien gewonnene *d-Base*, krystallisiert in Nadeln vom F. 38,5— 39° ; $[\alpha]_D^{45} = +49,89$. — *d-Bitartrat*. $C_8H_{15}N \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystalle, F. 62— 63° . — $C_8H_{15}N \cdot HCl$. Nadeln aus A. u. Aceton, F. 181— 182° . — $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Nadeln, F. 123— 124° . — $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Nadeln, F. 175— 177° . — Scheidet man aus den Mutterlaugen des obigen d-Bitartrats die Base durch Alkalien ab u. behandelt sie mit einer wss. Lsg. von l-Weinsäure, so erhält man das *l-Bitartrat des l- α -Allylpiperidins*. Die aus dem weinsauren Salz durch NaOH abgeschiedene Base krystallisiert in Nadeln vom F. 39,5— 40° ; Kp. 168— 169° ; D.⁵⁰₄ 0,8520; $[\alpha]_D^{45} = -50,47^\circ$. Die Base ist identisch mit dem β -Conicein aus Conhydrin. — *l-Bitartrat*. $C_8H_{15}N \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystalle aus W., F. 63° . — HCl-Salz. F. 182— 183° . — $AuCl_3$ -Doppelsalz. F. 124— 125° . — $PtCl_4$ -Doppelsalz. F. 175— 177° .

Das *Iso- α -allylpiperidin*, $C_8H_{15}N$, gewinnt man, wenn man das ölige Pikrat, das beim Verdunsten des A. aus den Mutterlaugen des krystallisierten α -Allylpiperidinpikrats (s. o.) erhalten wird, mit H_2SO_4 zerlegt u. die gewonnene Base als das HCl-Salz isoliert. Die aus dem Salz durch NaOH abgeschiedene Base sd. bei $166,5$ — $168,5^\circ$; D.¹⁵₄ 0,8695; erstarrt bei -15° zu Nadeln, die bei 0° zerfließen; entfärbt $KMnO_4$ -Lsg.; gibt mit HNO_3 ein Nitrosamin u. lagert HJ an. — $C_8H_{15}N \cdot HCl$. Nadeln aus A.-Aceton, F. 186— 187° . — $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Nadeln aus W., F. 138— 139° ; ll. in k. A. — Führt man die Base mittels d-Weinsäure in das d-Bitartrat über und zerlegt die beim Konzentrieren der Lsg. sich ausscheidenden Krystalle, so erhält man das *d-Iso- α -allylpiperidin*; $[\alpha]_D^{15} = +24,81^\circ$. — $C_8H_{15}N \cdot C_4H_6O_6$. Krystalle, F. 70— 71° ; krystallwasserhaltig. — HCl-Salz. Nadeln aus A.-Aceton, F. 189— 190° . — Eine vollkommene Trennung der d-Base von der l-Base, sowie die Isolierung der letzteren konnte aus Mangel an Material nicht durchgeführt werden. — Die aus Conhydrin bei der Wasserabspaltung neben dem β -Conicein erhaltene fl. isomere Base gibt ein krystallinisches HCl-Salz von F. 189 bis 190° und zeigt $\alpha_D = -25,5^\circ$, also einen um $4,0^\circ$ höheren Wert, als die bei der Spaltung erhaltene obige d-Komponente ($\alpha_D = +21,51^\circ$) aufweist. — Sättigt man die fl. Base aus Conhydrin bei -16° mit HCl u. erhitzt die salzsaure Lsg. im Rohr auf 100° , so erhält man das Chlorhydrat eines in der Seitenkette substituierten Chlorconiins, das bei der Abspaltung von HCl neben der fl. Base hauptsächlich das β -Conicein liefert. — Das α -Allylpiperidin gibt mit HJ ein Additionsprod. $NC_8H_{10} \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$, das mit Ag-Acetat das J gegen den Essigsäurerest austauscht u. bei der darauffolgenden Verseifung α -Pipicolylmethylalkin gibt. — Die Vf. diskutieren die Konstitution des Conhydrins. — β -Conicein wird bei der Einw. von Na und sd. A. nicht verändert. Führt man diese Base durch Erhitzen mit HJ im Rohr auf 100° in das jodwasserstoffsäure Jodconiin über u. reduziert, ohne das Salz zu isolieren, den Röhreninhalt mit Zinkstaub, so erhält man das

l-Coniin. — HCl-Salz. F. 220—221. — PtCl₂-Doppelsalz. F. 175—176°. — l-Bitartrat. F. 56°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 107—16. 23/1. 1909. [14/12. 1908.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Karl Löffler, *Über die Konstitution des Pseudoconhydrins*. Nach ENGLER und BAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1775; C. 94. II. 241; ENGLER, KRONSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1779; C. 94. II. 241) soll das *Pseudoconhydrin* durch Überführung in das Goldsalz eine Umwandlung in das Conhydrin erfahren. Auch soll aus dem Pseudoconhydrin bei längerem Kochen mit Lg. neben einer β -Modifikation des Pseudoconhydrins von niedrigerem F. das höher schm. Conhydrin entstehen. Nach diesen Erscheinungen könnten die beiden Basen stereoisomere Verb. sein. Der Vf. hat Vers. zur Feststellung der Beziehungen beider Basen gemacht. — Das käufliche Pseudoconhydrin (F. 84—88°) erwies sich als conhydrinhaltig. Die Trennung der beiden Basen, welche sich durch Umkrystallisieren aus Lg., Ä. oder Toluol nicht bewerkstelligen ließ, gelang mit Hilfe der HCl-Salze. Während das salzsaure Salz des Conhydrins an der Luft zerfließt, löst sich das Pseudoconhydrinchlorhydrat nur schwer in absol. A. und ist vollkommen luftbeständig. Aus den ersten alkoh. Mutterlaugen des letzteren HCl-Salzes wird durch KOH reines Conhydrin abgetrennt. — Das aus seinem HCl-Salz durch NaOH gewonnene *Pseudoconhydrin*, C₈H₁₇ON, krystallisiert aus absol. A. in haarfeinen Fäden vom F. 105—106°, aus feuchtem Ä. in Blättchen vom F. ca. 80°, welche jedenfalls die β -Modifikation sind und beim Trocknen über P₂O₅ oder H₂SO₄ in die bei 105—106° schm. Nadeln übergehen. Die Base sd. bei 236—236,5°. — Der Vf. hat mit dem reinen Pseudoconhydrin vergeblich versucht, diese Base nach den Angaben von ENGLER und BAUER in das Conhydrin überzuführen. Das von ihm dargestellte Au-Salz lieferte stets nur die unveränderte Base zurück; ebensowenig trat eine Umwandlung beim Kochen der Base mit Lg. ein. Vermutlich war das von ENGLER und BAUER benutzte Pseudoconhydrin conhydrinhaltig. — C₈H₁₇ON·HCl·AuCl₃. Krystalle, F. 134—135°. — Pt-Salz. Orangefarbene Nadeln, F. 185 bis 186°; sl. in W.

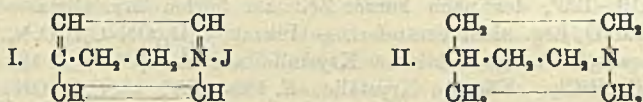
Läge bei dem Conhydrin und Pseudoconhydrin Stereoisomerie vor, so müßten sie sich auch chemisch gleich oder doch sehr ähnlich verhalten. Dies ist aber nicht der Fall. — Pseudoconhydrin gibt bei der Wasserabspaltung (s. u.) eine rechtsdrehende, ungesättigte, sekundäre Base, die weder mit β -Conicein, resp. l- α -Allylpiperidin, noch mit der isomeren fl. Base aus Conhydrin identisch ist, was im Falle der Stereoisomerie zu erwarten wäre. — Während das aus Conhydrin erhaltene Jodconiin mit NaOH das bicyclische ϵ -Conicein liefert, erhält man aus dem dem Pseudoconhydrin entsprechenden Jodconiin nach analogem Verf. keine bicyclischen Basen. Bei der Reduktion mit Zn entsteht aus Pseudojodconiin d-Coniin, während das Jodconiin aus Conhydrin l-Coniin liefert. — Das Pseudoconhydrin ist als ein



Oxyconiin aufzufassen, dessen OH-Gruppe im Kern enthalten ist. Vermutlich kommt ihm nebenstehende Formel zu. — Beim Erhitzen von Pseudoconhydrin mit P₂O₅ im H-Strome auf 110—120° entsteht das *Pseudoconicein*, C₈H₁₅N; Kp. 171—172°; D.¹⁵. 0,8776; [α]_D¹⁸ = +122,6°; l. in W.; entfärbt KMnO₄-Lsg., gibt ein Nitrosamin, zieht aus der Luft CO₂ an, lagert bei der Reduktion mit Na + A. kein H an. — HCl-Salz. Krystalle aus A. + Aceton, F. 205—206°. — (C₈H₁₅N·HCl)₂PtCl₄. Nadeln aus W., F. 153—154°. — Bei der Einw. von HJ auf das Pseudoconicein entsteht ein *HJ-Salz eines Jodconiins*, C₈H₁₅JN·HJ; F. 182°. — Erhitzt man Pseudoconhydrin mit rauchender HJ auf 125°, so erhält man ein von obigem Salz verschiedenes *jodwasser-saures Jodconiin*, C₈H₁₅JN·HJ, F. 216—217°; in W. und A. weniger l. als das

niedriger schm. Salz. — Beide Jodconiine geben bei der Reduktion mit Zinkstaub in eiskalter HJ das *d*-Coniin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 116—24. 23/1. 1909. [14/12. 1908.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Karl Löffler und Fritz Stietzel, *Über γ -Picolyalkin, γ -Pipecolylalkin und Chinuclidin*. Während nach KÖNIGS u. HAPPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2909; C. 1903. II. 889) γ -Picolin leicht 3 Mol. Formaldehyd unter B. eines Trimethyl-derivates anlagert, ist es den Vf. gelungen, durch Kondensation der Base mit 1 Mol. Aldehydsg. unter geeigneten Bedingungen das γ -Picolyalkin, $\text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, zu erhalten. Aus diesem wird mittels HJ durch Ersatz von OH durch J das entsprechende Jodid gewonnen, das in freiem Zustande eine intramolekulare Umwandlung in ein *Pyridoniumjodid* von der Zus. I. erleidet. — Bei der Reduktion gibt das γ -Picolyalkin das γ -Pipecolylalkin, aus welchem durch HJ das entsprechende Jodid gebildet wird. Dieses geht unter Einw. von Alkalien in das bicyclische Chinuclidin (II.) über.

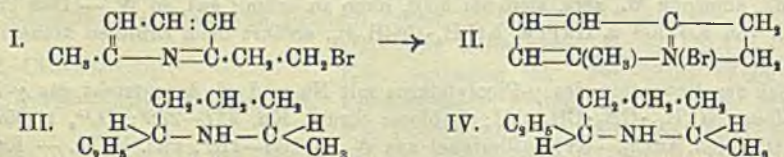


Beim Erhitzen von γ -Picolin mit der auf 1 Mol. berechneten Menge 20%ig. Formaldehyd auf 135—140° erhält man das γ -Picolyalkin, $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}$, das sich mit Hilfe des Pikrates reinigen läßt. Das aus dem Pikrat regenerierte Alkin ist ein farbloser Sirup; Kp.₁₅ 125—126°; D.₁₅ 1,1016. — $(\text{C}_7\text{H}_9\text{ON} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Nadeln aus A.; Tafeln aus W., F. 164° unter Zers., ll. in W., zwl. in A. — $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_4$. Nadeln aus HCl, F. 124—125°, zll. in W. — *Pikrat*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Dunkelgelbe Krystalle, F. 122—123°; ll. in Aceton, zll. in W. und h. A.; wl. in Ä. und Essigester. — Erhitzt man das Alkin mit 70%ig. HJ und rotem P im Rohr und gibt nach dem Erkalten zu der mit W. verd. Lsg. K_2CO_3 , so erhält man die Jodbase, $\text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{J}$, die ein gelbes, durchdringend, riechendes Öl ist und sich beim Erwärmen in die isomere Pyridoniumverb. (I.) umlagert. Fällt man die äth. Lsg. der Jodbase mit Pikrinsäure, so scheidet sich ihr Pikrat (gelbe Spieße aus Bzl., F. 108—110°) aus. Durch Zerlegung dieses Salzes mit HCl u. Erwärmen des erhaltenen HCl-Salzes mit AgCl entsteht das HCl-Salz der Chlorbase, $\text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$. — $(\text{C}_7\text{H}_9\text{NCl} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Hellgelbe Nadeln, F. 147—148°. — Bei schwachem Erwärmen erstarrt die ölige Jodbase zu einer harten, weißen M., dem *Pyridoniumjodid* von der Formel II.; Krystallpulver aus verd. A., F. 216—218° unter Braunfärbung; unl. in Ä., wl. in A., ll. in W. — Das aus dem Jodid durch AgCl gewonnene Chlorid krystallisiert in Spießen. — $(\text{C}_7\text{H}_9\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$. Fleischfarbene, amorphe M., zers. sich bei 300°, ohne zu schm.; swl. in W. — Das Trijodhydrin von KÖNIGS u. HAPPE, $\text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{J})_3$, erfährt beim Erhitzen keine intramolekulare Umlagerung.

Bei der Reduktion des γ -Picolyalkins mit Na und sd. A. entsteht das γ -Pipecolylalkin, $\text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$; farbloser Sirup, Kp. 227—228°; D.₁₅ 1,0059. — $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON}$, HCl, AuCl₃. Krystallbüschel aus W., F. 108—110°, zwl. in W. — Erhitzt man das Pipecolylalkin mit 70%ig. HJ und rotem P im Rohr auf 130—135°, so erhält man das HJ-Salz des entsprechenden *Jodids*, $\text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{J}$, HJ; rosarote Nadeln aus W., F. 158—159°. — Die aus dem Jodid in Freiheit gesetzte Base besitzt einen intensiven Heringsgeruch. — Wird aus dem HJ-Salz durch Soda gewonnene freie Base mit Ä. aufgenommen und die äth. Lsg. 2 Tage lang gekocht, so scheidet sich das HJ-saure, in W. ll. Chinuclidin als unl. Sirup aus. Das aus dem HJ-Salz durch KOH abgeschiedene und über das Pikrat (hellgelbe Nadeln)

gereinigte *Chinuclidin* (II.) ist ein Öl, Kp. 140—141°; D.²⁰ 0,9139; l. in W., A. u. Ä., flüchtig mit Wasserdampf, besitzt einen Geruch nach Sperma und NH₃; wird von verd. KMnO₄ nicht verändert. Es gibt mit C₂H₅J in Ä. ein Jodäthylat (zerfließliches Krystallpulver), das sich durch AgCl in das entsprechende *Chloräthylat* überführen läßt. — *PtCl₄-Salz des Chloräthylats*, (C₉H₁₃NCl), PtCl₄. Nadeln, F. 212°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 124—32. 23/1. 1909. [14/12. 1908] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Karl Löffler und Fritz Thiel, *Über die Kondensation von α,α'-Lutidin mit Formaldehyd und einige Derivate des α-Methyl-α'-äthylolpyridins*. Die Vf. haben nach dem Verf. von KÖNIGS u. HAPPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2907; C. 1903. II. 889) das *α-Methyl-α'-äthylolpyridin*, NC₆H₃(CH₃)·CH₂·CH₂·OH, dargestellt und machen einige Berichtigungen und Ergänzungen zu den Angaben der genannten Autoren. Entgegen der früheren Mitteilung läßt sich das Alkin unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren; man erhält es so als einen ziemlich dünnflüssigen Sirup vom Kp.₁₀ 119—120°, der nach kurzer Zeit zur harten Krystallmasse (F. ca. 55°) erstarrt u. KMnO₄-Lsg. nicht verändert. — Pikrat, C₈H₁₁ON·C₆H₅O₇N₃. Hellgelbe Nadeln aus absol. A., prismatische Krystalle aus Ä. + A., F. 102—102,5°. — (C₈H₁₁ON·HCl)₂PtCl₄. Körnige Krystalle, F. 183—185°. — C₈H₁₁ON, HCl, AuCl₃. Gelbe Nadeln, F. 153—154°. — Bei der Einw. von Formaldehyd auf das α,α'-Lutidin entsteht neben dem Methyläthylolpyridin, ein Kondensationsprod. aus 1 Mol. Base u. 2 Mol. Aldehyd, C₈H₁₃O₂N, das sich nach Entfernung des genannten Alkins aus den Destillationsrückständen durch weitere Fraktionierung unter vermindertem Druck gewinnen läßt. In ihm liegt wahrscheinlich das *α,α'-Diäthylolpyridin*, NC₆H₃(CH₂·CH₂·OH), vor; prismatische Krystalle aus Chlf.-Ä., F. 73—74,5°; Kp.₁₅ 185,5—186,5° (korr.), verändert nicht KMnO₄-Lsg.; gibt bei der Oxydation mit konz. HNO₃ die Dicolinsäure, NC₆H₃(CO₂H)₂. — Beim Erhitzen von Methyläthylolpyridin mit Benzaldehyd u. W. auf 125—130° entsteht die *Verb.* NC₆H₃(CH₂·CH₂·OH)(α)(CH₂·CH(OH)·C₆H₅)(α'); wl., braungefärbtes Öl. — (C₁₅H₁₇O₂N, HCl)₂PtCl₄. Hellbraunes, in W. und A. kaum l. Pulver, beginnt sich bei ca. 200° zu zers. — Erhitzt man das Methyläthylolalkin mit rauchender HBr im Rohr auf 125—130°, so erhält man aus dem Reaktionsprod. durch Abscheidung mittels K₂CO₃ das *α-Methyl-α'-2-bromäthylpyridin* (I.); ziemlich leicht bewegliches Öl von charakteristischem Geruch. — *Pikrat*, C₈H₁₀NBr, C₆H₅O₇N₃. Prismen aus Bzl., F. 111°. — (C₈H₁₀NBr·HCl)₂PtCl₄. Rote, spitzige Krystalle, F. 183—184°. — C₈H₁₀NBr, HCl, AuCl₃. Rotgelbe, haarförmige Büschel aus h. W., F. 159—162° unter Zers. — Die freie Brombase (I.) lagert sich beim Stehen in der Kälte oder schneller bei mäßigem Erwärmen auf dem Wasserbade in das isomere *Pyridoniumbromid* (II.) um; Krystalle aus Aceton, F. 155—156°.



Gibt man zu der aus Methyläthylolpyridin u. HBr erhaltene Reaktionslsg. (s. o.) HCl und Zinkstaub, so erhält man das *α-Methyl-α'-äthylpyridin*, NC₆H₃(CH₂)·C₆H₅; Kp.₇₆₀ 160—161,5° (korr.), D.¹⁵ 0,9229. — *Pikrat*, C₈H₁₁N·C₆H₅O₇N₃. Gelbe Blättchen aus absol. A., F. 127—127,5°. — (C₈H₁₁N·HCl)₂PtCl₄. Krystalle, F. 188—190° unter Zers. — C₈H₁₁N·HCl·AuCl₃. Gelbe Nadeln, F. 127,5—128,5°. — Die Base ist bereits früher von SCHULTZ dargestellt, doch nur in unreinem Zustand erhalten

worden. — Bei der Reduktion der Base mit Na + absol. A. werden zwei diastereomere α -Methyl- α' -äthylpiperidine (III. u. IV.) erhalten, die sich nach dem von MARCUSE u. WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2525; C. 99. II. 776) für das α, α' -Dimethylpiperidin angegebene Verf. auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer salzsauren Salze in Aceton trennen lassen. — Die aus den schwerer l. Chlorhydrat gewonnene Base, α -Methyl- α' -äthylpiperidin, ist eine piperidinartig riechende Fl., Kp.₇₆₅ 151—151,5° (korr.), D.¹⁶ 0,8306. — C₈H₁₇N·HCl. Nadeln, F. 153,5—154°. — (C₈H₁₇N·HCl)₂PtCl₄. Prismatische Krystalle, F. 188—190°; sl. in W. — C₈H₁₇N·HCl·AuCl₃. Gelbe Krystalle, F. ca. 134°. — Pikrat. C₈H₁₇N·C₆H₅O₇N₃. Nadeln, F. ca. 135°. — Die Spaltung der Base in ihre optischen Komponenten wird mit Hilfe der weinsauren Salze bewirkt. Das aus der weniger l. Fraktion (F. 58—59°) abgeschiedene *d*- α -Methyl- α' -äthylpiperidin, C₈H₁₇N, zeigt $[\alpha]_D^{17,5} = +13,97^\circ$. — (C₈H₁₇N·HCl)₂PtCl₄. F. 204—206° unter Zers. — C₈H₁₇N·HCl·AuCl₃ Blättchen, F. 133,5—134,5°. — Das *l*- α -Methyl- α' -äthylpiperidin, das aus den bei der Isolierung der Rechtsbase erhaltenen Mutterlaugen durch Abscheidung der Base und Fällung mit l-Weinsäure gewonnen wird, zeigt $[\alpha]_D^{17} = -14,08^\circ$. — HCl-Salz. Nadeln, F. 287—288°. — Aus den Acetonmutterlaugen des salzsauren Methyläthylpiperidins läßt sich in geringer Menge das *HCl-Salz des Iso- α -methyl- α' -äthylpiperidins* isolieren. Die aus dem Salz gewonnene Base, C₈H₁₇N, ist eine coniinartig riechende Fl.; Kp. 157—157,75°; D. 0,845. — C₈H₁₇N·HCl. Nadeln, F. 171,5—172,5. — (C₈H₁₇N·HCl)₂PtCl₄. Nadeln, F. 196—197°. — Pikrat. Tafeln, F. 101,5—102°. — Die Spaltung dieser Base in ihre optisch-aktiven Komponenten ist bisher nicht gelungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 132—40. 23/1. 1909. [14/12. 1908.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Frank Lee Pyman und William Colebrook Reynolds, *Meteloidin, ein neues Solanaceenalkaloid*. Bei der chemischen Unters. von Datura Meteloides wurde bei einem Gesamtgehalt an Alkaloiden von 0,4% neben *Hyoscin* u. *Atropin* ein neues Alkaloid, *Meteloidin*, in 0,07% Ausbeute isoliert. Die Base hat die Zus. C₁₅H₂₁O₄N und läßt sich durch Hydrolyse in Tiglinsäure u. Teloidin, C₈H₁₅O₃N, spalten. Zur Isolierung des Alkaloids perkoliert man die zerkleinerte Droge mit 95%ig. A., konzentriert den Extrakt zu einer halbfesten M. u. entzieht dieser die Alkaloide durch Verrühren mit 1%ig. wss. HCl; die erhaltene wss. Lsg. versetzt man mit NH₃, schüttelt sie mit Chlf. aus und extrahiert die chloroformische Lsg., fraktioniert mit verd., wss. HBr. Aus dem ersten Auszug krystallisiert nach dem Einengen das Hydrobromid des Alkaloids, das man mit Na₂CO₃ zers. *Meteloidin*, C₁₅H₂₁O₄N = CH₃·CH : C(CH₃)·CO₂·C₈H₁₄O₃N, bildet breite Nadeln aus Bzl., F. 141—142° (korr.), ll. in A., Aceton, Chlf., wl. in W., Ä., Essigester, Bzl. Hydrobromid, C₁₅H₂₁O₄N·HBr + 2H₂O, Nadeln aus W., schm. wasserfrei bei 250° (korr.) unter Färbung, ll. in A., W.; optisch inaktiv. Chlorosurat, C₁₅H₂₁O₄N·HAuCl₄ + 1/2 H₂O, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 149—150°, wl. in W., ll. in A. Pikrat, gelbe, hexagonale Tafeln aus A., F. 177—180°, wl. in W., A.

Nach 1-stdg. Kochen der freien Base aus 12 g Hydrobromid mit 10,2 g kryst. Ba(OH)₂ und 150 ccm W. entfernt man unverändertes Material mittels Chlf., säuert die wss. Lsg. mit 12 ccm 50%ig. H₂SO₄ an, filtriert und äthert aus; der Ä. hinterläßt beim Verdampfen *Tiglinsäure*, C₈H₉O₂, Nadeln aus W., F. 64—64,5° (korr.). — Die wss. Lsg. digeriert man mit BaCO₃, filtriert, neutralisiert das Filtrat mit 1 Tropfen verd. H₂SO₄, dampft ein, zers. das zurückbleibende Salz mit 1 Mol. KOH und entfernt die K-Salze durch absol. A.; *Teloidin*, C₈H₁₅O₃N, bildet Nadeln mit 1H₂O aus wss. Aceton, schm. wasserfrei bei 168—169° (korr.), sl. in W., A., wl. in anderen Fll., ist nicht destillierbar. Hydrochlorid, C₈H₁₅O₃N·HCl, monokline Prismen aus A., schm. nicht bis 300°, ll. in W., wl. in sd., absol. A. Hydrobromid, C₈H₁₅O₃N·

HBr, hexagonale Tafeln u. Nadeln aus A., F. 295° (korr.) unter Zers., ll. in W., wl. in A. Chloraurat, $C_8H_{16}O_8N \cdot HAuCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$, gelbe, hexagonale Tafeln aus W., F. 225° (korr.) unter Zers. (Proceedings Chem. Soc. 24. 234. 28/11.; Journ. Chem. Soc. London 93. 2077—81. Dez. 1908. Dartford, Kent. The Wellcome Chemical Works.)

FRANZ.

E. Vahlen, *Über Mutterkorn*. Die weitere Unters. des vom Vf. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55. 131—63; C. 1906. II. 690. 1696) entdeckten, *Clavin* genannten Bestandteiles des Mutterkorns charakterisiert das *Clavin* als eine salzartige Verb. von *Leucin* mit einer Base $C_8H_{11}O_3N$. Die Trennung der beiden Komponenten erfolgt durch fraktionierte Krystallisation ihrer mit gesättigter h. Cu-Acetatlg. hergestellten Cu-Verbb. Das Leucinkupfer krystallisiert aus der k. Lsg. Die mit H_2S Cu-frei gemachte Mutterlauge wird eingedampft und noch einmal mit Cu-Acetatlg. gekocht. Das Verf. wird so lange wiederholt, bis eine Probe (0,05 g) des erhaltenen Cu-freien Prod., in 0,75 ccm W. gel., mit einigen Tropfen Cu-Acetatlg. (1 : 14) keinen Nd. mehr gibt. Dann wird durch Eindampfen mit HCl das *Hydrochlorat der Clavinbase* erhalten. Aus dessen konz. wss. Lsg. erhält man durch Schütteln und gelindes Erwärmen mit frisch gefälltem Ag_2O die freie *Clavinbase* $C_8H_{11}O_3N$. Sie krystallisiert aus dem mit H_2S Ag-frei gemachten Filtrat beim Eindampfen in sechsseitigen Prismen oder Blättchen. F. 258—260°. Sublimierbar. Die wss. Lsg. reagiert neutral. Fällt nicht mit den gebräuchlichen Fällungsreagenzien (Phosphorwolframsäure + H_2SO_4 , Phosphormolybdänsäure, $PtCl_4$, $AuCl_3$, $HgCl_2$, J + KJ-Lsg., Jodquecksilberjodkalium, Gerbsäure, Pikrinsäure, Pb-Acetat und Bleiessig). Cu-Verb. $(C_8H_{10}O_2N)_2Cu$ entsteht beim Schütteln der wss. Lsg. der Base mit frisch gefälltem $Cu(OH)_2$. Dunkelblaue Krystallblättchen. L. in W., h. A. und Methylalkohol. — Die *Benzoylverb.* entsteht beim Schütteln mit alkal. Benzoylchloridlg. als Gemisch einer Mono- und Dibenzoylverb. Nach diesen Befunden ist die Meinung von BARGER und DALE (Biochemical Journal 2. 240; C. 1907. II. 923), *Clavin* sei ein Gemisch von *Leucin* und *Asparaginsäure*, unrichtig. Vf. bestätigt ferner die spezifische Wrkg. des *Clavins* auf den Uterus, die durch die Feststellungen von BARGER und DALE (l. c.) in Frage gestellt worden war.

Das von F. KRAFT (Arch. der Pharm. 244. 337; C. 1907. I. 284) aus dem äth. Extrakt des Mutterkorns dargestellte *Ergotin* erwies sich an Meerschweinchen in Dosen von 0,07 g unwirksam. *Hydroergotin* ist für Meerschweinchen in Dosen von 0,14 g pro kg tödlich. Das *Hydroergotin* (KRAFT) ist bedeutend weniger giftig als das *Ergotoxin* DALES. Die Identität dieser beiden Stoffe ist deshalb zweifelhaft. Die von KRAFT (l. c.) als Grundlage der *Ergotinsäure* betrachtete *Secaleaminsulfosäure*, $C_{15}H_{27}O_{15} \left\langle \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \end{matrix} \right.$, erwies sich an Esculenta völlig unwirksam und kann nicht als Trägerin der charakteristischen Wrkg. der *Sclerotinsäure* und *Ergotinsäure* bezeichnet werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 42—75. 17/12. 1908. Halle a. S. Pharmakol. Inst.)

GUGGENHEIM.

L. Zoja, *Physikalisch-chemische Untersuchungen der Reaktionen zwischen Eiereiweiß (Ovalbumin) und Essigsäure*. Bei physikochemischen Unterss. über die *Nephrolyse* durch verschiedene Substanzen beobachtete Vf., daß die *Viscosität* der Lsgg. einiger *Niereneiweißstoffe* nach der Behandlung mit Essig zunahm. Unter den anderen *Eiweißstoffen* fand Vf. nur beim *Eiereiweiß* diese Erscheinung wieder. Fügt man zu dialysiertem (bis zur Leitfähigkeit $K_{25} \cdot 10^5 = 18$) und (zur Entfernung des Globulinniederschlags) zentrifugiertem *Eiereiweiß* Essig, so wird das Gemisch konsistenter und gerinnt schließlich zu einer durchsichtigen M., die beim Erwärmen sich vollständig klar auflöst und beim Erkalten wieder gerinnt, beim Schütteln

schwach opalisierend und beweglich wird und beim Umkehren des Glases in größeren Klumpen herausfließt. Vf. bestimmte die Viscosität bei 25° mit dem OSTWALDSchen Viscosimeter, die elektrische Leitfähigkeit nach KOHLRAUSCH bei 25°, $D^{18,5}$ mittels Pyknometer, den Gefrierpunkt nach BECKMANN. Die Viscosität der Eiweißlsgg. nimmt mit der Konzentration an Essigsäure zuerst langsam, dann (von etwa 3,22 g Mol. Essig im Liter) schneller zu bis zu einem Maximum (bei ca. 7,01 g Mol.), sinkt dann bis zu einem Minimum (bei 11,22 g Mol.), um darauf langsam wieder zu steigen. Außerdem steigt die Viscosität, ohne die Lage dieser Maxima und Minima zu verschieben, mit der Zeit (in den ersten 24 Stunden weit stärker als später) an. Die elektrische Leitfähigkeit der Essigsäure-Eiweißgemische verläuft analog der der Essigsäure-Wassergemische und ändert sich nicht mit der Zeit. Gemische, die einige Zeit auf andere Temp. (0°, 16°, 42°) gehalten wurden, zeigten bei 25° höhere Viscosität als die gleichen ständig auf 25° gehaltenen Gemische. Ferner nimmt die Viscosität mit dem Eiweißgehalt (jedoch nicht proportional) zu. Wahrscheinlich findet eine (langsame) Rk. zwischen kolloidem Eiweiß und Essigsäureionen statt; die Ionenrk. tritt erst jenseits des Maximums der elektrischen Leitfähigkeitskurve zwischen 3,22 und 11,22 g Mol. Essigsäure hervor. — *Ameisensäure-Eiereiweißgemische* verhalten sich analog (Maximum bei 9,95, Minimum bei 14,13 g Mol. im l). Die zeitliche Zunahme der Viscosität erfolgt bedeutend rascher als bei den Essiggemischen. — Bei *Propionsäure-Eiereiweißgemischen* erfolgt dagegen die zeitliche Zunahme der Viskosität langsamer als bei den Essigmischungen.

Ferner studierte Vf. den *Einfluß von Salzen (besonders Calciumacetat bzw. -formiat) auf die Reaktion zwischen Eiereiweiß und Essigsäure, bzw. Ameisensäure*. Im allgemeinen wird nur die Deutlichkeit und Geschwindigkeit der Rk., nicht das Gleichgewicht zwischen Ionen und Kolloidteilchen beeinflusst. Der Salzzusatz wirkt also katalytisch. Das Maximum der Viscosität liegt bei der gleichen Konzentration wie ohne Salzzugabe. Bei gleichem Anion (Cl' , $C_2H_3O_2'$) ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei $Ca'' > Na'$; bei gleichem Kation (Na' , Ca'') ist sie bei $C_2H_3O_2' < Cl' < F'$. Acetate ohne Zugabe von Essig beeinflussen die Viscosität der Eiweißlsg. nicht. Essig-Calciumacetat-Eiweißgemische leiten bis 4,01 g Mol. Essigsäure besser als reine Essiglsgg.; bei mehr als 4,01 g Mol. stimmen die elektrischen Leitfähigkeiten bei gleichem Essiggehalt überein. Das Eiweiß absorbiert wahrscheinlich, ebenso wie bei $CaCl_2$, das Kation stärker als das Anion. Die Gelatinierung beeinflusst die Leitfähigkeit und den Gefrierpunkt nicht.

Bei dialysierten *Lösungen roter Ochsenblutkörperchen* fand Vf. die an Eiereiweiß beobachteten Erscheinungen nicht, dagegen bei *Globulinen*. Da Vf. das Eiereiweiß lange dialysierte, kann die Erscheinung bei Eiereiweiß nicht an *Euglobulin*, aber vielleicht an das *Ovalbumin* oder an das *Ovomukoid* Mörner oder an *Pseudoglobulin* gebunden sein.

Schließlich weist Vf. darauf hin, daß das die Gewinnung beschleunigende *Calciumacetat* auch die *innere Reibung von Essigsäure-Eiereiweißlösungen* steigert (cf. LEVITES, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 161; C. 1908. I. 700). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 249—69. Dez. 1908. Parma. Lab. f. klinische Chemie u. Mikroskopie a. d. med. Univ.-Klinik.) GROSCHUFF.

Thomas B. Osborne und S. H. Clapp, *Hydrolyse des Phaseolins*. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 98—108. 2/1. — C. 1908. I. 1187.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

A. Goris und M. Maseré, *Über die Gegenwart von Harnstoff bei einigen höheren Pilzen*. Im Laufe seiner Unterss. über die Chemie der höheren Pilze hatte der eine

der Vf. bereits vor 2 Jahren Harnstoff in *Tricholoma Georgii* Fr. aufgefunden, diesen Befund aber auf tierische Exkremonte zurückgeführt. Die an sorgfältig gesammelten u. möglichst rasch an der Luft getrockneten Pilzen wiederholte Unters. bestätigte indessen die Ggw. von Harnstoff in *Tricholoma Georgii* u. *Psalliota campestris* L. u. zwar enthielten junge Exemplare der letzteren Art 2,75, reife 4,30% Harnstoff, berechnet auf Trockengewicht. Dagegen erwiesen sich *Tricholoma pesondatum* Fr., *Tricholoma album* Sch., *Lepiota procera* Scop., *Lactarius piperatus* Scop., *Collybia maculata* Alb. et Sch., *Coprinus comatus* u. *Psalliota xanthoderma* als harnstofffrei. Ebenso fehlte Harnstoff in den in den Steinbrüchen in der Umgegend von Paris kultivierten Champignons, und zwar sowohl in jungen wie alten Exemplaren, sowie solchen, die vor dem Trocknen sterilisiert worden waren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1488—89. [28/12.* 1908].) DÜSTERBEHN.

J. Lewkowitsch, *Öl aus „Carapa guyanensis“ („Carapa procera“ D. C.)*. Wie früher (The Analyst 33. 184; C. 1908. II. 79) das Öl von *Carapa grandiflora* untersuchte Vf. jetzt selbstgepreßtes Öl aus guten Früchten von *Carapa procera* aus Sierra Leone, welche identisch sind mit dem aus *C. guyanensis*. Die Früchte gaben bei Extraktion mit Ä. 57,26% Öl, welches eine Jodzahl von 75,09 besaß. Bei Pressung mit 150 Atmosphären Druck in der Kälte wurden 24%, bei 150° F. 27% Öl erhalten; letztere beiden Öle gaben folgende Zahlen: D.⁴⁰, 0,9179, bezw. 0,9174, D.¹⁵, 0,9272, bezw. 0,9327, E. 12°, bezw. 14°, F. 15—36°, bezw. 15—48°, VZ. 197,1, bezw. 196,4, Jodzahl 75,67, bezw. 71,25, REICHERT-MEISLSLACHE Zahl 3,53, bezw. 3,14, Unverseifbares 1,51, bezw. 2,04%. Refraktometergrade 54,5. — Die Merkmale der unl. Fettsäuren waren: Fettsäuren + Unverseifbares 95,13 und 92,66%, F. 35,45°, bezw. 36,15°, Neutralisationswert 192,4, bezw. 192,0, mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren 291,5, bezw. 292,1. — Die unl. Fettsäuren bestehen daher aus fl. SS. (in Ä. 1. Pb-Salze bildend) 65,9, bezw. 63,46%, feste SS. (in Ä. unl. Pb-Salze bildend) 34,1, bezw. 36,54%, Jodzahl der fl. Fettsäuren 107,4, bezw. 108, der festen Fettsäuren 16,56, bezw. 17,87. — Öl wie Ölkuchen besaßen intensiv bitteren Geschmack. (The Analyst 34. 10—11. Jan. 1909. [2/12.* 1908].) DITTRICH.

J. Größ, *Capillaranalyse einiger Enzyme*. (Vgl. Ztschr. f. Spiritusindustrie 31. 317; C. 1908. II. 616.) Im Gramineenendosperm läßt sich capillaranalytisch *Cytase* nachweisen. Die stärkelösende u. die hemicelluloselösende Wrkg. des Endosperms kann auf capillaranalytischem Wege nicht getrennt werden. Der Rest der Abhandlung beschäftigt sich mit dem *Nachweis von Oxydasen*. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 620—26. 26/11. [24/10.] 1908.) MEISENHEIMER.

J. Größ, *Hydrogenase oder Reduktase?* Vf. wendet sich gegen die von PALLADIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 81; C. 1908. II. 532) gebrauchte Bezeichnung *Reduktase* für das reduzierende Enzym der Hefe. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 627—30. 26/11. [24/10.] 1908.) MEISENHEIMER.

Amos W. Peters, *Untersuchungen über Enzyme*. I. *Die Adsorption der Diastase und der Katalase durch kolloidales Protein und durch normales Bleiphosphat*. Vf. teilt eine Reihe von Verss. mit über die *Gewinnung von Diastase und Katalase* aus verschiedenen Ausgangsmaterialien, gekeimtem Weizen, autolyzierter Leber und verschiedenen Bakterienkulturen. Die festen Prodd. werden mit W. extrahiert, dem Toluol und Thymol als Antiseptica zugesetzt sind. Den Extraktlsgg. wird das gleiche Volumen Aceton zugesetzt und die Mischung kurze Zeit bei 40° digeriert. Hierbei entsteht ein Nd., der die Hauptmenge der Diastase und Katalase enthält. Tritt keine Fällung ein, so empfiehlt sich die Adsorption durch eine Suspension

von Pepton Witte in 50%ig. Aceton oder durch eine Suspension von basischem Bleiphosphat in W. Weitere Verss. werden in Aussicht gestellt. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 5. 367—80. Dezember [18/9.] 1908. Illinois Univ. Zoolog. Lab.) BRAHM.

J. Dekker, *Pflanzenchemische Notizen*. Teil II und III. (Forts. von Pharmaceutisch Weekblad 45. 1156; C. 1908. II. 1446.) Die Unters. der Rinde von *Cleistanthus collina* BENTHAM ergab die Ggw. eines Saponins, eines Gerbstoffs u. eines krystallinischen, weißen *Phytosterins*, dessen Lsg. in Chlf. beim Schütteln mit H_2SO_4 dieser eine schön rote Färbung mitteilt. — Auch in der Rinde von *Rouchertia Griffithiana* PLANCH. wurde neben dem bereits von SACK aufgefundenen Lupeol ein saponinartiger Körper nachgewiesen. — Die vorläufige Unters. einiger *Gnetum*-arten ergab die Anwesenheit eines Bitterstoffs, eines saponinartigen Stoffs u. eines gelben Farbstoffs, und zwar scheint der saponinartige Stoff in den Früchten, der Bitterstoff in den Blättern aufzutreten. — Endlich wurde in der *Muskatnuß* ein Saponin aufgefunden. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 16—18. 2/1. 29—34. 9/1. Buitenzorg.) HENLE.

Julius Zellner, *Zur Chemie der höheren Pilze*. II. Mitteilung: *Polyporus ignarius* Fr. Der Pilz lebt auf demselben Substrat wie der systematisch nahestehende *Trametes suaveolens* (vgl. Monatshefte f. Chemie 29. 45; C. 1908. I. 1471). Der Wassergehalt der lebenden Pilze beträgt 70—75%. — 1. Mineralbestandteile. Aschengehalt des trocknen Materials 8,67, bezw. 7,85%. Zus. der Asche: 23,82% K_2O , 0,87% Na_2O , 6,67% MgO , 23,93% CaO , 2,85% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, Spur Cl , 19,91% SO_4 , 0,42% S (als Sulfid), 1,78% P_2O_5 , 2,29% SiO_2 , und in HCl unl., 16,27% CO_2 , 0,46% freien C . Fast die ganze Tonerde ist in wasserlöslicher Form vorhanden; Fe läßt sich im wss. Extrakt des Pilzpulvers nicht mit Sicherheit nachweisen. $CaSO_4$ findet sich reichlich, wahrscheinlich präformiert im Pilz; die nicht an Ca gebundene H_2SO_4 des Wasserextrakts liegt in Verb. mit K vor. — Die Menge der in indifferenten Lösungsmitteln l. organischen Stoffe ist gering. — 2. Petrolätherauszug, beträgt 1,08%. Gelb bis braun, erstarrt beim Erkalten unter Abscheidung eines Gemisches von *Ergosterinen*; feine Nadeln (aus sd. PAe., Ä. oder Chlf.), Schmelzlinie 144—149°; wl. in k., leichter in b. PAe., ll. in Ä. und Chlf.; aus A. sechsheitige Blättchen. Gibt die Rkk. von HESSE-SALKOWSKI und LIEBERMANN-BURCHARD. Säurezahl des Rohfettes 87,8. Die freien Fettsäuren sind nur zum geringen Teil fest.

3. Ätherextrakt, enthält 0,92%. Intensiv rotgelb, besteht aus einem in W. unl., in CH_3OH und A. mit schwach s. Rk. l., gelbroten, halbfesten Harz, dessen alkoh. Lsg. mit Metallsalzen lebhaft gefärbte Ndd. gibt, und einem in W. mit s. Rk. l. Anteil; letzterer enthält wahrscheinlich Fumarsäure, die aber nicht isoliert werden konnte. — 4. Alkoholextrakt, 1,40%. Dickliche, gelbbraune M., enthält einen eisenbläuenden Gerbstoff; durch Extraktion mit W. läßt sich *Mannit*, sowie aus dessen Mutterlaugen reichlich *Glucose* isolieren; Mykose konnte nicht aufgefunden werden. Der in W. unl. Anteil ist ein Phlobaphen; lehmfarbiges Pulver (aus A.-W.), l. in Eg.; rotbraun, l. in NH_3 und Laugen, daraus durch SS. fällbar. — 5. In W. l. Stoffe. 7,76%: Gummiartige Kohlenhydrate, Gips, sehr wenig Eiweißkörper. — An *Fermenten* wurden nachgewiesen ein fettspaltendes, ein kräftig wirkendes, in W. ll. diastatisches, ein glucosidspaltendes und ein celluloselösendes Ferment. Die Prodd. der diastatischen Spaltung von Stärke sind größtenteils dextrinartiger Natur; verd. (nicht ganz 1%ig.) HCl lähmt die Wrkg. des Ferments. Merkwürdige Spaltung von Rohzucker erfolgt nicht. — 6. In Laugen l. Stoffe. 2%ig. Lauge l. ca. 50%. Bei k. Extraktion entsteht ein dunkel lehm-

farbenes Prod., fast unl. in W., zll. in A. Kompliziertes Gemisch. — 7. Die Zellgewebesubstanz ist dem Kork ähnlich, wird aber viel leichter als dieser durch Laugen und verd. HNO_3 angegriffen. Die Ggw. von Pentosanen geht aus der B. von Furol bei der Dest. mit HCl hervor. — 8. Flüchtige Bestandteile: Bei der Dest. mit verd. Alkali entstehen weiße Flocken von *Amanitol*; Aminbasen, wahrscheinlich Trimethylamin, sind nur in sehr geringer Menge vorhanden.

In der Zus. der Asche, dem wichtigen Vorhandensein von Gips, dem Vorkommen ähnlicher, zum Teil vielleicht identischer Ergosterinkörper, Fettsubstanzen und Harze, dem spärlichen Vorkommen organischer SS., löslicher Eiweißstoffe und flüchtiger Substanzen, dem reichlichen Vorkommen gummiartiger Kohlenhydrate u. besonders der Ggw. mehrerer Fermente von ungefähr gleicher Wirksamkeit ähnelt der Pilz dem *Trametes*. Als Unterschiede kommen in Betracht die verschiedene Beschaffenheit des Zellstoffs, das Vorkommen von Mykose einerseits, von Mannit und Gerbstoff andererseits. (Monatshefte f. Chemie 29. 1171—87. 12/12. [15/10.*] HÖHN.)

Julia T. Emerson und William H. Walker, *Mitteilungen über die chemische Zusammensetzung und die Giftigkeit der Ibervillea Sonorae*. Vff. teilen die Resultate ihrer Unterss. mit über die Zus. einer in Mexiko, Neumexiko, Texas und Californien vorkommenden Cucurbitacee, der *Ibervillea Sonorae*. Es wurden ein Globulin und ein Albumin aufgefunden. Die Kohlenhydrate bestehen hauptsächlich aus Cellulose, geringen Mengen eines reduzierenden Zuckers und aus Stärke. Fett, Cholesterin und Lecithin wurden aufgefunden. Auf Grund der toxikologischen Unterss. kommen Vff. zu der Überzeugung, daß die Giftwrkg. und die drastischen Wrkkg. der *Ibervillea Sonorae* stark überschätzt wurden. Diese Feststellungen stimmen mit dem Fehlen einer alkaloidartigen Substanz überein. Die drastische Wrkg. wird anscheinend durch einen Gehalt an Mg-Salzen bedingt. (Journ. of Biol. Chem. 5. 339—50. Dezember [2/9.] 1908. New-York Botanic. Garden Lab. und Lab. of Biolog. Chem. of Columbia Univ. at the College of Physicians and Surgeons New-York.) BRAHM.

G. André, *Über die Anfänge der Entwicklung der perennierenden Pflanze, verglichen mit denjenigen der einjährigen Pflanze*. Die Entw. einer perennierenden Pflanze in dem ersten Jahre ihrer Vegetation zeigt einige bemerkenswerte Eigentümlichkeiten, sowohl hinsichtlich des Verhältnisses zwischen dem Gewicht der verschiedenen Organe im Vergleich zu den Organen einer einjährigen Pflanze, als auch in bezug auf die Verteilung der mineralischen Bestandteile in den Organen. Ausgeführt wurden die Unterss. am Nußbaum und Roßkastanienbaum. Es ergab sich, daß eine perennierende Pflanze sich im ersten u. zweiten Jahre ihrer Vegetation wie eine einjährige Pflanze verhält, welche den Beginn der Blüte nicht erreicht hat. Das absolute Gewicht der Wurzel ist jedoch bei der perennierenden Pflanze ein viel beträchtlicheres. Ferner sind die mineralischen Reserven sehr groß, vor allem in der Wurzel; dies rührt daher, daß diese Reserven im gegenwärtigen Stadium nicht gebraucht werden. Unter den Mineralstoffen wandert die Phosphorsäure in den späteren Vegetationsperioden am reichlichsten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1485—87. [28/12.* 1908].) DÜSTERBEHN.

A. J. Nabokich, *Temporäre Anaerobiose höherer Pflanzen*. Nach einer einleitenden kritischen Übersicht der Literatur über Wachstumsprozesse in sauerstofffreiem Medium, wobei besonders die Arbeiten von BORODIN, PFEFFER, WORTMANN, DETMER, MÖLLER, WIELER, PALLADIN, PRINGSHEIM, CLARK, CORRENS, CHUDJAKOW, DEMOOR, SAMASSA, IWANOWSKY, GODLEWSKY, JODIN, KÜHNE, CELAKOWSKY, RITTER, MAZÉ, POLZENIUSZ, POLOWZOW und DUDE eingehend berücksichtigt werden,

teilt Vf. eigene Beobachtungen über den Nachweis des anaeroben Wachstums bei höheren Pflanzen mit. Die Verss. wurden als Sterikulturen der Samen im Strome des Nährsubstrats und als Kulturen im Vakuum ausgeführt. Bei der physiologischen Unters. der Prozesse des anaeroben Wachstums untersuchte Vf. eingehend die Periodizität des Wachstums, den Verlauf der Wachstumsprozesse in verschiedenen Momenten des anaeroben Lebens der Pflanze, die Abhängigkeit des anaeroben Wachstums von der Temp. und die Rolle des Zuckers im anaeroben Wachstum. Ebenso die Rolle des A. für das anaerobe Wachstum und die Arbeitsleistung des aeroben und anaeroben Stoffwechsels in den Wachstumsprozessen. Auch über Kernteilung im sauerstofffreien Medium finden sich bemerkenswerte Angaben.

Auf Grund seiner *Unterss. über die Erscheinungen des anaeroben Wachstums* neigt Vf. zu der Annahme des Vorhandenseins zweier miteinander nicht übereinstimmender Kategorien von physiologischen Kennzeichen dieses Prozesses hin. Es gelang der Nachweis, daß das anaerobe Wachstum in gewisser Beziehung mit dem Prozesse des normalen aeroben Wachstums völlig identisch ist. Die Entw. der Pflanzen verläuft im sauerstofffreien Medium streng nach den Gesetzen der großen Periode, auch behalten die Pflanzen die Fähigkeit, unter dem Einflusse äußerer Reize (Geotropismus) sich in gewöhnlicher Weise zu krümmen. Ferner hat das Wachstum der Gewebe ebenso wie an der Luft auch bei Abwesenheit des O die Neubildung von Zellen durch die normale Karyokinese zur Folge. Vf. schließt aus seinen Verss., deren Einzelheiten im Original einzusehen sind, daß bei den höheren Pflanzen in sauerstofffreiem Medium eine völlig normale Äußerung ihrer Wachstumsfähigkeit zu beobachten ist, wenigstens in einer gewissen Periode des anaeroben Lebens, solange die ungünstigen Bedingungen des Stoffwechsels bestimmte Abnormitäten im Verlaufe der Erscheinung nicht hervorgerufen haben. Die Annahme einer Ursprünglichkeit des anaeroben Wachstums und der Eigentümlichkeit seiner physiologischen Merkmale entbehrt jedes festen Anhaltes. Als einziges charakteristisches Kennzeichen des Prozesses läßt sich seine Abhängigkeit von einer besonderen Kombination der Energiequellen betrachten, welches jedoch kaum geeignet ist, dem anaeroben Wachstum das Gepräge einer selbständigen physiologischen Erscheinung zu verleihen. (Landw. Jahrb. 38. 51—194. 28/12. 1908. Odessa. Neurussische Univ.)

BRÄHM.

E. Aschenheim, *Über Schwankungen der Leukocytenzahl nach Traumen und Injektionen*. Injektion von Kochsalzlg., von arteigenem wie artfremdem Serum, wie auch Venenstich führen zu Veränderungen der Leukocytenzahl im kreisenden Blute. (Ztschr. f. Biologie 51. 385—403. 24/12. 1908. München. K. Universitätskinderklinik.)

RONA.

O. Weidanz, *Über die Konservierung präcipitirender Sera*. Die präcipitirenden Sera verhalten sich konservierenden Zusätzen gegenüber etwas anders als die agglutinierenden. Hier bewirkt der Zusatz von Carbolsäure in der Regel keine nennenswerte Abschwächung der Sera selbst nach jahrelanger Einw., wohl aber wird die Wirksamkeit der präcipitirenden Sera dadurch ungünstig beeinflußt. Besonders ist vor dem Zusatz von Formalin zu warnen, weniger schädlich war der Zusatz von 0,5% Carbolsäure und Chlf. Am besten ist es jedoch, das nach UHLENHUTH und WEIDANZ (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 46. 567; C. 1908. I. 1754) steril abfiltrierte und abgefüllte Serum im fl. Zustande vor Licht und Wärme geschützt aufzubewahren; die Sera halten sich jahrelang. Die Tötung der Kaninchen, die ein hochwertiges Antiserum liefern, ist zweckmäßig erst dann vorzunehmen, wenn kein frisches Antigen mehr nachweisbar ist. Nach dem Auftreten von Eiweißausfällungen, die vielleicht auf „Autopräcipitation“ zurückgeführt werden müssen,

ist eine abermalige Titerbest. mit dem Serum vorzunehmen. (Arbb. Kais.-Gesundh.-Amt 29. 394—402. Berlin.) PROSKAUER.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. 10. Mitteilung. (Vgl. Biochem. Ztschr. 12. 203; C 1908. II. 959.) Paul Boehm, *Über den feineren Bau der Leberzellen bei verschiedenen Ernährungszuständen; zugleich ein Beitrag zur Physiologie der Leber*. Der Zustand des Hungerns, wie auch die Fütterung mit Fett, Eiweiß, Albumosen, Aminosäuren (Alanin, Asparaginsäure) hat einen Einfluß auf die Größenverhältnisse der Leberzellen. Die kleinsten Leberzellen finden sich im Hungerzustande, die größten nach Fütterung mit Albumosen. Sowohl dem Hungerzustande, als der Fütterung mit den verschiedenen Nahrungsstoffen entsprechen verschiedene charakteristische mkr. Bilder der Leberzellen (cf. Original). Im Gegensatz zur chemischen Methodik ergibt die histo-physiologische schärfere positive Anhaltspunkte für Verschiedenheiten bei der Aufnahme von Eiweiß einerseits und Eiweißabbauprod. andererseits. Die Befunde beweisen, daß die Leberzellen an der Resorption und Assimilation beteiligt sind. (Ztschr. f. Biologie 51. 409—34. 24/12. 1908. Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

C. L. Alsberg und E. D. Clark, *Der Blutkuchen von Limulus Polyphemus*. Vf. teilen ihre Resultate der chemischen Unters. des unl. Teiles des Blutkuchens vom Hummer, des *Zellfibrins* mit. Zur Darst. wurde der Blutkuchen mit 5% ig. NaCl-Lsg. zerrieben, abgepreßt und mit destilliertem W. gut ausgewaschen. Durch Behandeln mit 2% ig. NaOH-Lsg. wurde das Prod. gelöst und das Fibrin durch Essigsäure gefällt. Durch Essigsäure wurde nicht das gesamte Protein gefällt, HCl bewirkte in dem Filtrat neue Ndd. Das so gewonnene Zellfibrin reduzierte nach der Säurehydrolyse stark FEHLINGSche Lsg. u. gab die MOLISCH-UDRANSKISCHE und die ORCINREAKTION. Der Schwefelgehalt betrug 0,62%. Vf. hielten den Körper für ein *Mukoid*. Durch öfteres Lösen in Alkalilauge und Fällen mit Essigsäure verschwand die Reduktionsfähigkeit gegen FEHLINGSche Lsg. nach der Hydrolyse, und die Reaktionsfähigkeit nach MOLISCH-UDRANSKI u. gegen Orcin. Die Zus. der aschefreien Substanz war C 50,15%, H 7,1%, N 15,60%, S 0,57%.

Das reine Zellfibrin ist nur in kaustischen Alkalien l., wird durch SS. gefällt. Die Biuretprobe ist positiv, die MILLONSche Probe ist negativ, ebenso die Molisch- und Orcinprobe. Durch Kochen mit basischem Bleiacetat entsteht nur eine ganz geringe dunkle Färbung. Das Zellfibrin ist vom Fibrin in seiner Zus. und seinem Verhalten verschieden. Vf. nehmen an, daß das Zellfibrin mit den Glutin- oder Elastinkörpern verwandt ist. Ein Unterschied besteht nur in dem höheren O-Gehalt (26%). Am nächsten steht das Zellfibrin dem Glutolin, das im Pferdeblutserum aufgefunden wurde. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 5. 323—29. Dez. [22.8.] 1908. U.-S. Bureau of FISHERIES Lab. at Woods Hole and Depart. of Biolog. Chem. of the HOWARD Medic. School.) BRAHM.

Fumihiko Urano, *Nachtrag zu: „Neue Versuche über die Salze des Muskels.“* (Vgl. Ztschr. f. Biologie 50. 212; C 1907. II. 1179.) Der vom Vf. früher beobachtete Salzverlust der Muskeln läßt sich durch möglichst sorgfältige Behandlung der Muskeln zurückdrängen, wenn auch ein vollständiges Ausbleiben jeglicher Salzabgabe von seiten der Muskelfasern nicht erreicht worden war. Die Möglichkeit einer Schädigung der osmotischen Eigenschaften durch die Zuckerslg. ist daher noch nicht ganz ausgeschlossen. Es ist daher auch die Frage, ob die *Muskelfasern Na-frei* seien, noch nicht mit absoluter Sicherheit zu entscheiden. (Ztschr. f. Biologie 51. 483—90. 24/12. 1908. Würzburg. Physiolog. Inst.) RONA.

A. Jappelli, *Untersuchungen über die Speichelabsonderung. IV. Einfluß einiger Nichtelektrolyten auf die physiko-chemischen Eigenschaften des Blutes und des Speichels und auf die Speichelsekretion.* (Vgl. Ztschr. f. Biologie 51. 42. 127; C. 1908. II. 87. 529.) Die Ergebnisse der Unters. sind die folgenden. Stark hypertonische Lsgg. von aktiven Stoffen (Saccharose, Lactose, Glucose, Harnstoff) erhöhen, in die Gefäße injiziert, nicht nur den osmotischen Druck des Blutes, sondern bewirken auch nach kurzer Zeit, daß die Konzentration an Elektrolyten gesteigert wird, durch die sie zum Teil ersetzt werden. Dagegen verursachen Elektrolyte, in die Gefäße injiziert, daß Nichtelektrolyte langsam ins Blut übergehen. Der Organismus scheint jedoch die Tendenz zu haben, nicht nur den gesamten osmotischen Druck des Blutes, sondern auch das Verhältnis zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten konstant zu erhalten. — Die physiko-chemischen Eigenschaften des tympanischen Unterkieferspeichels scheinen von der gesamten osmotischen Konzentration des Blutes unabhängig zu sein, stehen aber offenbar in Beziehung zur partiellen Konzentration solcher Elektrolyten und Nichtelektrolyten, für welche die Drüsenzellen permeabel sind. — Nichtelektrolyte, für welche die Absonderungszellen nicht permeabel (Glucose) oder wenig permeabel sind (Saccharose, Lactose), ändern die Speichelabsonderung entweder gar nicht, oder sie wirken auf letztere nur indirekt ein. Die im Blute im Überschuß vorhandenen Na-Ionen üben eine hemmende Wrkg. aus auf die sekretorische Tätigkeit der Speichelzellen. (Ztschr. f. Biologie 51. 435—59. 24/12. 1908. Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

Charles Hugh Neilson und M. H. Scheele, *Der Einfluß der Nahrung auf die maltosespaltende Fähigkeit des Speichels.* Vf. teilen eine Reihe Verss. mit, die an Studenten angestellt wurden, einmal bei reiner Kohlenhydratnahrung und dann bei einer starken eiweißhaltigen Nahrung. Die Veränderungen des Ptyaliergehaltes wurden durch Einw. auf eine Stärkelsg. und Best. der entstandenen Maltose festgestellt. Es gelang nachzuweisen, daß eine Änderung der Nahrung eine Änderung der maltosespaltenden Kraft des Speichels im Gefolge hat, die parallel mit der Änderung der amyolytischen Kraft des Speichels bei derselben Nahrung verläuft. Bei kohlenhydratreicher Kost wächst das maltosespaltende und amyolytische Vermögen des Speichels, bei eiweißreicher Nahrung fällt diese Kraft. Anhaltspunkte, ob das Ptyalin eine amyolytische und maltosespaltende Kraft besitzt, wodurch bei Kohlenhydratkost eine Vermehrung der Menge oder der Wrkg. des Ptyalins erklärt würde, konnten nicht gefunden werden. (Journ. of Biol. Chem. 5. 331—37. Dez. [31/7.] 1908. St. Louis Univ. Physiol. Departm.)

BRAHM.

Alonzo Englebert Taylor, *Chemische Studien über Cytolyse.* Vf. teilt einige Verss. mit über das Wesen der Cytolyse mit Hilfe der *Spermatolyse* zwecks Auf-
findung des *spermatolytisch wirksamen Antikörpers*. Lebende Spermatozoen des Lachses (*Incorhynchus Quinnot*) wurden Kaninchen injiziert, wodurch das Kaninchenblut die Eigenschaft erhielt, gegen die Spermatozoiden cytolytisch wirksam zu sein. Der Vorgang ließ sich unter dem Mikroskop verfolgen. Zuerst erfolgte eine Anschwellung der Spermatozoiden, dann zerriß die Zellenmembran, und im Protoplasma trat Detritus auf. Zur Entscheidung der Frage, ob die Cytolyse durch Zerstörung eines lipoidartigen Komplexes in der Zellenmembran oder im Protoplasma bedingt wird, zerlegte Vf. große Mengen Lachssperma in Protamin, Nucleinsäure, Ä. l. Lipoide, und in Ä. l. Lipoide nach Behandlung des Ätherrückstandes mit Trypsin und behandelte Kaninchen mit diesen Prodd. Protamin wirkte toxisch, Nucleinsäure bedingte Leukocytose, die Lipoide zeigten keinerlei toxische Wrkgg. Frisches Lachssperma dagegen wirkte auf Kaninchen toxisch. Die erhaltenen Sera zeigten mit Ausnahme des nach Lachsspermainjektion erhaltenen, ein negatives

Verhalten. Die Aktivität war sehr gering, schon eine Verdünnung 1:10 hob die Cytolyse auf. Vf. glaubt zu der Annahme berechtigt, daß nicht eine chemisch definierbare Substanz die Antikörperbildung bewirkt, sondern eine biologische Fraktion. Wahrscheinlich wird die B. durch das Zusammenwirken verschiedener Stoffe bewirkt. (Journ. of Biol. Ch. 5. 311—14. Dez. [10/10.] 1908. California. Univ. Hearst Lab. of Pathology.)

БРАМ.

Yves Delage, *Über die Wirkungsweise der Elektrizität bei der elektrischen Parthenogenese*. Vf. hat die elektrischen Verhältnisse, die bei der von ihm gefundenen elektrischen Parthenogenese (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 553; C. 1908. II. 1450) bestehen, von physikalischer Seite untersuchen lassen u. neigt nun der Ansicht zu, daß durch die am negativen Pol auftretenden Alkalien u. durch die am positiven Pol auftretenden SS. durch Elektrolyse des Meerwassers die Entw. angeregt wird. Danach wäre die elektrische Parthenogenese auf chemische Wrkkg., Alkali u. S., zurückzuführen. Vf. erörtert die Gründe für und gegen diese Annahme u. hält weitere Verss. zur Entscheidung für notwendig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1372—78. [21/12.* 1908].)

ЛÖВ.

Paul J. Hanzlik und P. B. Hawk, *Die Harnstoffausscheidung beim Menschen*. Über die *Ausscheidung der Harnsäure* beim gesunden Menschen bei gewöhnlicher, normaler Kost teilen Vff. eine Reihe von Verss. mit. Die Harnsäurebestimmungen wurden nach der Methode FOLIN-SHAFFER ausgeführt. Die tägliche Ausscheidung bei 10 Männern im Alter von 19—29 Jahren betrug im Mittel bei normaler gemischter Kost 0,597 g. Der tägliche Proteinverbrauch betrug 91,2 g oder 1,33 g pro kg Körpergewicht. (Journ. of Biol. Chem. 5. 355—65. Dez. [26/10.] 1908. Illinois Univers. Departm. of Animal Husbandry. Physiolog. Chem. Lab.)

БРАМ.

B. Engeland, *Über den Nachweis organischer Basen im Harn*. 1. Fällung des Harns mit kaltgesättigter Quecksilberchlorid- und Natriumacetatlösung. 24 l normaler menschlicher Harn wurden mit einer kaltgesättigten Lsg. von Quecksilberchlorid u. von Natriumacetat versetzt, bis auf unmittelbaren Zusatz dieser noch Nd. entstand; der Nd. wurde nach mehrtägigem Stehen abgesaugt, in h., verd. HCl gebracht, damit längere Zeit digeriert, filtriert, das von Hg befreite Filtrat auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krytallisation eingeengt, mit Methylalkohol, dann mit A. aufgenommen, das alkoh. Filtrat bis zum Sirup eingeengt, mit absol. A. aufgenommen und mit alkoh. Platinchloridlsg. ausgefällt. Das von Platin befreite Filtrat der Platinfällung wurde zum Sirup eingeengt und mit 30%ig. Goldchloridlsg. versetzt; es krystallisierte das *Goldsalz des asymmetrischen Dimethylguanidins* aus. Beim langsamen Auskrystallisieren große, gelbe Tafeln, beim schnellen glänzende Blättchen. Schmilzt bei 144°, zers. sich bei 150°. — Auch im Hundeharn scheint das Dimethylguanidin als normaler Bestandteil aufzutreten; aus 2 l konnten 0,15 g Au-Verb. isoliert werden. — 2. Fällung des Harns nach vorheriger Konzentration und Reinigung mit Tannin. 28 l Harn wurden auf $\frac{1}{3}$ des Volumens auf freiem Feuer eingedampft, dann bei ganz schwach saurer Rk. mit 20%ig. Tanninlsg. ausgefällt. Das Dekantat von der Tanninfällung wird vom Tannin befreit und die Fl. mit h., gesättigter Quecksilberchlorid- u. Natriumacetatlsg. ausgefällt. Nach einigem Stehen wird abgesaugt, der Nd. mit h., verd. HCl digeriert, vom Unlöslichen abgesaugt, das Filtrat vom Hg befreit, auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen, filtriert, eingedampft, der Rückstand mit h. W. aufgenommen, mit Tierkohle geklärt, zum Sirup eingeengt, mit absol. A. wiederholt aufgenommen, bis eine in k., absol. A.

ll. M. resultierte. Dann wurde die konz., wss. Lsg. mit 30%ig. Goldchloridslg. versetzt, wobei *Methylguanidinaurat* (F. 198^o) ausfiel. Ausbeute ca. 2,1 g. Die Methode scheint die einfachste zu sein, um aus relativ geringen Mengen Harn das Methylguanidin zu isolieren. Sowohl Methyl-, als Dimethylguanidin sind präformiert im Harn vorhanden.

3. Unmittelbare Fällung des Harns mit heißgesättigter Quecksilberchlorid- und Natriumacetatlg. Etwa 40 l menschlicher Harn wurden unmittelbar abwechselnd mit heißgesättigter Quecksilberchlorid- u. Natriumacetatlg. so lange versetzt, bis eine filtrierte Probe der Fl. mit einem Überschuß der k. gesättigten Fällungsmittel auch bei Stehen keine Fällung mehr gab. Es wurde abgesaugt, die Fällung mit h. verd. HCl digeriert, abgesaugt, das Filtrat vom Hg befreit, eingengt, der Rückstand mit Methylalkohol, dann mit h. W., schließlich mit absol. A. aufgenommen. Das Filtrat vom Kreatininchlorid wurde abgedampft, mit absol. A. wiederholt, bis alles auch in k., absol. A. ll. wurde, aufgenommen, und mit alkoh. Platinchloridslg. ausgefällt, der Nd. in h. W. gel., das von Pt befreite und zum Sirup eingengte Filtrat mit 30%iger Goldchloridslg. versetzt. Die Zus. aus konz., h. HCl umkrystallisierten Goldsalzes stimmt gut zu dem Aurat des *Vitiatins* ($C_5H_{14}N_8 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$). Aus der Mutterlauge dieses Goldsalzes krystallisierte eine weitere Goldverb. aus in rotgelben Oktaedern; diese sind in W., verd. HCl ll., hygroscopisch, bei 100° Schwärzung, dann Zers. unter Aufblähen. Ausbeute 0,5 g. Zus. $C_{15}H_{38}N_6O_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Die verdoppelte Formel hat Ähnlichkeit mit der Zus. der Protamine. Es handelt sich um einen dem Eiweiß nahe stehenden Körper; er zeigt in der Wärme starke Biuretrk. Gibt die Histidinrk. MILLONsche Rk. negativ. Aus dem Filtrat der Platinfällung ließ sich auch freies *Histidin* isolieren. Zunächst wurde daraus das Goldsalz des Methylguanidins dargestellt, die von Au befreite Mutterlauge zum Sirup eingengt, mit h. absol. A. aufgenommen und in der Wärme mit h. gesättigter, alkoh. Cadmiumchloridslg. ausgefällt. Die Fällung in h. W. gel., von Cadmium befreit und zum Sirup eingengt, gab auf Zusatz von alkoh. Natriumacetatlg. eine weitere reichliche Fällung, die wie die erstere behandelt wurde. Aus den Chloriden beider Fällungen ließ sich *Histidin* isolieren. — In einem anderen Falle konnte Vf. bei der Verarbeitung einer kleinen Quantität Harn kein Histidin, sondern eine verwandte Verb. (cf. Original) finden. Das Pikrolonat dieses Körpers hatte eine hellere Farbe und krystallisierte in viel kürzeren Nadelchen als das Histidinpikrolonat, zers. ohne schm. 244°. Es handelt sich hier jedenfalls um das nächst niedere Homologe des Histidins, also um eine Aminoimidazolessigsäure. Zus. des Pikrolonats $C_6H_7N_5O_3 \cdot C_{10}H_8N_4O_6$. Aus dem Pikrolonat dargestelltes Chlorid gab mit einer alkal. Lsg. von Diazobenzolsulfosäure eine dunkelrote Verfärbung; mit Natronlauge und Kupfersulfat erwärmt, färbt es sich rot. — Aus der Mutterlauge des Pikrolonats krystallisierte beim Einengen ein weiteres Salz in geringer Menge aus. F. 230°, Zus. 49,6% C, 3,0% H.

Mit dem Nachweis von Imidazolderivaten ist die eine zweifellos die bedeutendste Komponente der Diazork. des normalen Harns aufgefunden (vgl. ENGELAND, Münch. med. Wchschr. 55. 1643; C. 1908. II. 1273); die zweite sind die aromatischen Oxyssäuren. Durch Quecksilberchloridnatriumacetatfällung lassen sich nicht alle Imidazolderivate niederschlagen, wohl aber scheinbar mit Phosphorwolframsäure. — Die Pflanzenfresser scheiden anscheinend sehr viel mehr Imidazolderivate aus als die Fleischfresser. Das Auftreten von merklichen Mengen von Histidin u. anderen Imidazolderivaten im Harn ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Imidazol als cyclische Verb. bis zu einem gewissen Grade der physiologischen Verbrennung Widerstand leistet. — Nach subcutaner Injektion von Histidin trat bei einer Katze nur spurenhafte Verstärkung der Diazork. des Harns auf, bei einem Kaninchen hingegen eine erhebliche Verstärkung. Das im Harn auftretende Histidin u. seine

Verwandten stammen jedenfalls größtenteils aus den Muskeln. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 49—64. 26/10. [20/7.] 1908. Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

B. Engeland, *Über Liebigs Fleischextrakt*. Zur Verteilung des LIEBIGSchen Fleischextrakts benutztes Verf. bestand im folgenden: Etwa 450 g des Fleischextrakts wurden in $2\frac{1}{2}$ l w. W. gel., mit 20% ig. Tanninslg. angefällt, die Fl. vom Nd. dekantiert, vom Tannin befreit, zum dünnen Sirup eingeeengt, von den ausgeschiedenen Krystallen (größtenteils Kreatin und Kreatinin) abgesaugt, das Filtrat mit h. gesättigter wss. Quecksilberchlorid und Natriumacetatlg., bis eine Trübung auftrat, versetzt, nach längerem Stehen vom reichlichen körnigen Nd. abfiltriert, der Nd. in der Hitze mit h. HCl-haltigem W. digeriert. Vom Ungelösten wurde abgesaugt, das Filtrat vom Hg befreit, das Filtrat bis zur reichlichen Krystallisation auf dem Wasserbad eingeeengt. Nach dem Erkalten wurde mit Methylalkohol aufgenommen, das Filtrat von den ausgeschiedenen Salzen abgedampft, der Rückstand in h. W. gel., mit Tierkohle entfärbt, zum Sirup eingeeengt, mit absol. A. versetzt, vom Kreatininchlorid abfiltriert, das Filtrat zum Sirup eingeeengt, mit absol. A. aufgenommen, das alkoh. Filtrat mit gesättigter alkoh. Quecksilberchloridlg. versetzt. Bei der Verarbeitung der Quecksilberfällung I konnten gewonnen werden: *Kreatinogoldchlorid*, *Neosingoldchlorid* ($C_6H_9NOCl \cdot AuCl_3$), in W. wl. gelbe Blättchen, F. 150—152°, *Carnitogoldchlorid* ($C_7H_{15}NO_3 \cdot AuCl_3$), F. 152°, *Vitalingoldchlorid* ($C_5H_{14}N_6 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$). — Das Filtrat der Quecksilberfällung wurde durch abwechselnden Zusatz von konz. alkoh. Quecksilberchlorid- und Natriumacetatlg. ausgefällt. Bei Verarbeitung dieser zweiten Quecksilberfällung (näheres cf. Original) wurde erhalten: *Histidinchlorid*, F. 228—230°, *Methylguanidinaurat*, $C_2H_7N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, F. 198°, *Alaninplatinat*, $[(C_3H_7NO)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4]$, zers. bei 188°, krystallisiert aus A., W. aus verd. u. konz. HCl in dunkelgelben Nadelchen, ohne Krystallwasser; ist in W., A., verd. HCl ll. Das Chlorid lenkte polarisiertes Licht nicht ab, löste Kupfercarbonat mit blauer Farbe und gab mit Phosphorwolframsäure und Quecksilberchlorid und Natriumacetatlg. starke Ndd. Es handelt sich um das β -Alanin. Durch salpetrige S. ließ sich das Alanin in eine S. überführen, die die Farbenrkk. der Milchsäure gab. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 16. 658—64. 1/12. [23/5.] 1908. Marburg. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

B. Engeland, *Das Verhalten des Carnitins im tierischen Stoffwechsel*. Ein kleiner Hund erhielt in drei Portionen je 0,25 g *Carnitinchlorid* in Milch und einmal ebensoviel subcutan. Aus dem Harn ließ sich danach das Aurat des *Dimethylguanidins* isolieren. — Nach Zufuhr von 0,5 g Carnitinchlorid in zwei Portionen per os bei Kaninchen wurde im Harn ein Körper von der annähernden Zus. des *Novaingoldchlorids* gefunden. F. 145°. Das Carnitin verliert also wahrscheinlich beim Passieren des Körpers des Kaninchens ein Sauerstoffatom. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 16. 664—66. 1/12. [23/5.] 1908. Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Alonzo Englebert Taylor, *Die Umwandlung von Glykogen in Zucker in der Leber*. An einer Muschel (*Schizothoerus Nutallii*), deren Leber 8% *Glykogen* in der Trockensubstanz enthält, stellte Vf. eine Reihe Verss. über die *Umwandlung von Glykogen in Zucker* an, die ergaben, daß im lebenden Organismus diese Umwandlung eine Funktion von zwei veränderlichen Größen darstellt, die sich direkt proportional verhalten, nämlich der M. des Glykogens und der Menge des *glykolytischen Fermentes*. (Journ. of Biol. Chem. 5. 315—17. Dez. [10/10.] 1908. California Univ. Hearst Lab. of Pathology.) BBAHM.

A. Bickel, *Theorie der Magensaftsekretion*. Der Vf. unterscheidet eine kontinuierliche Sekretion, die auf der Einw. chemischer Stoffe vom Blut aus angeregt wird, von der diskontinuierlichen n. Sekretion, die durch Nerveneinfluß zustande kommt. Wurde Hunden mit einem Blindsack unter Ausschaltung der extragastralen Nervenfasern (HEIDENHAINscher Hund) Fleischextrakt injiziert, so trat sofort Sekretion ein, während an Hunden, bei denen Kontinuität des Blindsackes mit den Nervenfasern bestand (PAWLOWscher Hund) nur minimale Sekretion nach etwa einer Stunde eintrat. Es besteht in letzterem Falle ein Einfluß sekretionshemmender Nerven, der erst allmählich von der sekretionsfördernden Blutreizung der Drüse überwunden wird, während im ersteren Falle nur die Blutreizung der Drüse, und zwar prompt für die Sekretion in Wrkg. tritt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 1144—47. [17/12.* 1908.] Biolog. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ. Berlin.) LÖB.

Emil Le Blanc, *Über die Resorption von Fett im Rückenlymphsack der Rana esculenta*. Die Verss. führten zu den folgenden Schlüssen. Das Einwandern der Leukocyten in das artgleiche, lebende Fett erfordert doppelt so viel Zeit wie in das fremdartige tote. Das Eindringen der Leukocyten geht Hand in Hand mit dem Verklebungsprozeß des Fettes an Haut- und Rückenfaszie. Die Resorption nimmt längere Zeit in Anspruch; sie wird bei fremdartigem Fett erst nach 7 Tagen makroskopisch nachweisbar, bei artgleichem bedeutend später. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 125. 601—8. 15/12. 1908. Bonn. Biolog. Lab.) RONA.

S. Itami, *Ein experimenteller Beitrag zur Lehre von der extramedullären Blutbildung bei Anämien*. Die toxische (durch Phenylhydrazin verursachte) Anämie bewirkt eine viel intensivere extramedulläre Blutneubildung in der Milzpulpa als die posthämorrhagische Anämie. Die Entstehung extramedullärer Blutbildungsherde bei der toxischen Anämie wird wahrscheinlich durch Zerfallprodd. der roten Blutkörperchen angeregt. Es gelingt auch bei posthämorrhagischen Anämien, durch Injektion von lackfarbenem Blut die B. von Blutbildungsherden in der Milz anzuregen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 76—98. 17/12. 1908. Heidelberg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Alonzo Englebert Taylor, *Über den Antagonismus zwischen Alkohol und Carbonsäure*. Die bekannte Tatsache, daß A. benutzt wird, um bei Wunden eine weitergehende Wrkg. der Carbonsäure zu verhindern, versuchte Vf. in bezug auf ihr chemisches Verhalten aufzuklären. Es wurde die Empfindlichkeit von Hefen gegenüber dem A. benutzt, und zwar einer Weinhefe, die noch einem A.-Gehalt von 10% gegenüber fest ist. Falls A. eine Entgiftung der Carbonsäure in tierischen Zellen bewirken würde, müßte auch eine verringerte Toxizität der Carbonsäure auf Hefezellen beobachtet werden können. Diese Beobachtung konnte nicht gemacht werden, und es muß daher eine physikalische u. keine chemische Erklärung der durch A. bedingten verminderten Giftwirkung der Carbonsäure angenommen werden. (Journ. of Biol. Chem. 5. 319—21. Dez. [10/10.] 1908. California Univ. Hearst Lab. of Pathology.) BRAHM.

H. Hohlweg und F. Voit, *Über den Einfluß der Überhitzung auf die Zersetzung des Zuckers im Tierkörper*. Die Zers. von subcutan injizierter Galaktose, Saccharose, Maltose ist in Verss. an Kaninchen bei künstlicher Überhitzung gegenüber der Norm erhöht gefunden worden, während der Milchzucker sich auch bei künstlich erhöhter Körpertemp. für die Zellen des Organismus unangreifbar erwies. Beim Rohrzucker zeigt sich bei der Überhitzung eine Einw. auf eine Zuckerart, die

in der Norm überhaupt nicht angegriffen wird. (Ztschr. f. Biologie 51. 491—510. 24/12. 1903. Gießen. Mediz. Klinik.)
 RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Weigmann, H. Huss und A. Wolff, *Einige bakteriologische Untersuchungen aus der milchwirtschaftlichen Praxis*. (Vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt 1. 3 u. 2. 441; C. 1906. II. 1575.) 1. *Frühzeitig gerinnende Milch*. Die Milch stammte von völlig gesunden, teils frisch-, teils altmilchenden Kühen und enthielt neben nicht sehr vielen Milchsäurebakterien und wenig coliartigen Bakterien einen zu den sogenannten Euterkokken oder den säure- und labbildenden Bakterien gehörenden Mikrokokkus. Diese schon im Euter vorhandenen Kokken lassen ihr lab- und trypsinartiges Enzym bereits im Euter auf die Milch einwirken und bilden neues Enzym weiter, selbst wenn die Milch nach dem Melken gut gekühlt wird, wenn also andere Bakterien bereits unwirksam geworden sind. — 2. *Schwer verbutternder Rahm*. Neben ziemlich viel Milchsäurebakterien wurde ein verflüssigender Mikrokokkus gefunden, der, unterstützt durch einige andere Organismen, den verzögernden Einfluß auf die Ausbutterung ausübte. — 3. *Milch einer Montavoner Herde mit ranzigem, buttersäureähnlichem Geschmack*. Es lagen 2 Proben Milch vor, die eine (a) war im Eisschrank, die andere (b) bei gewöhnlicher Temp. aufbewahrt worden; beide Proben waren 5 Tage alt und stammten von einer gemeinsamen Tagesmischmilch. Obwohl die Montavoner Rasse eine Gebirgsrasse ist, deren Milch in der Regel große Fettkügelchen aufweist, enthielt die untersuchte Milch besonders viele Fettkügelchen mit einem Durchmesser von nur 1 Mikromillimeter und weniger, was auf Eutererkrankungen hinweist. In Probe a mit süßem und ranzigem Geschmack waren in größter Zahl verflüssigende Kurzstäbchen, dann Milchsäurebakterien, ferner coli- und aerogenesartige Kolonien u. a. zu finden, in Probe b mit säuerlich ranzigem Geschmack Milchsäure- und Aerogenesbakterien, die verflüssigenden Kurzstäbchen traten zurück. Diese verflüssigenden Bakterien wurden durch geeignete Verss. als die Ursache des ranzigen Geschmacks der Milch erkannt. Ihre Wirksamkeit wird durch die Deformierung der Fettkügelchen, die durch ihre Kleinheit leichter zugänglich für allerlei Zers., namentlich bakterieller Art, werden, unterstützt.

4. *Milch mit hefigem Geschmack*. Die Milch enthielt Milchsäurebakterien, Oidien und Penicillien, sowie reichliche Mengen einer Hefe, die als Ursache des Fehlers erkannt wurde. — 5. *Schlecht schmeckende Sauermilch*. Die Milch nahm bald bitteren Geruch und Geschmack an und gärte stark. Ersterer wurde wahrscheinlich von oidiumähnlichen Pilzen zusammen mit Colibakterien, Kokken und Sarcinen, die Gärung von Colibakterien verursacht. — 6. *Nicht gerinnende käsige Milch und nicht reifender bitterer Quark*. Colibakterien, Hefen, verflüssigende Kokken und alkalisierende Kurzstäbchen verzögerten die Gerinnung und erzeugten ein käsiges, labartiges Gerinnsel; Cladosporien, Hefen und andere auf saurem Nährboden wachsende Pilze und Bakterien veranlaßten ein rasches Trocknen des Käses und verhinderten das Aufkommen reifender Bakterien.

7. *Geblähter, nach Buttersäure riechender Tilsiter Käse*. Als Ursache waren offenbar bewegliche Buttersäurebacillen anzusprechen, die aus dem verwendeten fl. Labpräparat stammten. — 8. *„Portionskäschen“ mit scharfem, stechendem Geruch und Geschmack*. In der Rinde der Käschen wurde in reichlicher Menge eine dem *Bacillus mesentericus ruber* ähnliche, Milch peptonisierende Bakterie gefunden, sowie eine Streptothrixart u. a. Beide Organismen und ihre tiefer in die M. eindringenden Enzyme sind als die eigentlichen Erreger des scharfen, ammoniakalischen Geruchs und Geschmacks des Käses anzusehen, da erstere der Milch eine alkal.

Rk. gibt, und letztere in Milch einen stechenden und scharfen Geschmack erzeugt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 2—12. Januar. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.)
RÜHLE.

M. Siegfeld, *Ziegenbutterfett*. (Vgl. FISCHER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 1; C. 1908. I. 753, und Vf., Milchwirtschaftl. Zentralblatt 2. 360; C. 1906. II. 1014.) Die Unterss. bestätigen im allgemeinen die hierüber bereits vorliegenden Erfahrungen. Aus den für die festen, nichtflüchtigen Fettsäuren gefundenen, auffällig niedrigen Mol.-Geww. (224,2—233,4) ist zu schließen, daß, wie bei Kuhbutter, so auch hier die Stearinsäure wahrscheinlich ganz fehlt u. die Palmitinsäure stark zurücktritt; dagegen scheint die Laurinsäure in beträchtlicher Menge vorhanden zu sein. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 13—15. Januar. Hameln. Milchwirtsch. Inst.)
RÜHLE.

Hermann Barschall, *Über Krabbenextrakt*. Die hier mitgeteilten Verss. beschränken sich auf die Best. des N im Krabbenextrakt nach dem von BAUR und BARSCHALL für Fleischextrakt (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 24. 552; C. 1906. II. 1351) ausgearbeiteten Verf. In einer Tabelle wird die Verteilung des N im Krabbenextrakt mit derjenigen von Fleischextrakten und Peptonen verglichen. Im ersteren wurden 7,7% Gesamt-N, 2,7% Phosphorwolframsäure-N, 0,9% Amino-N u. 0,15% NH₃-N gefunden. Kreatinin und Kreatin fehlen darin. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 30. 74—76. Jan. 1909. [März 1098.] Berlin.)
PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

A. H. Ryan und C. C. Guthrie, *Eine Kontrolle der Krämpfe bei Asphyxie*. Von der Annahme ausgehend, daß bei Krämpfen die motorischen Zellen am meisten in Mitleidenschaft gezogen sind und mithin am ersten ermüden, versuchte Vf., durch Verss. eine temporäre Kontrolle von Krämpfen auszuüben, da ja bei partieller Asphyxie die am meisten ermüdeten Zellen am ersten absterben. Die Krämpfe wurden bei den Tieren durch Strychnin erzielt. Benutzt wurden Frösche, eine Katze und ein an Tetanus erkranktes Schaf. Aus ihren Verss., besonders dem Vers. mit dem Schaf, das gleichzeitig 400 cem einer 25%igen Magnesiumsulfatlg. injiziert erhielt, schließen Vf., daß die Anästhesie und Relaxation Sekundärererscheinungen sind. (Amer. Journ. Physiol. 22. 440—44. 1/9. 1908. Saint Louis. Missouri. Departm. of Physiology and Pharmacology. Washington Univ.)
BRAHM.

S. J. Meltzer und John Auer, *Ist die Anästhesie und die durch Magnesiumsalze bewirkte motorische Paralyse durch eine Asphyxie bedingt?* Vf. weisen energisch die Einwände RYAN und GUTHRIES (vgl. vorsteh. Ref.) zurück, die durch ihren an einem Schaf ausgeführten Vers. glaubten nachweisen zu können, daß die durch Mg-Salze bedingte Anästhesie und Relaxationen Sekundärererscheinungen einer Asphyxie seien. Vf. teilen dann noch einen Vers. an einem Kaninchen mit, das eine hohe Dose MgSO₄-Lsg. subcutan injiziert erhielt, und der deutlich zeigte, daß während der Anästhesie kein Symptom einer Asphyxie auftrat. Vf. halten ihre früheren Beobachtungen (Amer. Journ. Physiol. 14. 366—88; C. 1905. II. 1375) aufrecht und fassen ihre Resultate nochmals in folgende Sätze zusammen. Bei anästhetisierenden Dosen von MgSO₄-Lsgg. tritt nicht das geringste Anzeichen einer Asphyxie auf, das Blut ist rot, die Membrane der Schleimhäute sind rosa, die Pupillen normal. Auch bei schweren Dosen fehlt das Hauptmerkmal einer Asphyxie, die Erregbarkeit, und durch künstliche Atmung kann jede Spur einer Asphyxie ohne Änderung der Anästhesie, der Erschlaffung der Muskeln und Aufhebung der

Reflexe völlig behoben werden. (Amer. Journ. Physiol. 23. 141—47. 1/12. 1908. Depart. of Physiology and Pharmacology of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)
BRAHM.

Theo C. Burnett, *Die hemmende Wirkung von Kaliumchlorid auf die Kochsalz-glucosurie*. Durch Versuche an Kaninchen konnte Vf. nachweisen, daß die durch NaCl-Lsgg. erzeugte Glucosurie durch geringe Gaben von KCl herabgemindert oder aufgehoben wird. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 5. 351—54. Dez. [15/10.] 1908. California Univ. RUDOLF SPRECKELS Physiological Lab.)
BRAHM.

M. Loewit, *Diabetesstudien. I. Der Kälte-diabetes beim Frosche. Ein Beitrag zur Kenntnis der Kälte-wirkung bei Winter- und Sommerfröschen*. Zunächst wurde an normalen, der Kälte nicht ausgesetzten Fröschen ein gegenüber dem Warmblütler abnorm hoher Blutzuckergehalt (im Mittel 0,809%) konstatiert. Der Gehalt an Blutzucker, sowie der Glykogengehalt der Muskeln und der Leber zeigen eine gewisse Abhängigkeit von der Jahreszeit. Mit dem Eintritt der wärmeren Jahreszeit nimmt ersterer zu, letzterer ab. Die Beobachtung der Kälte-wirkg. — die Frösche wurden dauernd auf Schnee oder Eis gehalten — ergab ein völlig verschiedenes Verhalten der Sommer- und Wintertiere. An den Winterfröschen trat in der Regel nach 1—3 Tagen eine Glucosurie auf, die 1—28 Tage ununterbrochen oder durch zuckerfreie Tage unterbrochen anhielt. Im Zusammenhang mit der Glucosurie zeigte sich gewöhnlich eine Hyperglucämie; doch war die absolute Höhe des Blutzuckergehaltes nicht ausschlaggebend für das Eintreten der *Glucosurie*. Die Kälteglucosurie hat auf den Glykogengehalt der Muskeln und der Leber keinen direkten Einfluß. Auch lange andauernde Zuckerausscheidung vermag den Glykogen-vorrat nicht zu erschöpfen, in manchen Fällen tritt kaum eine wesentliche Veränderung des Glykogengehaltes ein. Das Verschwinden der Kälteglucosurie bei anhaltender Kälte-wirkg. kann deshalb seine Ursache nicht in einer Glykogen-verarmung der betreffenden Tiere haben. Alle der Kälte-wirkg. ausgesetzten Frösche zeigten Albuminurie. Diese stand jedoch in keinem nachweisbaren Zusammenhang mit der Glucosurie.

An den Sommerfröschen (Frösche, die in den Monaten April bis Juni eingefangen waren) konnte auch bei lange dauernder Kälte-wirkg. keine Glucosurie erhalten werden. Erst mit dem Monat Juli erlangen die Frösche wieder die Fähigkeit, auf Kältereiz mit einer Glucosurie zu reagieren. Auch der Glykogengehalt der Sommerfrösche wird in ganz anderer Weise als bei den Winterfröschen beeinflusst. Während bei den letzteren trotz der bestehenden Glucosurie keine starke Abnahme des Glykogengehaltes auftritt, zeigt sich bei den Sommerfröschen ein intensiver Glykogenschwund als Folge der Kälte-wirkg. Der Blutzuckergehalt bleibt dabei annähernd normal. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 1—41. 17/12. 1908. Innsbruck. Inst. f. allgem. u. exper. Pathol.)
GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

Wilhelm Mitlacher, *Der Arzneischatz der Volksmedizin*. Vf. bespricht folgende Volksheilmittel eingehend von pharmakognostischem Standpunkte: *Folia Sambuci*; *Ajuga chamaepitys* Schreb. und andere *Ajuga-Arten*, wie *A. Iva* Schreb., *A. reptans* L., *A. genevensis* L. und *A. pyramidalis* L. (Pharm. Post 41. 845—46. 20/10. 853—54. 23/10. [25/9.] 1065—70. 25/12. 1085—87. 29/12. 1908. Wien. Pharmakognost. Inst. d. Univ.)
HEIDUSCHKA.

O. Frerichs, *Verfälschte Arzneimittel aus der Schweiz*. (Vgl. F. Zernik, *Apoth.-Ztg.* 23. 817; C. 1908. II. 1951.) Zwei weitere Präparate der Société chimique de l'Avanchet in Genf erwiesen sich ebenfalls als stark verfälscht. Bei der Unters. von *Argentum proteïnicum* ergab sich, daß das Präparat zu 23,16% in W. unl. war u. nur 4,56% Ag enthielt. Außerdem lieferte es 13% Glührückstand, der zu etwa $\frac{1}{4}$ aus in W. l. Verbb., vor allem NaCl, bestand u. viel Eisenoxyd enthielt. — *Thymolum jodatum* enthielt nur 30% Jod (Dithymoldijodid: 46%), dafür aber 27% mineralische Bestandteile, anscheinend gelbes Ziegelmehl oder getrockneten Lehm. (Apoth.-Ztg. 23. 947. 30/12. 1908. Bonn.) DÜSTERBEHN.

L. Roger und E. Vulquin, *Beitrag zur Kenntnis der Huminsubstanzen der Torfwaite*. Die Huminsubstanz wurde durch Behandeln der Torfwaite mit 10% ig. Natronlauge, Fällen des Auszuges mit HCl, Waschen des Nd. u. Trocknen desselben bei niedriger Temperatur erhalten. Schwarze, glänzende, hornartige Blättchen, zerrieben ein dunkelbraunes, glanzloses Pulver von schwach aromatischem Geruch, merklich l. in W. u. A., kl. in den übrigen neutralen Lösungsmitteln u. gewissen Salzsgg. Wird durch Oxydationsmittel leicht angegriffen, ebenso beim Überleiten von O vor allem bei 100°, wobei CO₂ gebildet u. die M. in Alkalien nahezu unl. wird. Zus.: 57,4% C, 3,1% H, 38,2% O, 1,3% N. Pentosane und Hexosane sind in der Huminsubstanz nicht mehr enthalten, dagegen bildet sich bei der Alkalischemelze Protocatechusäure, was darauf hindeutet, daß ein aromatischer C₆-Kern der Lignocellulose erhalten geblieben ist. Ebenso scheinen die OH-Gruppen der Cellulose in der Huminsubstanz noch enthalten zu sein; durch Einw. von Essigsäureanhydrid im Rohr oder in Ggw. von Jod erhält man ein in W. unl., in Eg., Nitrobenzol u. Aceton l. Acetylderivat mit einem Essigsäuregehalt von ca. 30% u. bei der Einw. von CS₂ in alkal. Lsg. ein Thiocarbonat mit ca. 20% S-Gehalt. Durch alkal. Hydrolyse unter Druck, durch Einw. von konz. H₂SO₄ oder durch trockne Dest. wird u. a. Essigsäure abgespalten, welche auch im Cellulosemolekül enthalten ist. Ferner addiert die Huminsubstanz wie die Cellulose Chlor u. Brom unter B. von in W. unl. Verbb. Mit Alkalien verbindet sich die Huminsubstanz leicht zu l. Verbb.; NH₃-Gas fixiert sie in großer Menge unter beträchtlicher Wärmeentw. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1404—6. [21/12.* 1908.]) DÜSTERBEHN.

Beysen, *Liquor Ferris albuminati*. Vf. schlägt folgende Herstellungsweise des Liq. Ferr. album. vor: In eine Mischung von 126 g Ferr. oxyd. dialys. liquid. verum und 250 g W. gießt man in dünnem Strable eine durchgeseigte Lsg. von 10 g Album. sicc. in 200 g W. Der ausgewaschene, noch feuchte Nd. wird mit 120 g Zuckerpulver verrieben u. mit 2,5—3 g Natronlauge u. 50 g W. in Lsg. gebracht. Diese Lsg. stellt man unter öfteren Umrühren 5 Stdn. beiseite, versetzt sie dann mit je 100 g Zimtwasser u. A., 6 g der für Tinct. ferr. comp. gültigen aromatischen Essenz und mit W. auf 1000 g u. läßt absetzen. — Des weiteren regt Vf. an, den Liq. Ferr. album. durch einfaches Vermischen des versüßten u. alkal. gemachten Ferr. oxyd. dialys. liq. mit gequirtem frischen Ei herzustellen. Vermischt man nämlich nach der Vorschrift der Tinct. Ferr. aromat. im Ergänzungsbuch zum D. A. B. 126 g Ferr. oxyd. dialys. liq. mit 200 g weißen Sirup u. 3,5 g Natronlauge u. fügt dieser Mischung 80 g gequirktes frisches Ei, das mit W. auf 200 g verd., in kleinen Mengen hinzu, so entsteht eine blanke Mischung und folgende 2 Punkte sprechen für eine chemische Verb. des Fe und der Eisubstanz: 1. mischt sich die Mischung mit A. klar ohne Ausscheidung und 2. tritt in der versüßten dialysierten Fe-fl. ohne Alkalizusatz durch Ei eine Fällung ein, die sich auf Zusatz des Alkali löst. (Pharmaz. Ztg. 53. 1023. 23/26. Dez. 1908.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturrechemie.

Paul Ehrenberg, *Die Beziehungen der Kolloidforschung zur Agrikulturrechemie*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Mitt. d. Landw. Inst. d. Univ. Breslau 4. 445; C. 1908. I. 2197) behandelt Vf. an der Hand der älteren u. neueren Literatur die Bedeutung der Kolloide für die physikalischen, chemischen u. bakteriellen Eigenschaften des Bodens u. zeigt, daß eine eingehende Beachtung der neueren Probleme der Kolloidforschung für die Agrikulturrechemie außerordentlich fruchtbar sein muß. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 193—206. Nov. 1908. Breslau.) MACH.

R. Albert und A. Luther, *Biologisch chemische Studien in Waldböden*. Bei Bodenproben, die von April bis Oktober regelmäßig von 4 verschiedenen, in sich jedoch möglichst gleichartigen Waldgebieten bekannten Fruchtbarkeitszuständen entnommen wurden, haben Vf. gefunden, daß die Fäulniskraft (vergl. BUHLETT u. FICKENDEY Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 399; C. 1906. II. 703), das Salpeterbildungsvermögen (hier der Schicht aus 10—20 cm Tiefe; die Oberkrume besaß diese Eigenschaft überhaupt nicht) u. das Gärungsvermögen gegenüber in W. l. Kohlenhydraten im unverkennbaren Parallelismus mit dem Fruchtbarkeitszustand der Böden stand. Auch wurde bei den Versuchsböden ein überraschend enger Zusammenhang zwischen dem biologischen Verhalten u. dem Mineralstoffgehalt, der wieder mit dem Gehalt der Oberkrume an feinsten Partikelchen (unter 0,01 mm) parallel ging, beobachtet. Dieser Zusammenhang erstreckte sich nicht nur auf den Kalk, sondern auch auf die in HCl l. Anteile sämtlicher unentbehrlichen Mineralstoffe. Die Unterss. der Humusstoffe der Böden gaben einen weiteren Beleg dafür, daß es auch bei Waldböden weniger auf die absolute Menge als auf die Art der Humusstoffe ankommt. Verss. zur Best. der freien SS. der Humusstoffe nach SÜCHTING (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 151; C. 1908. I. 760) haben keine befriedigenden Resultate geliefert. Aus den Zahlen, die bei den Versuchsböden für den Absorptionskoeffizient für N nach KNOP und für die Hygroskopizität nach MITSCHERLICH gefunden wurden, waren keine greifbaren Anhaltspunkte für die Charakterisierung der Böden zu entnehmen. (Journ. f. Landw. 56. 347—70. 30/12. 1908. Eberswalde. Bodenkundl. Lab. d. Forstakad.) MACH.

v. Seelhorst mit W. Freckmann, Krzymowski, Süchting und Bünger, *Der Wasserverbrauch verschiedener Hafervarietäten*. Mehrjährige Gefäßverss. mit 12 Haferarten, bei denen die Pflanzen bei wechselndem Wassergehalt des Bodens (40—85% der wasserhaltenden Kraft) mit schwacher sowie mit kräftiger N-Düngung versehen wurden, haben gezeigt, daß Düngung u. Bodenfeuchtigkeit den Gesamtertrag wie die Kornernte mehr beeinflussen, als die Varietät. Der absolute Wasserverbrauch ging mit der Höhe der Ernte ungefähr, wenn auch nicht durchweg, parallel. Der relative Wasserverbrauch wurde durch den N-Gehalt des Bodens noch mehr als durch die Feuchtigkeit des Bodens beeinflußt; größerer N-Gehalt setzte ihn herab, größere Bodenfeuchtigkeit erhöhte ihn. Die Entw. der Wurzeln hängt stark von dem Gehalt des Bodens an W. ab; dagegen tritt der Einfluß des Bodenreichtums ganz zurück. Wie bei früheren Verss. wurde um so weniger oberirdische Substanz von einem Teil Wurzeln erzeugt, je N-ärmer der Boden bzw. die Nährlsg. war. Bezüglich der für ein Jahr durchgeführten Ermittlungen des Einflusses der Varietät auf die Ausbildung der einzelnen Teile der Pflanzen, das 1000-Korngewicht, den Spelzenanteil, den N- u. Fettgehalt von Korn und Stroh u. auf die Reifezeit muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. f. Landw. 56. 321—45. 30/12. 1908. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Fred Engene Wright, *Drei Kontaktminerale aus Velardeña, Durango, Mexico (Gehlenit, Spurrit, Hildebrandit)*. Alle drei Minerale wurden nahe der Grenze von verändertem Kalkstein gegen basischen Diorit gefunden. *Gehlenit* bildet gewöhnlich dunkelgraue oder grauschwarze, körnige Aggregate, selten bernsteingelbe Stücke. Krystallsystem auf Grund der basischen Spaltbarkeit wahrscheinlich tetragonal, Bruch uneben muschelartig bis splitterig, Härte etwa 5,5. Harz- bis Fettglanz. Reich an kleinen Magnetiteinschlüssen, schwach doppelbrechend, optisch negativ, D^{25} 3,039. Nach der Analyse 1 ist dieser Gehlenit ärmer an SiO_2 und MgO , aber reicher an Al_2O_3 und CaO , als der anderer Fundorte, läßt sich auf keine einfache Formel zurückführen, ist aber offenbar ein Ca,Al-Silicat . — *Spurrit* bildet körnige, marmorartige MM., ist augenscheinlich monoklin, besitzt eine gute und eine weniger gute Spaltbarkeit, unebenen bis splitterigen Bruch, spröde Beschaffenheit, Härte ca. 5, Glas- bis Harzglanz, mattgraue, lokal bläuliche oder rötliche Farbe, weißen Strich und ist durchsichtig bis durchscheinend. Die Doppelbrechung ist stark. Vor dem Lötrohr ist das Mineral selbst in dünnen Splittern unschmelzbar, dagegen schon in schwacher HCl l. D^{25} 3,014. Nach Analyse 2 ist die Formel $2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$. — *Hildebrandit* ist faserig, bildet nicht selten radiale Sphärolithen mit Glas- bis Seidenglanz. Spröde. Prismatische Spaltbarkeit, Härte 5—6, Farbe porzellanweiß, oft blaßgrün gefleckt, Doppelbrechung mittelstark bis schwach, optisch negativ. Allem Anschein nach ist das Mineral rhombisch. D^{25} 2,692. Mit HCl gibt Hildebrandit etwas Kieselsäure und geht im übrigen in Lsg., mit k. W. zersetzt er sich langsam, vor dem Lötrohr gibt er eine starke Ca-Flamme und schmilzt schwer. Analyse 3 führt auf die Formel $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Analysen und D.-Bestst. von ALLEN).

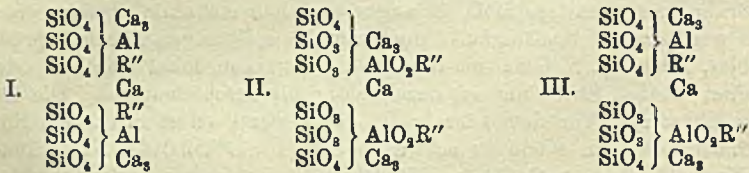
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	CO_2
1.	26,33	0,03	27,82	1,43	0,50	0,01	2,44	39,55	0,21	0,10	1,85	—
2.	26,96	0,01	0,39	0,11		0,03	0,23	62,34	0,05	Sp.	—	9,73
3.	32,59	0,02	0,23	0,15		0,01	0,04	57,76	0,03	0,05	9,36	—

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 545—54. Dezember 1908. CARNEGIE Institution of Washington.) ETZOLD.

Arthur Schwantke, *Die Brechungskoeffizienten des Moldawits*. Die mitgeteilten Brechungskoeffizienten sind erheblich niedriger, als die des an Stelle des Moldawits gegenwärtig sehr viel verwendeten künstlichen grünen Glases. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 26—27. 1/1. Marburg.) ETZOLD.

Edgar T. Wherry und Wm. H. Chapin, *Vorkommen von Borsäure in Vesuvianit*. Die Beobachtung von JANNASCH (Neues Jahrb. Min. Geol. 1. 269), daß Wili-Vesuvianite *Borsäure* enthalten, u. der durch DANIEL L. WALLACE geführte Nachweis von B_2O_3 in Proben desselben Minerals von Fritz' Island veranlaßte die Vff., *Vesuvianite* von allen wichtigen Lagerstätten der Welt zu untersuchen. Vff. fanden in Vesuvianiten aus Wili (Sibirien) 4,12%, von Fritz' Island (Pennsylvanien) 2,04%, von Morelos (Mexiko) 1,94%, von Brooks Mt. (Alaska) 0,89%, von Lichfield (Maine, U. S.) 0,63%, von Monzoni (Tyrol) 0,54%, von Helena (Montana) 0,21%, von Ala, Piedmont (Italien) 0,19%, von Jacobsberg (Schweden) 0,11%, von Magnet Cove (Arkansas) 0,08% und Spuren B_2O_3 in Vesuvianiten von Warwick (New-York), Canzocoli (Niederösterreich), Woodstock (Maine), dagegen kein B_2O_3 in den Vesu-

vianiten von Wakefield (Canada), Kinra Bunga (Japan), Monte Somma (Vesuv), Zermatt (Schweiz), Haslau (Böhmen) und Tellemarken (Norwegen). In Vesuvianiten von Arendal (Norwegen) fand NORDENSKIÖLD 1,96%, von Cziklowa (Ungarn) WEIBULL 0,10%, von Kedabek (Rußland) WEIBULL Spuren B_2O_3 , während STENBERG im Vesuvianit von Hamrefjeld (Norwegen), WEIBULL im Vesuvianit von Tenneberget (Norwegen) und SJÖGREN in Vesuvianit von Vatica (Schweden) kein B_2O_3 fanden. Wenn demnach B_2O_3 kein wesentlicher Konstituent des Vesuvianits ist, so ist es doch in diesem Mineral häufiger enthalten, als gewöhnlich angenommen wird (vgl. KLEIN, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1904. 653; C. 1904. I. 1619). CLARKE (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 807) hat für Vesuvianit die Strukturformel I. vorgeschlagen. B ist normaler Weise ein säurebildendes Element, das nur geringe Tendenz zeigt, als Base zu wirken. B_2O_3 muß deshalb im Vesuvianit an Stelle von Granat eintreten. In der CLARKEschen Formel wirkt alles Al als Base.



Würde andererseits alles Al als Säure betrachtet, so würde II. die Strukturformel sein. Eine Kombination dieser beiden (III.) würde den gegenwärtigen Stand der Kenntnisse über die Konstitution des Vesuvianits am besten wiedergeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1684—87. Nov. 1900. Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON ALEXANDER.)

Edgar T. Wherry und W. H. Chapin, *Bestimmung von Borsäure in unlöslichen Gesteinen*. Für den Nachweis von Borsäure in Vesuvianiten (vgl. das vorst. Ref.) benutzten Vf. zwei Methoden. Die eine, eine volumetrische Methode, wurde von WHERRY, die andere, eine Destillationsmethode, von CHAPIN angewendet.

Volumetrische Methode von Wherry. Die Probe (0,3 g bei einem Gehalt von mehr als 5% B_2O_3 , 0,5 g bei geringerem B_2O_3 -Gehalt) wird mit ca. 3 g Na_2CO_3 15 Min. lang geschmolzen. Die Schm. nimmt man in 20—30 ccm HCl (1:1) auf u. oxydiert vorhandenes Ferroisen durch einige Tropfen HNO_3 . Nun überträgt man in einen 250 ccm-Rundkolben, erhitzt nahezu zum Sieden und setzt zur Fällung der Sesquioxyde trocknes, gefälltes $CaCO_3$ in mäßigem Überschuß hinzu. Wenn der Neutralisationspunkt nahezu erreicht ist, geht man möglichst langsam vor, damit ein möglichst körniger Nd. ausfällt. Nach 10 Min. langem Kochen am Rückflußkühler filtriert man durch einen kleinen Büchnertrichter, der mit Asbest und einem Filter beschickt ist, das über einem etwas kleineren Trichter gefaltet worden ist. Den Nd. wäscht man mehrere Male mit h. W. aus, ohne daß das Gesamtvolumen der Fl. 100 ccm erreicht, bringt dann das Filtrat in den Kolben zurück, erhitzt nach Zusatz einer Prise $CaCO_3$ nochmals gerade bis zum Sd., verbindet den Kolben unter Zwischenschaltung eines REITMAIR u. STUTZERsehen Spritzfängers mit einer Wasserstrahlpumpe und saugt, bis das Sd. nahezu aufgehört hat, und sich nur noch gelegentlich eine große Blase bildet. Nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temp. filtriert man den Nd., falls er durch Fe rot gefärbt ist, ab, setzt 4—5 Tropfen Phenolphthalein zu und läßt langsam 0,1-n. NaOH zufließen, bis die Fl. stark rosa gefärbt ist. Nun setzt man ca. 1 g Mannit (vgl. JONES, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 7. 147; C. 99. I. 903) hinzu und schüttelt stark, bis die Rosafärbung verschwindet, läßt NaOH bis zur Endrk. einfließen, setzt noch 1 g Mannit u., wenn

die Rosafärbung beim Schütteln verschwindet, mehr Alkali hinzu, bis man eine beim Schütteln mit Mannit bestehen bleibende Rosafärbung enthält. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH = 0,0035 Br₂O₃.

Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß CaCO₃ das freie B₂O₃ nicht neutralisiert. Dagegen wird ein Teil der Borsäure durch die Sesquioxyde niedergelassen und kann nur durch Auflösen in S. u. erneute Fällung gewonnen werden. Mit jeder Fällung werden aber die Resultate ungenauer. Die Methode ist deshalb nicht allgemein anwendbar. Sie kann für Mineralien empfohlen werden, die nicht mehr als 1—2% B₂O₃ enthalten, da bei diesen eine erneute Fällung im allgemeinen nicht nötig ist.

Destillationsmethode von Chapin. Die Methode ist im wesentlichen eine Modifikation der von Low (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 807; C. 1906. II. 709) angegebenen Methode zur Best. von B₂O₃ in Nahrungsmitteln. 0,5 g der Probe oder so viel, daß nicht mehr als 0,1 g B₂O₃ zugegen ist, bringt man, wenn das Mineral in HCl l. ist, in den Zersetzungskolben, und zwar so, daß der Hals des Kolbens rein bleibt. (Betreffs der vom Vf. angegebenen Vereinfachungen der Low'schen Apparatur sei auf die Beschreibungen und die Abbildungen des Originals verwiesen). Dann fügt man nicht mehr als 5 ccm HCl (1:1) hinzu u. erhitzt, bis zur völligen Lsg. gelinde auf dem Wasserbad. Löst sich die Probe nicht vollkommen, oder besteht sie aus einem in HCl unl. Silicat, so mischt man sie in einem Porzellantiegel sorgfältig mit genau dem sechsfachen Volumen K₂CO₃-Na₂CO₃-Gemisch u. schm. in üblicher Weise bis zur völligen Zers. Nach dem Erkalten stellt man den Tiegel in eine Kasserole und behandelt die Schmelze mit je 4 ccm HCl (1:1) für jedes Gramm des Flußmittels. Es muß der Tiegel möglichst bedeckt gehalten u. ein Übersteigen der Fl. vermieden werden. Wenn zur Beendigung der Einw. erhitzt werden muß, darf die Fl. nicht ins Sieden geraten. Nach vollkommener Lsg. der Schmelze gießt man die Fl. in den Zersetzungskolben und reinigt den Tiegel mit sehr wenig W. Die Lsg. im Zersetzungskolben versetzt man für jedes ccm Fl. mit ca. 1 g reinem, entwässertem CaCl₂, u. zwar, um den Hals des Kolbens rein zu erhalten, mit Hilfe einer Papierhülse. Nachdem durch einiges Schwenken die Aufnahme der Fl. durch das Chlorid bewirkt worden ist, setzt man die Apparatur zusammen u. beginnt mit der Dest. Als Methylalkohol ist über CaO frisch destillierter Methylalkohol von KAHLBAUM „Nr. 1“ zu verwenden. Erst wenn sich ca. 25 ccm A. in dem Zersetzungskolben kondensiert haben, wird das unter dem Kolben befindliche Wasserbad durch eine kleine Flamme erwärmt, so daß keine weitere Kondensation eintritt. Die Dest. darf nicht zu schnell verlaufen. Wenn ca. 100 ccm überdestilliert sind, wird die Vorlage gewechselt, der Inhalt des hinter der Vorlage befindlichen, als Flüssigkeitsverschluß dienenden U-Rohres hinzugefügt, 1 Tropfen p-Nitrophenollsg. (1 g gelöst in 75 ccm neutralem Äthylalkohol und mit 25 ccm W. verd.) zugesetzt und die Mineralsäure mit NaOH neutralisiert. Je nach der erforderlichen Menge verwendet man 0,5 oder 0,1-n. NaOH. Nun wird 1 ccm Phenolphthaleinslg. (1 g in 100 ccm Äthylalkohol gelöst, mit W. auf 200 ccm verd.) zugefügt und die Titration bis zum Auftreten der Färbung fortgesetzt. Die zwischen den beiden Endpunkten verwendete Menge Alkali zeigt annähernd die vorhandene Menge B₂O₃ an. Nun setzt man doppelt soviel Alkali hinzu, als zwischen den beiden Endpunkten verbraucht worden ist, und destilliert in einem anderen App. den A. schnell ab. Inzwischen sind in dem Destillationsapp. weitere 100 ccm übergegangen, die in der gleichen Weise behandelt werden. Wenn hierbei zur Titration des B₂O₃ weniger als 1 ccm 0,1-n. NaOH oder 0,2 ccm 0,5-n. NaOH gebraucht worden sind, so kann die Dest. als beendet angesehen werden. Wenn die zum Abdestillieren des A. vereinigten Fl. im Wasserbade nicht mehr sd., bringt man den Rückstand in eine Kasserole, spült den Kolben 1—2 mal aus und entfernt aus

dem Rückstande die geringe Menge des noch vorhandenen A. durch Erhitzen über freier Flamme.

Der Rückstand, der weniger als 25 ccm betragen soll, wird nun auf 25 ccm verd., wieder in den Kolben übertragen und unter beständigem Schwenken tropfenweise mit HCl (1:1) versetzt, bis die Farbe beider Indicatoren verschwunden ist. Dabei darf kein Tropfen HCl zuviel genommen werden. Man bringt dann ein Siederohr in den Kolben, erhitzt 1—2 Min. lang auf dem Wasserbade und verbindet den Kolben mit der Saugpumpe. Bei vermindertem Druck gerät die h. Fl. ins Sieden. Man setzt das Saugen fort, bis sich die Fl. abgekühlt hat, u. nur noch gelegentlich eine große Blase erscheint. Dann wird der Kolben entfernt, wenn nötig unter dem Wasserhahn vollkommen abgekühlt und die Endtitration in der folgenden Weise vorgenommen. Zunächst neutralisiert man die überschüssige HCl sorgfältig mit 0,5-n. NaOH, bis die gelbe p-Nitrophenolfärbung erscheint, stellt dann mit 0,1-n. HCl die saure Rk. wieder her u. versetzt mit 0,1-n. NaOH, bis schwache Gelbfärbung auftritt. Nun setzt man 40 ccm Glycerin, das vorher gegen Phenolphthalein genau neutralisiert worden sein muß, hinzu u. titriert mit 0,1-n. NaOH bis zum Auftreten des Phenolphthaleinendpunktes. An Stelle von Glycerin kann man auch vor u. nach der Titration je 1 g Mannit zusetzen. Beeinflußt das zweite g Mannit den Endpunkt, so muß mehr Alkali zugesetzt werden. 1 ccm 0,1-n. NaOH = 0,0035 g B_2O_3 . 0,1-n. NaOH stellt man gegen 0,1-n. B_2O_3 -Lsg. ein. Zu deren Darst. schm. man reine H_3BO_3 in einer Platinschale, zerbricht die Schmelze noch w. in mäßig kleine Stücke u. bringt sie möglichst schnell in ein Wägegglas, 1,75 g löst man in h., frisch gekochtem W. u. verd. nach dem Abkühlen auf 500 ccm. 1 ccm einer solchen Lsg. wird bei Ggw. von Glycerin oder Mannit genau durch 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gegen Phenolphthalein neutralisiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1687—1701. Nov. 1908. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.)

ALEXANDER.

K. Charitschkow, *Kohlenstoffhaltige Substanzen und Bitumen*. Bei der trocknen Dest. von bitaminösen Substanzen wurden Prodd. erhalten, die sich von denen bei der Dest. der Steinkohlen erhaltenen wesentlich unterschieden. Entsprechend der Analyse, z. B. von Asphalt, die einen größeren %-Gehalt an H zeigte, als bei der Steinkohle, wurden in den flüssigen Destillationsprodd. hydrierte KW-stoffe gefunden, die sich ganz so verhielten, wie die aus der Naphtha erhaltenen Naphthene. — Der Unterschied zwischen verschiedenen kohlenstoffhaltigen Substanzen besteht nur in der größeren oder geringeren Hydrierung, was auf einen genetischen Zusammenhang aller dieser Körper hinweist. Vf. schließt sich der Anschauung von SABATIER und SENDEBENS (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1185; C. 1902. II. 16) an, die ja eine *Entstehung von Naphtha etc.*, aus anorganischen Substanzen annehmen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1327—34. 23/10. 1908. Grosny. Analyt. Lab. der Eisenbahn.)

FRÖHLICH.

A. Hartmann, *Herkunft und Chemismus der Thermen von Baden und Schinznach*. (Vortrag, gehalten an der Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker in Aarau am 3. Oktober 1908.) Die bisher ausgeführten Analysen der beiden Quellen werden zusammengestellt. Die beiden Thermen unterscheiden sich vor allem durch den verschiedenen Gehalt an H_2S : während die Badener nur Spuren H_2S enthält, ist die Schinznacher eine der schwefelwasserstoffreichsten Schwefelthermen Mitteleuropas.

Von den Resultaten der Unters. über die *Radioaktivität* der Quellen (vgl. auch v. SURY, Mitt. der naturforsch. Ges. Freiburg [Schweiz] Chemie II. 1—78. 1906; C. 1907. I. 1282) seien folgende hervorgehoben: Die Aktivität des W. beider

Thermen beträgt für Schinznach 2,6—3,0, für Baden 0,24—0,58 M.E. Der Quellschlamm ist nur schwach aktiv. Das Thermalgas der Badener Quelle ist stark aktiv (25,4—25,5 M.E.). Die Emanation des Gases ist Radiumemanation, da die Aktivität nach 3,8 Tagen auf die Hälfte sinkt. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 3—5. 2/1. 17—21. 9/1. 1909. [3/10.*] 1908.)
BUGGE.

Analytische Chemie.

B. Hottinger, *Offene Wägung hygroskopischer Körper durch Extrapolation.*

Bei der Schwierigkeit, hygroskopische Körper nach den üblichen Methoden genau wägen zu können, stellt Vf. erst das Gewicht sofort nach dem Trocknen in noch warmem Zustand annähernd fest, läßt dann im Exsiccator erkalten und bestimmt hierauf in genau gemessenen kurzen Zwischenräumen (ca. 1 Minute) den jedesmaligen Nullpunkt. In der Annahme, daß die Zunahme proportional der Zeit verläuft, berechnet er nun durch Extrapolation aus der Differenz der beiden Nullpunkte den wirklichen Nullpunkt, welcher erhalten worden wäre, wenn man die Substanz im Augenblick des Heraufbringens auf die Wage sofort gewogen hätte. Betrug z. B. der erste Nullpunkt nach 60 Sekunden 9,4, der zweite nach weiteren 55 Sekunden 10,25, so hat man von der Ruhelage der ersten Wägung den proportionellen Teil $\frac{0,85 \cdot 60}{55} = 0,93$ abzuziehen, um den korrigierten Nullpunkt zu finden, welcher danach = 8,47 ist; dies ist die wahrscheinliche Ruhelage der Wage, im Falle der Körper (Tiegel usw.) in absolut trockenem Zustand gewogen worden wäre. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 73—79. Febr.)
DITTRICH.

K. Scheringa, *Blei in Trinkwasser.* Wird bleihaltiges W. in Glasflaschen auch nur kurze Zeit aufbewahrt, so können beträchtliche Mengen Blei an das Glas abgegeben werden. Bei der Unters. von Trinkwasser muß man hierauf Rücksicht nehmen; zweckmäßigerweise wird man das zu untersuchende Muster sofort mit Essigsäure ansäuern. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 15. 2/1. Nijkerk.) HENLE.

Karl Beck, *Über die Bestimmung und den Gehalt von Schwefelsäure in der Luft von Akkumulatorenräumen.* 100 l Luft wurden mittels einer größeren Luftpumpe auf Handbetrieb in 10—15 Minuten durch ein besonders für diesen Zweck eingerichtetes Kugelabsorptionsgefäß u. von da zwecks Ablesung der durchgesaugten Luftmenge durch eine Gasuhr geführt. Der Kugelapp. enthält 45 ccm $\frac{1}{100}$ -n. KHO; die Titrierung geschah mittels $\frac{1}{100}$ -n. HCl u. Jodeosin als Indicator. Nach der Absorption wurden die Absorptionsfl. in Transportflaschen mit dest. W. bis zu gleicher Höhe aufgefüllt, dann mit einer gleicher Menge säurefreiem Ä. überschichtet u. nach Zusatz von 4 Tropfen einer konz. alkoh. Jodeosinlsg. titriert. Solange die wss. Fl. alkal. reagiert, bleibt sie nach dem Umschütteln rot gefärbt u. der Ä. erscheint farblos oder nur schwach gelblich, während bei dem geringsten Säureüberschuß die wss. Lsg. farblos und der Ä. rötlich erscheinen. Vf. fand im Kubikmeter Luft des Akkumulatorenraumes eines größeren Elektrizitätswerkes je nach der Entfernung vom Ventilator und den Zellen 9,3—25,2 mg Schwefelsäure berechnet auf 33% ig. Akkumulatorensäure), im Kubikmeter Luft des Akkumulatorenraumes im Gesundheitsamte (unventiliert) 22,5—45,3 mg. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 30. 77—80. Januar. Berlin.)
PROSKAUER.

Ernst Ruppin, *Zur Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat.* Verfäbrt man nach TREADWELLS Vorschrift (die sd., saure Lsg. tropfenweise mit h. verd.

BaCl₂-Lsg. zu versetzen), so erhält man gute Resultate bei Abwesenheit von Salzen; bei Ggw. von Chloriden hat der Vf. stets zu niedere Werte erhalten. Nach der Methode von HINTZ u. WEBER (Ztschr. f. anal. Ch. 45. 31; C. 1906. I. 1045; vgl. auch LUNGE n. STIERLIN, Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1321; C. 1906. I. 594), modifiziert nach den jeweils vorliegenden Lsgg., erhält man richtige Werte, doch sind die Ndd. nicht reines BaSO₄. Richtige Resultate mit reinen Ndd. kann man erhalten, wenn man in saurer Lsg. mit 10%ig. BaCl₂ in großem Überschuß auf einmal fällt und das mitgerissene BaCl₂ durch wiederholtes Auskochen (4-mal je ¼ Stunde) entfernt. Der Vf. schlägt vor, die Fällung in schwach alkal. Mittel (NaHCO₃) vorzunehmen und erst dann anzusäuern (¼ Stde. mit HCl 1,10 kochen, 5 Stdn. im sd. Wasserbade stehen, dekantieren, aufschwimmen in 1—2 ccm HCl, 100 ccm sd. W. zugeben, ¼ Stde. unter fortwährendem Schwenken erhitzen). Man erhält dabei richtige Werte und reine Ndd. — Aus den Versuchsergebnissen ist besonders für den Organiker noch hervorzuheben: Salpetersäure übt keinen Einfluß auf die Best. bei Ggw. von NaHCO₃, dagegen dürfen keine Ammoniumsalze vorhanden sein. Schwermetalle (Pyrit, Erzanalysen) üben keinen schädigenden Einfluß, wenn sie mit Na₂CO₃ ausgefällt u. abfiltriert sind, besonders ist bei Eisen ein kleiner Überschuß von Carbonat nötig. (Chem.-Ztg. 33. 17—18. 7/1. Lab. f. internat. Meeresforschung Kiel.) BLOCH.

Jaroslav Milbauer, *Über die Titration der Sulfite mit Permanganat*. Nach L. DE KONINCKs Lehrbuch der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse, III. Teil, S. 442, erhält man bei dieser Best. bessere Resultate, wenn man die *schweflige Säure* in eine im Überschuß abgemessene titrierte Permanganatlsg. gießt und den Überschuß des Permanganats bestimmt, statt die Permanganatlsg. zur Lsg. des Sulfits fließen zu lassen. Nach Beobachtungen des Vfs. gelegentlich von Unterss. der Löslichkeit von SO₂ in H₂SO₄ bei höheren Temp. gibt auch diese Methode schwankende Werte. Titriert man Sulfitlsgg. in einer mit konz. H₂SO₄ angesäuerten Permanganatlsg. und bestimmt den Überschuß des letzteren durch Resttitration (mit Oxalsäure, FeSO₄, H₂O₂, KJ u. Na₂S₂O₃), so fallen die gewonnenen Resultate im Vergleich zur jodometrischen Best. und zur Theorie zu niedrig aus; technisch genügend sind sie, wenn man eine Permanganatlsg. (1 ccm = 1 mg SO₂) in zehnfachem Überschuß mit mehr als 20 Vol.-% konz. H₂SO₄ ansäuert, sehr verd. Sulfitlsg. (maximal 1 ccm = 1,0 mg SO₂) zugebt und den Rest der Permanganatlsg. mit titrierter Oxalsäure, FeSO₄ oder H₂O₂, nicht aber mit KJ und Na₂S₂O₃ bestimmt. Einige Substanzen wie Brom, Jod u. andere üben nach LANG auf die Geschwindigkeit der Oxydationsdauer einen guten Einfluß aus u. machen die Rk. vollkommener auch bei niedrigerer Konzentration. Natrium- oder Bariumdithionat werden bei Ggw. von 10 Vol.-% konz. H₂SO₄ durch Permanganat nicht oxydiert; bei einem großen Überschuß von H₂SO₄ werden die *Dithionate* zerlegt, u. das entweichende SO₂ wird vollkommen oxydiert. Jod oxydiert sie nicht in alkal. Lsg., in saurer nur dann, wenn die Menge der zugefügten konz. H₂SO₄ die Grenze überschritten hat, bei welcher Dithionsäure zerlegt wird. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 17—24. 7/12. 1908. Lab. f. analyt. Chem. d. böhm. techn. Hochschule Prag.) BLOCH.

Wladimir Alexandrow, *Notiz zur qualitativen Analyse der schwefelsauren, schwefligsauren und thioschwefelsauren Salze*. Die Methoden von TREADWELL und die von WESTON u. JEFFREYS (Chem. News 97. 85; C. 1908. I. 1210) geben nach Erfahrungen des Vfs. nicht vollkommen richtige Resultate. Seine Methode gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit von *Bariumsulfat*, *Bariumsulfid* u. *Bariumthiosulfat* in W. (1 Tl. löst sich in 429700, bzw. 46000, bzw. 450 Tln.) und auf das verschiedene Verhalten von Silberthiosulfat u. Silbersulfid. Ersteres zerfällt bei

gewöhnlicher Temp. unter Abscheidung von Ag_2S , letzteres verändert sich nicht. — Man löst etwa 0,1 g der Mischung in etwas W., gießt in kleinen Mengen in die kochende Lsg. von überschüssigem $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in 50 ccm W., kocht noch einige Zeit, läßt einige Stdn. stehen, filtriert vom Nd. (bestehend aus BaSO_4 u. einem Teil des BaSO_3) ab, wäscht aus u. untersucht ihn in bekannter Weise auf schweflige S. u. Schwefelsäure. Das Filtrat fällt man mit AgNO_3 -Lsg., läßt 30—40 Minuten stehen zur Zers. von $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$, setzt wenig NH_3 zu, filtriert von Ag_2S ab, säuert das Filtrat (enthaltend Ag_2SO_3) mit HCl an, filtriert von AgCl , ohne zu erhitzen, setzt zum Filtrat NH_4Cl bis zum Verschwinden der Trübung u. oxydiert mit Bromwasser, worauf sich bei Ggw. von H_2SO_3 BaSO_4 ausscheidet. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 31 bis 32. 7/12. 1908. Lab. d. Realschule Serdobsk Gouv. Saratow.) BLOCH.

H. Klopstock, *Die aktive Substanz der Chlorate*. (Vgl. GARTENMEISTER Chem.-Ztg. 31. 174; 33. 677; CARLSON, GELHAAR, Chem.-Ztg. 33. 604; C. 1907. I. 1565; 1908. II. 827. 443 u. PONNSDOBF S. 215.) Das sogenannte aktive Chlor GARTENMEISTERS, an welchem das bei der Elektrolyse der Chlorkaliumlaugen als Nebenprod. entstehende Kaliumchlorat besonders reich ist, ist weder aktives Chlor, noch chlorigsaureres Kalium, noch eine hypothetische Chlorsauerstoffsäure, sondern *Kaliumbromat*, welches sich aus dem bei der Elektrolyse von KCl an der Anode freiwerdenden Br bildet u. mit dem *Kaliumchlorat* als isomorphes Gemisch ausfällt. Durch Ferrosulfat wurde es teilweise zu Bromid reduziert, das in saurer Lsg. mit überschüssigem Bromat Brom abspaltet, u. das Bromat reagiert auch mit KJ in schwefelsaurer Lsg. unter Jodabscheidung. Vielleicht läßt sich auch bei Chlorat anderer Herkunft Bromat nachweisen. Die Laugen von der Elektrolyse von NaCl geben nicht die Rkk. einer aktiven Substanz, da sich Br bisher wohl in KCl , nicht aber in NaCl nachweisen ließ. (Chem.-Ztg. 33. 21. 7/1. Aussig.) BLOCH.

A. Hes, *Über die gewichtsanalytische Bestimmung der Salpetersäure*. Aus den Verss. des Vf. über die Verwendbarkeit des Nitrons zur gewichtsanalytischen Best. der Salzsäure, auch bei Ggw. von anderen durch Nitron fällbaren oder nicht fällbaren Zusätzen, geht hervor, daß die Methode ganz zuverlässige Resultate liefert, wenn in einer etwa 0,1%ig. Nitratlg. gearbeitet wird, während stark konz. Lsgg. nicht scharfe, sondern etwas höhere Resultate liefern, verd. Lsgg. dagegen gar nicht oder nur unvollständig gefällt werden, bei Wasser z. B. müssen größere Mengen (1 l u. mehr) mit Nitron auf ein kleines Volumen eingedampft werden. — *Dextrin*, *Gelatine* und auch andere *organische* Verbb., welche durch Nitron nicht gefällt werden, hindern die Krystallisation des Nitronnitrats, während Aluminiumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat, Kaliumphosphat, Magnesiumchlorid, Weinsäure, Saccharose und Glucose die genaue Best. der Salpetersäure nicht beeinträchtigen. — Bei Anwesenheit von *Oxalsäure*, welche ebenso wie Chlorsäure mit Nitron unl. Salze liefert, erhält man höhere Zahlen, ohne daß jedoch die Differenz in irgend welchen Beziehungen zu der Menge der vorhandenen Oxalsäure steht. *Chlorsäure* dagegen fällt das Nitron als Nitronchlorat, wenn die Lsg. 0,25% HCClO_3 enthält; daher kann die Methode zur gleichzeitigen Best. von HCClO_3 und HNO_3 nebeneinander verwendet werden, wenn die Menge der einen S. bekannt ist oder nach einer anderen Methode bestimmt wird. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 81—98. Febr.)

DITTRICH.

J. Peset, *Zum Nachweis des Phosphors*. Beim MITSCHERLICH'schen Phosphornachweis erfolgt das Leuchten auch schon im Kochkolben und in der zum Kühler führenden Röhre besonders dann sehr deutlich, wenn man den Inhalt des Kolbens zum Kochen erhitzt, etwas abkühlen läßt u. nochmals erhitzt. Zum Nachweis der *Empfindlichkeit dieser Rk.* brachte Vf. in einen 400 ccm fassenden Glaskolben, in dessen

Hals mittels Gummistopfen ein 60 cm langes u. 6 mm weites Glasrohr eingefügt war, verschiedene Mengen einer Verreibung eines Streichholzkopfes = 0,55 mg P in W. zum Sieden. Bei Flüssigkeitsmengen, welche nur noch 0,0171 mg P = $\frac{1}{33}$ Streichholzkopf enthielten, war sehr deutliche, bei 0,0085 mg P = $\frac{1}{64}$ Streichholzkopf deutliche, bei 0,0042 mg P = $\frac{1}{128}$ Streichholzkopf schwache und bei 0,001 mg P = $\frac{1}{612}$ Streichholzkopf eine kaum wahrnehmbare Phosphorescenz zu bemerken. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 35—36. Jan. Wiesbaden. Lab. FRESSENIUS.) DITTRICH.

Zygmunt Romański, *Die Phosphorsäurebestimmung in der Thomasschlacke durch Wägung des gelben Phosphorammoniummolybdatniederschlages*. Vf. beschreibt eine Abänderung (vgl. CHMIELEWSKI, Chemik Polski 3. 221 [1903]) des v. LORENZschen Verf. u. gibt eine genaue Arbeitsvorschrift. Es wird die von WAGNER vorgeschriebene Ammoniummolybdatlsg. verwendet; zum Trocknen des Nd. dient statt Ä. Bzn. (D. 0,640—0,700); die Fällung wird in Ggw. einer Mischung von Salpeter- u. Schwefelsäure (34 ccm H_2SO_4 [D. 1,84] in 1 l HNO_3 [D. 1,2]) vorgenommen, wodurch die Fällung nicht sofort entsteht, so daß sich größere Krystalle von konstanter Zus. bilden können. Im Vergleich zum WAGNERSchen Verf. ergaben sich bisweilen Unterschiede bis 0,2% P_2O_5 ; untereinander stimmten die Ergebnisse sehr gut überein. (Chem.-Ztg. 33. 46—47. 14/1. Dublany. Landwirtsch.-chem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

C. Hartwich und F. Toggenburg, *Nachweis von arseniger Säure durch Mikrosublimation*. Vff. haben versucht, den Nachweis von As_2O_3 durch Sublimation zu vervollkommen. Sie benutzen dazu folgende App.: Ein Glasrohr von ca. 12 mm Durchmesser und 10 mm Höhe wird auf ein Uhrglas gesetzt. In das Glasrohr kommt die zu untersuchende Substanz, z. B. ein Gemenge von ausgeglühtem Seesand und As_2O_3 , welche in 0,1 g 0,1—0,01 mg des letzteren enthält. Das Uhrglas kommt über einen Mikrobrenner und der Glaszylinder wird bedeckt mit einem quadratischen Glasplättchen von ca. 50 mm Seitenlänge. Die Flamme des Brenners soll nicht höher wie 5 mm sein, während die Entfernung Flammenbasis bis Uhrglas 30—40 mm betragen soll. Man erhitzt während 10—15 Min. und läßt dann langsam erkalten. Auf diese Art werden Sublimats erhalten, welche selbst, wenn sie nur aus $\frac{1}{100}$ mg As_2O_3 bestehen, beim Schiefhalten des Glasplättchens deutlich wahrgenommen werden können. Zur näheren Identifizierung des so erhaltenen Sublimats kann man auf folgende Weise das As_2O_3 in das Ag-Salz überführen: das Sublimat wird ca. 5 Min. in einem Tropfen W. auf dem Dampfbade erwärmt unter Erneuerung des verdunsteten W. und mit einem Tropfen $AgNO_3$ -Lsg. (0,1% ig.) vermischt, andererseits nähert man einen Tropfen einer ganz verd. NH_3 Lsg. dem Rande des Mischungstropfens auf dem Glasplättchen, bis sich die beiden Fl. berühren. Es entsteht sofort ein gelblicher Nd. von Silberarsenit, der sich aber größtenteils im überschüssigen NH_3 wieder löst. Die gelbe Farbe des Nd. ist charakteristisch. Diese Methode läßt sich auch zu toxikologischen Zwecken verwenden, doch ist sie nicht so empfindlich wie die MARSHsche Methode, sie übertrifft aber als orientierende, leicht auszuführende Vorprobe die meisten anderen. Zur Abscheidung des As_2O_3 bedienten sich Vff. der Capillaranalyse nach GOPPELSROEDER (Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte zu Basel 19. Heft 2. 1; C. 1908. I. 760). Zum Schluß wird noch erwähnt, daß sich die Mikrorok. mit KJ nicht zur Identifizierung des As_2O_3 -Sublimats eignet. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 831—34. 26/12. 1908.) HEIDUSCHKA.

Geo. M. Howard, *Die Bestimmung von Antimon und Arsen in Blei-Antimonlegierungen*. Da bei der früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 378; C. 1908. I. 1488) angegebenen Art des Vorgehens sich leicht etwas As verflüchtigen kann, empfiehlt Vf., die Legierung in der folgenden Weise aufzuschließen: Die fein ver-

teilte (am besten durch ein ziemlich feines Sieb getriebene) Legierung erhitzt man mit HCl, bis die Einw. aufhört. Dann entfernt man den Kolben von der Heizplatte, setzt ca. 0,5 ccm HNO₃ hinzu u. läßt kurze Zeit stehen, bis die rötliche Färbung auftritt. Schüttelt man dann den Kolben, so lösen sich Sb u. As schnell u. vollkommen auf. Nun läßt man ca. 5 Min. lang stark kochen u. verfährt weiter in der früher angegebenen Weise. Die angegebene Zeit des Durchlüftens ($\frac{1}{2}$ Stde.) hängt von der Menge des vorhandenen oxydierbaren Salzes (SnCl₂) ab. Beim Abfiltrieren des Arsensulfids wird Zeit gespart, wenn die Lsg. nicht stärker verd. wird, als zum Auswaschen der Röhren etc. nötig ist. Bei Sb-reichen Legierungen muß genügend Weinsäure (5 g genügen meist) angewendet werden. Krystallisiert PbCl₂ aus, so muß ein größerer Überschuß von Dicarbonat verwendet werden, doch ist dann der Endpunkt weniger scharf. Beim Oxydieren der As₂O₃-Lsg. genügen meist 10 ccm 3%iger H₂O₂-Lsg. Die Lsg. muß deutlich alkal. sein. Scheidet sich S aus, so fügt man noch einige Tropfen NaOH hinzu. Bevor man mit dem Kochen aufhört, empfiehlt es sich, die Wände des Kolbens abzuspritzen, da sonst leicht etwas H₂O₂ unzers. bleibt und mit dem KJ reagiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1789—90. Nov. [31/8.] 1908. Philadelphia, Pa.)

ALEXANDER.

Jacob S. Goldbaum und Edgar F. Smith, *Die Trennung der Alkalimetalle auf elektrolytischem Wege*. In früheren Abhandlungen (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 447. 1445. 1455; C. 1907. II. 8. 2074. 2075) ist gezeigt worden, daß die Halogensalze einer Reihe von Metallen, u. zwar besonders der Alkali- u. Erdalkalimetalle mit Hilfe einer Quecksilberkathode u. einer rotierenden Silberanode quantitativ bestimmt werden können. Nach Verss. der Vff. können auch *Ammoniumsalze* (Chlorid, Bromid, Sulfoeyanat) in der gleichen Weise bestimmt werden. Die vollkommene Analogie der Ammoniumsalze mit den Salzen des Na, K, Ba, etc. scheint die Existenz eines Ammoniumamalgams u. die metallische Natur des NH₄-Radikals zu beweisen. Verss. mit *Caesiumchlorid*, *Rubidiumchlorid* u. *Lithiumchlorid* ergaben beim LiCl die befriedigendsten Resultate. LiCl kann leichter elektrolytisch als nach irgend einer gravimetrischen Methode bestimmt werden. Beim CsCl und RbCl zers. sich das Amalgam bei Ggw. geringer Mengen von Verunreinigungen sowohl in der inneren, als auch in der äußeren Abteilung der Zelle, u. es bildet sich infolgedessen an der Anode braunes Silberoxyd.

Vff. berichten sodann über Verss. zur *Trennung der Alkalimetalle* auf Grund des von FREUDENBERG (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 97; C. 93. II. 675) entwickelten Prinzips der Verwendung verschiedener Spannungen. Es konnten getrennt werden Natrium von K, Ammonium, Cs, Rb u. Li; Kalium von Rb, Cs, Li, Caesium von Rb, Lithium von Rb u. Cs. Die Zersetzungswerte von K- u. NH₄-Salzen liegen so nahe beieinander, daß eine Trennung nicht bewirkt werden konnte. Die bei den Trennungen angewandten Versuchsbedingungen müssen aus dem Original ersehen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1705—11. Nov. 1908. Univ. of Pennsylvania JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.)

ALEXANDER.

P. Philossophoff, *Zur Bestimmung des Ätzkalks*. Das Verf. von PÖPEL (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2080; C. 1908. II. 1538) beruht auf falschen Voraussetzungen (vgl. NOWICKI, Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2318; C. 1908. II. 2036). (Chem.-Ztg. 33. 67—68. 19/1.)

RÜHLE.

E. Rupp, *Zur Zinkbestimmung mittels Ferrocyan*. Das von RUPP u. SCHIEDT früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2430; C. 1902. II. 543) ausgearbeitete Verf. wird dahin abgeändert, daß an Stelle von Natriumacetat u. NaHCO₃ Natriumkaliumtartrat verwendet wird, das äußerst konstante Werte liefert. Die Oxydation des

Ferrocyanids durch Jod ist innerhalb einer Stunde sicher beendet. Zur Ausführung einer Zn-Best. läßt man die möglichst neutrale Zn-Lsg. in eine entsprechende Menge titrierter Ferrocyanidlg., die auf 50—100 ccm verd. wurde, einfließen; nach 20—30 Minuten, nachdem das Zinkferrocyanid in Zinkkaliumferrocyanid übergegangen ist, wird $\frac{1}{10}$ -n. Jodlg. zugefügt und nach einer Stde. der Überschuß davon mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat u. Stärke zurücktitriert. (Chem.-Ztg. 33. 3—4. 2/1. 1909. [August 1903.] Marburg.) RÜHLE.

D. B. Dott, *Eine Probe von verfälschter Mennige*. Eine untersuchte Probe von Mennige bestand aus 50% Mennige u. 50% rohem BaSO₄ u. war mit Anilinrot gefärbt. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 802. 19/12. [16/12.*] 1908. Edinburgh.) HEIDUSCHKA.

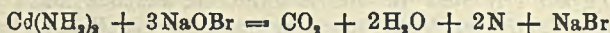
Ernst Alefeld, *Eine Vereinfachung der gravimetrischen Halogensilberbestimmung*. Um das Zusammenballen des Halogensilberniederschlags ohne Erwärmen rasch zu erreichen, setzt Vf. der zu fällenden Fl. 5 ccm Ä. hinzu u. läßt dann unter vorsichtigem Umschwenken des Becherglases Silbernitratlg. zufließen; wenn davon ein Überschuß vorhanden ist, ballt sich der Nd. zusammen und setzt sich ab. Das Filtrieren erfolgt sofort durch einen in einem gewöhnlichen Tiegel bis zur Gewichtskonstanz erhitzten Goochtiegel, welcher mit etwas Ä. befeuchtet ist; das Filtrat ist wasserklar. Das Halogensilber wird im Tiegel bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. — Verss. nach dieser Methode zeigten mit den nach den bisherigen Verf. ausgeführten Best. sehr gute Übereinstimmung. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 79—80. Jan. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) DITTRICH.

B. Ehrenfeld und A. Indra, *Zur volumetrischen Bestimmung des Wismuts*. Die von dem einen der Vff. (EHENFELD) früher (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 710; C. 1908. I. 171) mitgeteilten vergeblichen Verss., Wismut titrimetrisch zu bestimmen, wurden unter Verwendung der von REPITON (Moniteur scient. 21. 758; C. 1907. II. 2078) beschriebenen Cochenilletinktur wieder aufgenommen und lieferten damit sehr zufriedenstellende Resultate; nur muß dann von der verwendeten Uranylacetatlg. ein Abzug gemacht werden, welcher bei Anwendung 10 Tropfen Cochenilletinktur 0,02 ccm, bei 20 Tropfen 0,2—0,3 ccm beträgt. Die Ausführung der Best. geschieht folgendermaßen: Nach Ausfällung der schwach salpetersauren Bi-Lsg. durch überschüssige Natriumphosphatlg. in der Kälte wird auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, filtriert und vom Filtrat aliquote Teile mit der zur Bindung der freien HNO₃ genügenden Menge an Ammoniumacetat versetzt u. 10—20 Tropfen Cochenilletinktur, je nach dem Volumen, bis zur dunkelziegelroten Färbung zugegeben; die Lsg. wird mit einer gegen Cochenilletinktur u. Na-Phosphatlg. eingestellten Uranylacetatlg. titriert, bis die Farbe nach Übergang in Hellziegelrot in Grauweiß und schließlich scharf in Graugrün übergeht. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 24—26. Januar. Brünn. K. K. Techn. Hochsch. Lab. von Prof. Dr. J. HABERMANN.) DITTRICH.

Detlefsen & Meyer, *Zinnbestimmung in Weißblech*. Die Verf. von LUNGE u. MARMIER (Ztschr. f. angew. Ch. 8. 429. [1895.]) u. von ANGENOT (Ztschr. f. angew. Ch. 17. 521; C. 1904. I. 1429) gestatten nicht, genügend große Mengen Material zu verarbeiten, und das Verf. von MASTBAUM (Ztschr. f. angew. Ch. 10. 329. [1897.]; C. 97. II. 224) ist zu zeitraubend; dagegen gestattet das Verf. von MEYER, 20—50 g Blech in höchstens 20 Min. zu untersuchen. Hiernach wird das gereinigte, zerschnittene u. mit W. überdeckte Blech bei Kochhitze mit Na₂O₂ (auf 20 g Blech etwa 1 g) behandelt. Nach dem Aufhören der Gasentw. wird die Lsg. vom Blech abgossen, dieses selbst mit W. und dann mit A. gewaschen, getrocknet und gewogen. Hierbei wird auch etwa vorhandenes Pb mitgelöst; die Best. des wirk-

lichen Sn-Gehaltes wird dann in der vom Fe abgESPÜLTEN Lsg. nach LÖWENTHALS Verf. leicht vorgenommen. In einer Probe, fast Pb-freien Weißblechs wurden, berechnet aus dem Gewichtsverluste des Bleches, gefunden 1,20 u. 1,26% Sn, nach LÖWENTHAL durch direkte Best. des gel. Sn: 1,18 u. 1,26%. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 68—69. 8/1. 1909. [5/12. 1908.] Kopenhagen. DETLEFSEN & MEYERS Lab.) RÜHLE.

Adolf Jolles, *Beitrag zur quantitativen Harnstoffbestimmung*. Die nur für reine Harnstofflsgg. ohne organische Verunreinigungen brauchbare Methode besteht darin, daß die Harnstofflsg. zunächst mit stark alkal. Bromlauge behandelt, u. das überschüssige NaOBr reduziert wird; die nach der Gleichung:



gebildete CO_2 wird sodann durch HCl in Freiheit gesetzt und im Absorptionsapp. zur Wägung gebracht.

In einen Erlenmeyerkolben von 750 ccm Inhalt gibt man 100 ccm Bromlauge (30 g Br werden im $\frac{1}{2}$ l-Kolben in 400 ccm 10%ige Natronlauge gegeben und mit gleicher Natronlauge aufgefüllt), setzt 50 ccm der Harnstofflsg. zu und läßt den Kolben mit Bunsenventil 5 Min. unter Umschwenken stehen. Nun werden zur Reduktion 3 g DEVARDA'sches Gemisch (dasselbe wirkt ruhiger als reines Al-Pulver) zugegeben. Nach 2 Stdn. Stehens wird der Kolben mit Rückflußkühler und CO_2 -Absorptionsapp. verbunden und unter Durchsaugen CO_2 -freier Luft werden 200 ccm verd. HCl (1:4) durch einen im Stopfen angebrachten Tropftrichter zufließen gelassen; nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen wird noch $\frac{1}{4}$ Std. Luft durchgesaugt, und die App. werden gewogen. Da die Bromlauge CO_2 -haltig sein kann, muß vorher oder nachher ein Leervers. angestellt werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 26—30. Januar. Wien. Chem.-mikr. Lab. von Dr. M. u. Dr. AD. JOLLES.) DITTRICH.

J. Peset, *Über den Nachweis des Anilins*. Vf. untersuchte die Einw. verschiedener oxydierender Substanzen bei Ggw. von HNO_3 (nicht von HCl oder H_2SO_4) auf Anilin. 2 Tropfen Anilin mit 0,5 ccm HNO_3 (D. 1,4) und 0,2 g KClO_3 gibt erst Blaufärbung, dann unter Gasentw. (HCN) und Geruch nach Benzaldehyd und Phenol starke gelblichrote Färbung; aus der Lsg. fällt W. einen gelben Nd., unl. in Bzn. und PAe., fast unl. in Chlf., in Amylalkohol und in SS. rot l. Bei Anwesenheit von W. muß erwärmt werden. Die Rk. ist sehr empfindlich. — 1 Tropfen Anilin gibt mit 0,5 ccm HNO_3 und 0,2 g NaOCl anfangs starke Blaufärbung, welche allmählich braun und schließlich dunkelrot wird, gleichzeitig tritt Phenolgeruch auf. W. verursacht nur leichte Trübung; durch NH_3 geringe Änderung in braune Färbung, in Amylalkohol l. — 2 Tropfen Anilin geben mit 0,5 ccm HNO_3 u. 0,2 g NaNO_2 anfangs starke Blaufärbung, später dunkelbraunrote Färbung; beim Erwärmen wird die Farbe unter Trübung rot. W. fällt schmutziggelben Nd., in Amylalkohol rot l. mit charakteristischem Absorptionsspektrum.

1 Tropfen Anilin mit 0,5 ccm HNO_3 und 0,2 g PbO_2 gibt erst Grün-, später Blaufärbung, welche beim Erwärmen rot wird. — 1 Tropfen Anilin gibt mit 0,5 ccm HNO_3 und 0,2 g MnO_2 erst eine grünlichgelbe, allmählich grüne u. schließlich rote Färbung; W. erzeugt keine Fällung; in Amylalkohol ist die Färbung nur teilweise l. — 1 Tropfen Anilin, mit 0,5 ccm HNO_3 und 1 Körnchen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ versetzt, gibt erst rote, schließlich blaue Färbung, dann Gasentw. und wieder Rotfärbung. — 1 Tropfen Anilin mit 0,5 ccm HNO_3 und 0,2 g KMnO_4 giebt erst Rot-, dann Grün-, Schwarz-, Grün- u. Blaufärbung, welche in Amylalkohol l. ist; durch W. entsteht keine Fällung. — 1 Tropfen Anilin, mit 1 ccm 10%ig. Essigsäure und 0,2 g Na_2O gekocht, gibt citronengelbe, mit BaO , gelblichrote Färbung, in Amylalkohol

l., die Lsg. zeigt Absorptionsstreifen. Die Rk. ist noch gut zu erkennen auch bei Verdünnung von 1:1600. — Weitere Einzelheiten siehe im Original. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 37—40. Febr. Wiesbaden. Lab. FRESSENIUS.) DITTRICH.

Franz Herles, *Die Bestimmung des Zuckers im Saturationsschlamm*. Vf. stellt verschiedene Einwände, die gegen seine Methode (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 1—4; C. 1908. II. 1539) erhoben wurden, richtig. Die Methode, die von der Voraussetzung ausgeht, daß der Saturationsschlamm nicht mehr Kalk enthält, als zur Zers. des zugesetzten normalen Bleiacetates notwendig ist, damit basisches, aber kein freies Bleioxydhydrat entsteht, ist nicht zur Unters. von Saccharaten geeignet. Bei V. von abnormal alkal. Schlamm, könnte durch Verwendung einer konz. Bleizuckerlsg. (300 g auf 1 l) auch in diesem Falle die Methode mit Vorteil benutzt werden. Vf. teilt dann noch Verss. mit über die Zers. des *Kalksaccharates* u. Bindung des freien Kalkes im Saturationsschlamm durch l. Mg-, Al- u. Zn-Salze. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß eine solche Menge dieser Salze zugesetzt wurde, die zur Bindung von 1,47 g CaO genügen würde, was für 30 g Schlamm 4,9% CaO im Schlamm entspricht. Auch wurde der Einfluß der Ggw. dieser Salze auf die Polarisation bei einer Konzentration der polarisierenden Lsg. von 2,5° untersucht. Es zeigte sich, daß die Anwesenheit dieser Salze bei einem Zucker-gehalte von 2,5% keinen Einfluß auf die Polarisation ausübt, lediglich die Anwesenheit von CaO erniedrigt die Polarisation von 2,5 auf 2,2°. Bei Ggw. von 1,47 g CaO und der äquivalenten oder überschüssigen Mengen von Magnesiumchlorid, Magnesiumnitrat, Magnesiumacetat, Aluminiumnitrat, sowie der zur B. basischer Salze nötigen Menge von Bleiacetat und Bleinitrat erleidet die Polarisation keine Änderung. Magnesiumsulfat verringerte, selbst im Überschuß verwendet, die volle Polarisation um 0,15—0,20°. Die gleichzeitige Anwendung von basischen Bleiacetaten zur Klärung ist bei sämtlichen Mg-Salzen ausgeschlossen, ebenso bei Zn-Salzen. Bei Al-Salzen ist kein merklicher Unterschied in der Polarisation wahrzunehmen. Vf. kann auf Grund vieler Unters. seine Methode oder deren schnell auszuführende Modifikation, wonach auf 100 ccm 20%iger (Volumen) Bleizuckerlsg. 30 g Schlamm abgewogen werden, zur Best. des Zuckers im Saturationsschlamm empfehlen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 254—64. Jan.) BRAHM.

Karl Braungad, *Über Honig*. Italienische u. Havannahonige verhielten sich gegenüber der LEYSchen Probe gewöhnlich indifferent; bei den meisten Honigproben trat der von LEY als charakteristisch bezeichnete Schimmer an der Glaswandung nicht auf, während er an Lsgg. von Invert- und Rohrzucker wahrnehmbar war. Hinsichtlich der FIEHESchen Rk. wurden die Beobachtungen DRAWES (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 352; C. 1908. II. 1539) bestätigt, nur war die Rotfärbung bei erhitzten Honigen nicht so stark und schnell eintretend als bei verfälschten Honigen. — Der Aschengehalt reiner Honige kann bis auf 0,08% heruntergehen; die Best. der Phosphorsäure in der Asche ist wichtig, da Kunsthonige keine oder nur geringe Mengen Phosphorsäure enthalten. Chloride u. Sulfate kommen auch in reinen Honigen vor, so daß der Nachweis solcher im Verein mit dem positiven Ausfall der FIEHESchen Rk. eine Verfälschung eines Honigs nicht unbedingt sicher anzeigt. (Pharmaz. Ztg. 54. 16. 6/1. Berlin. Chem. u. bakt. Inst. von Dr. AUFRECHT.) RÜHLE.

Ludwig Well, *Die Erkennung gebleichter Mehle*. Die Ozonrkk. sind zur Erkennung gebleichter Mehle nicht zu gebrauchen; auch die Rk. auf N_2O_5 mittels des GRIESS-ILOSVAYschen Reagens versagt. Wird dagegen die Bleichung rückgängig gemacht, indem das verdächtige Mehl in einem verschlossenen Gefäße eine Stunde lang mit hindurchgesaugtem, trockenem H_2S aufgewirbelt wird, so zeigt der Vergleich des so behandelten Mehles mit dem ursprünglichen, ob gebleichtes Mehl vor-

liegt oder nicht. Ungebleichte Mehle haben nach dieser Behandlung das gleiche Aussehen wie vorher, während gebleichte Mehle dabei den Zustand, den sie vor der Bleichung hatten, wieder annehmen, ein Vorgang, der, natürlich viel langsamer, beim Aufbewahren gebleichter Mehle auch stattfindet (Nachdunkeln). (Chem.-Ztg. 33. 29. 9/1. Straßburg i. E.) RÜHLE.

O. Rammstedt, *Die Bestimmung des Trockenklebers im Weizenmehl*. Als Ersatz des BREMERSchen Trockenapp. benutzt Vf. kleine Reibeisen von Eisenblech oder statt der Nickelschalen von NEUMANN u. SALECKER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 735; C. 1908. II. 544) PETRISCHE Schalen aus Glas. Vergleichende Verss. unter Verwendung des BREMERSchen App., von Reibeisen u. Petrischalen ergaben, daß beim Trocknen im Lufttrockenschrank bei 120° oder im Vakuum bei 110° die Unterschiede zwischen den nach diesen 3 Verff. erhaltenen Werten praktisch belanglos sind. Der Trocknung im Vakuum ist stets der Vorzug zu geben, da beim Trocknen im Lufttrockenschrank bei 120° wie bei 105° der Kleber Veränderungen erleidet. Das Trocknen ist nach 1½ Stdn. als beendet anzusehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 16—18. 1/1. 1909. [9/11. 1908.]) RÜHLE.

W. M. Doherty, *Eine neue Methode der Milchprüfung*. Vf. verteidigt seine neue Methode der Milchprüfung (The Analyst 33. 273; C. 1908. II. 641) durch Best. des P₂O₅-Gehalts gegen Angriffe RICHMONDS und fordert zur genauen Innehaltung seiner Vorschriften auf. (The Analyst 34. 18. Jan.) DITTRICH.

Herbert S. Shrewsbury und Arthur W. Knapp, *Eine rasche Methode zur Entdeckung und Bestimmung von Formaldehyd in Milch*. Zu 5 ccm Milch setzt man in einem größeren Reagensglase 10 ccm einer frisch bereiteten Mischung von 0,1 ccm reiner HNO₃ (oder 1,6 ccm n. HNO₃) mit 100 ccm konz. HCl, schüttelt heftig, erhitzt die Mischung 10 Min. im Wasserbade auf 50° und kühlt auf 15° rasch ab. Bei Ggw. von Formaldehyd färbt sich die Fl. mehr oder weniger stark violett; durch Vergleiche mit Mischungen mit bekanntem Gehalt von Formaldehyd kann die in der zu untersuchenden Milch enthaltene Menge Formaldehyd bestimmt werden. Enthält die Milch mehr als 6 Tle. Formaldehyd in 1 Million Tln. Milch, so muß sie mit reiner Milch verd. werden. — Nur Ggw. von Formaldehyd gibt diese Rk.; borsäurehaltige, gekochte oder saure Milch geben keine Färbung. (The Analyst 34. 12—14. Jan. 1909. [2/12* 1908.]) DITTRICH.

Emil Baur und Hermann Barschall, *Über die Bestimmung des Fettes im Fleisch*. Das zu untersuchende, von Fett u. Sehnen befreite Fleisch wird durch die Fleischhackmaschine u. Zerquetschen in einer Reibschale breiig verrieben, davon werden 2 g in einem Standkolben abgewogen und teils in starker H₂SO₄, teils mit Pepsinsalzsäure gel. Von letzterer nimmt man 100 ccm; sie wird durch Lösen von 3 g Pepsin-MERCK in 500 ccm W. u. Zusatz von 100 ccm n. HCl bereitet. Die mit der Pepsinsalzsäure überschichteten Proben bleiben bis zur völligen Lsg. des Fleisches im 37° w. Brutschrank. Die mit starker H₂SO₄ zu behandelnden Proben werden mit 20 ccm H₂SO₄ (1 Vol. derselben von D. 1,81 auf 1 Vol. W.) auf einem Wasserbade 20—30 Minuten digeriert, bis sich das Fleisch gel. hat; darauf verd. man die Lsg. mit W. auf ca. 100 ccm. Die auf beide Arten erhaltenen Fleischsgg. werden in einem Scheidetrichter mit Ä. wiederholt ausgeschüttelt; die äth. Schicht läßt man in einem Becherglase eine zeitlang stehen, damit kleinste Wassertropfchen, die sie noch enthalten könnte, sich absetzen können. Der Ä. wird dann in ein gewogenes Destillierkölbchen übergeführt, bezw. filtriert, u. abdestilliert, der Rückstand ½ Stunde im Wasserdampfschrank gehalten, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 30. 55—62. Januar. 1909. [März 1908.] Berlin.) PROSKAUER.

Emil Baur, *Über die Bestimmung des Zuckers im Fleisch*. Vf. benutzt hierzu die MOLESCH-UDRANSKYsche Rk., die auf der Rotfärbung von α -Naphthol oder Thymol-Lsg. in Konz. H_2SO_4 durch Kohlenhydrate beruht. Nach der Modifikation, die hier beschrieben wird, läßt man von der zu prüfenden zuckerhaltigen Fl. aus einer Pipette 1 ccm auf den Boden eines mit einem eingeschlifenen Glasstopfen versehenen Reagensglases auslaufen, fügt 9 ccm reine H_2SO_4 hinzu, die man vorsichtig am Rande des Reagensglases herunterfließen läßt, und dann aus einem Tropf- glase 8—10 Tropfen einer alkohol. Thymollsg. (15 g Thymol in 100 ccm Lag.). Man vermischt die Fl. durch zweimaliges rasches Umdrehen des Glases. Bei Ggw. von Kohlenhydraten tritt eine je nach der Konzentration mehr gelbrote oder rosenrote Färbung auf, welche allmählich an Stärke zunimmt, bis die heiß gewordene Lsg. erkaltet ist. Die Färbung bleibt etwa einen Tag lang in Art und Stärke gleich. Die Farbstärke ist bis zu Gehalten von 0,6% Traubenzucker proportional der vorhandenen Menge an letzterem. Zur Best. der Zuckermenge benutzt Vf. das spektroskopische Verb. des gebildeten Farbstoffes, weil derselbe ein nach Lage und Begrenzung scharf charakterisiertes Absorptionsband besitzt, dessen Maximum im Grün bei $\lambda = 506 \mu\mu$ liegt. Bei steigender Konzentration des Farbstoffes entwickelt sich das Absorptionsband stärker nach der blauen Seite des Spektrums hin, schwächer nach der roten. Schließlich wird nur noch Rot, Gelb und ein Teil des Grünen durchgelassen, alles Blau und Violett aber absorbiert. Man kann durch Messung der Breite des Absorptionsstreifens einer gegebenen Lag. im Spektroskop ein Maß für den Gehalt derselben gewinnen, wenn man mit Glucoselsgg. bekannten Gehaltes die obige Rk. anstellt und damit die Absorptionskurve des Thymol-Furolofarbstoffes aufnimmt. Man erhält diese Kurve, indem man für eine Reihe von Glucosekonzentrationen die zugehörigen Breiten des Absorptionsstreifens an der Skala eines Spektroskops abliest u. die Werte in Koordinatenpapier einträgt. Die Skala des benutzten App. dient als Abszisse, während man zweckmäßig den Logarithmus der Konzentration zur Ordinate wählt. Der Rückschluß von solcher Ableseung auf die Zuckerkonzentration geschieht dann so, daß man auf der Absorptionskurve den Punkt aufsucht, welcher der Ableseung (einem bestimmten Abszissenwert) entspricht und auf der Ordinate den zugehörigen Logarithmus der Konzentration entnimmt. Die Beobachtung geschah mit einem Spalt von $\frac{1}{4}$ mm Breite bei Auerlichtbeleuchtung in 1 m Entfernung vom Spalt; als Absorptionsgefäß diente ein Glastrog mit planparallelen Wänden von 11 mm lichter Weite.

Die Furolokr. tritt mit sämtlichen Kohlenhydraten ein, so daß man eigentlich mit ihr nur die Summe der vorhandenen Kohlenhydrate bestimmen kann. In den in Betracht kommenden Auszügen überwiegt jedoch die Glucose so sehr, daß die für die gesamten Kohlenhydrate gefundenen Werte bis auf einen meist zu vernachlässigenden Fehler als Glucose betrachtet werden können. Die Eiweißkörper geben zwar auch die Furolokr., die aber ca. 30-mal schwächer als bei Glucoselsg. ist und sich dadurch ausschalten läßt, daß man die hier in Betracht kommenden Albumine und Globuline vorher durch Kochen der Fl. entfernt; der in Lag. verbleibende Leim und das Hämoglobin geben die Furolokr. nicht in meßbarer Stärke. Die Genauigkeit, mit der aus der Absorptionskurve auf den Gehalt an Kohlenhydraten geschlossen werden kann, ist nicht groß; die Fehlergrenze bestimmt sich auf ca. 20% des absoluten Wertes des Gehaltes. Aber auch die üblichen Reduktionsverff. ergeben bei der Zuckerbest. in tierischen Fil. und Organauszügen kaum zuverlässigere Werte.

Es folgt eine tabellarische Übersicht über die Bestst. der Absorption des Farbstoffes bei verschiedenen Zuckerarten, Kohlenhydraten und Eiweißkörpern. Bei vergleichenden *Zuckerbest. im Harn* ergab es sich, daß die polarimetrischen Werte Mindestwerte sind, die spektralen sind denen der titrimetrischen Methode gleich

oder etwas höher; von 0,5% an abwärts wird das polarimetrische, wie das titrimetrische Verf. unsicher, während die spektrale Unters. ihre Schärfe behält.

Die Fleischauszüge werden aus 100 g von Sehnen, Fett etc. befreitem, mit 12,5 ccm W. zu einem Brei verriebenem Fleisch bei Ggw. einiger Tropfen Essigsäure durch kurzes Siedenlassen bereitet. Die eintarierte Fl. bleibt einen Tag lang stehen. Da Fleisch durchschnittlich 25% Trockensubstanz enthält, so besteht der Brei aus 200 ccm wss. Lsg.; die Konzentration des Zuckers darin ist halb so groß, als in dem angewendeten Fleisch. Der Brei wird abgesaugt. Rindfleisch ergab im Mittel 0,4%, Kalbfleisch 0,6%, Hammelfleisch 0,4%, Schweinefleisch 1,0 und Pferdefleisch 1,9% an Gesamtzucker. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 30. 63—73. Januar 1909. [März 1908.] Berlin.)

PROSKAUER.

C. Paal und Conrad Amberger, *Zur Kenntnis der Salze der flüchtigen Fettsäuren aus Butterfett und Cocosfett*. I. Versuche über das Verhalten der wasserlöslichen, flüchtigen Säuren aus Butterfett u. Cocosfett gegen Metallsalze. Zu den gemeinsam mit Adlung ausgeführten qualitativen Vers. dienten die bei Best. der REICHERT-MEISSLSchen Zahl (Verseifung mittels alkoh. KOH) erhaltenen Destillate, von denen je 100 ccm nach Neutralisation mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH tropfenweise mit den Metallsalzlsgg. versetzt wurden. Die erheblichsten Unterschiede ergaben sich bei Verwendung von Zinksulfat, das nur in den Destillaten aus Cocosfett Fällungen bewirkt. Wurden die alkal. gemachten Destillate vor dem Zusatz von Zinksulfat auf ein Drittel eingeeengt, so entstanden auch bei reinem Butterfett Fällungen, die bei Mischungen von Butterfett und Cocosfett mit zunehmendem Cocosfettgehalt zunahmen.

Bei quantitativen Vers. erwies sich der Unterschied in den Mengen der aus Butterfett u. aus Cocosfett erhaltenen Zinksalze als recht beträchtlich, da indes die absoluten Mengen sehr gering waren, wurden 10 g Fett verwendet und im übrigen wie bei 5 g, nur mit den doppelten Mengen der Reagenzien gearbeitet, sowie 220 ccm abdestilliert, von denen 200 ccm alkal. gemacht u. auf 66 ccm eingeeengt wurden. Zur Fällung dienten 4 ccm einer 20%ig. Zinksulfatlsgg. Die Ndd. wurden in GOOCHSchen Tiegeln abfiltriert, gewaschen u. bei 105—110° getrocknet. Im Mittel aus 15 Butterfetten wurden 44,4 mg (22,5—62,7 mg) Zinkfällung erhalten. In gleicher Weise wurden bei Cocosfett gefunden im Mittel von drei verschiedenen Fetten 148,5 mg (146—152 mg). Bei Butter-Cocosfettgemischen stieg im allgemeinen die Menge der Zinkfällung mit dem Gehalte an Cocosfett. Die tatsächlich erhaltenen Mengen der Zinksalze sind hierbei beträchtlich größer, als sie sich aus den Zinkwerten für reine Butter- und Cocosfette berechnen lassen.

II. Versuche über das Verhalten der wasserlöslichen u. unlöslichen flüchtigen Fettsäuren aus Butterfett u. Cocosfett gegen Metallsalze. Es wurden 5 g Fett mit 10 ccm alkoh. KOH (20 g KOH in 100 ccm A. von 70%) verseift; die Seife in 200 ccm W. gelöst und nach dem Ansäuern 110 ccm Fl. abdestilliert; die im Kühler erstarrten Fettsäuren wurden durch Überdestillieren von 40 ccm absol. A. mit dem wss. Destillat vereinigt u. das gesamte Destillat (150 ccm) nach dem Neutralisieren mit der Zinklsg. gefällt. Aus 18 Butterfetten wurden hiernach erhalten 37—61,5 mg Zinkfällung. Ein Cocosfett ergab 302 mg.

Wurde statt Zinksulfat Cadmiumsulfat verwendet, so ergaben sich (bei 19 Butterproben) 38,5—54 mg Cadmiumfällung, also geringere Schwankungen als bei Fällung mit ersterem. 2 Proben Cocosfett lieferten unter gleichen Bedingungen 304—356 mg Cadmiumfällung. Erstere Fällung ergab sich mit ranzigem, letztere mit frischem Cocosfett. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 1—22. 1/1. 1909. [11/11. 1908.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

RÜHLE.

C. Paal und Conrad Amberger, *Versuche zum Nachweis von Cocosfett in Butterfett*. Um die schwerer flüchtigen, in W. swll. SS. des Cocosfettes in Gemischen solchen mit Butterfett möglichst vollständig abzudestillieren, haben Vf. im Wasserdampfstrom destilliert unter Benutzung eines von AMBERGER konstruierten App. (Beschreibung im Original) der die Dest. im Dampfstrom innerhalb des Dampfentwicklers ausführen läßt. Hierdurch ist es möglich vor allem die Dampfzufuhr u. den Dampfdruck annähernd konstant zu erhalten u. somit bei Parallelvers. übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen. Es werden 2,5 g Fett mit 10 g Glycerin-Natronlauge verseift, die Seife in 50 ccm h. W. gel. u. durch Ansäuern die Fettsäuren abgeschieden. Nach dem Erstarren der letzteren, wird die Fl. abgesaugt u. die SS. in das Destillationsgefäß des App. gebracht. Innerhalb 35—40 Minuten werden 200 ccm abdestilliert u. die im Kühler erstarrten SS. durch Überdestillieren von 50 ccm absol. A. mit dem wss. Destillat vereinigt. Die nun 250 ccm betragende Fl. wird mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH alkal. gemacht, mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 zurücktitriert (Zahl der zum Neutralisieren der flüchtigen, in W. swll. Fettsäuren nötigen Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -n. KOH), dann alkal. gemacht u. auf 40—45 ccm eingeeengt. Nach dem Neutralisieren u. Auffüllen auf 50 ccm wird mit 2—4 ccm 20%ig. Cadmiumlg. gefällt, der Nd. im Gochtiegel ausgewaschen und bei 102—106° getrocknet. Die so erhaltenen in mg angegebenen Mengen Nd. werden als „Cadmiumzahl“ bezeichnet.

I. Versuche mit reinem Butterfett, Cocosfett u. Mischungen der beiden Fette. Die Cadmiumzahlen für Butter bewegten sich innerhalb 70—90, für Cocosfett innerhalb 441 und 470; bei Gemischen beider Fette steigen die Werte regelmäßig u. beträchtlich an. Durch Verss. mit reiner Butter-, Capron-, Capryl-, Caprin- u. Laurinsäure wurde festgestellt, daß Butter- u. Capronsaures Cd an den Fällungen mit Cd-Salz nicht beteiligt sind, sicher dagegen Caprin- und Caprylsäure, letztere fast vollständig. In welchem Umfange Laurin- u. Myristinsäure an den Fällungen beteiligt sind, steht noch nicht fest.

II. Fütterungsversuche. Fütterung mit Cocoskuchen ließ entsprechend der Erhöhung der Gaben davon ein Ansteigen der Werte der Cadmiumzahl erkennen, indes bei mäßigen Gaben davon nicht in dem Maße als bei der POLENSKEschen Zahl. Erst bei reichlicher Cocoskuchenfütterung erreicht die Cadmiumzahl Werte, die einen Zusatz von 10% Cocosfett zu dem Butterfette vortäuschen könnten. Bei Fütterung mit Rüben macht sich bei altmilchenden Kühen wie bei den andern Konstanten so auch bei der Cadmiumzahl der Einfluß der Vermehrung der flüchtigen unl. SS. bemerkbar, doch erscheinen, im Gegensatz zu den andern Konstanten, noch alle Butterfette mit einer REICHERT-MEISSLSchen Zahl nicht über 27 und einer VZ. nicht über 232—233 normal. Bei Butterfetten frischmilchender Kühe finden sich bei Rübenfütterung Cadmiumzahlen bis 130.

III. Einfluß der Lactation. Die Verss. ergaben ein Zurückgehen der Glyceride der flüchtigen l. u. unl. SS. mit fortschreitender Lactation; die hierdurch bedingten Änderungen der Cadmiumzahl können bei der Beurteilung der Butterfette kaum Schwierigkeiten bieten.

Zur Beurteilung der Butterfette mittels der Cadmiumzahl schlagen Vf. auf Grund ihrer zahlreichen Verss. mit Vorbehalt folgende Grenzzahlen vor: Butter ist als mit Cocosfett vermischt zu beanstanden wenn 1. die Cadmiumzahl über 100 und die JUCKENACK-PASTERNAKSche Differenz innerhalb $+4,25$ bis $-3,5$ liegt. — 2. Wenn bei einer VZ. von höchstens 235 und einer JUCKENACK-PASTERNAKSchen Differenz von höchstens bis zu -8 die Cadmiumzahl den Wert 110 übersteigt. — 3. Wenn bei einer VZ. von höchstens 235 u. einer JUCKENACK-PASTERNAKSchen Differenz von mehr als -8 die Cadmiumzahl über 120 liegt. — 4. Wenn bei einer VZ. von über 235 die Cadmiumzahl über 130 liegt. — 5. Eine Butter, deren REICHERT-MEISSLSche Zahl 28 und mehr beträgt, sollte nicht mehr

beanstandet werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 17. 23—51. 1/1. Erlangen Pharmaz.-chem. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

Henrik Bull und J. C. F. Johannesen, *Zur Charakterisierung der Trane durch die Bromadditionsprodukte*. Die Best. der Bromide von Fetten u. Fettsäuren nach HEHNER und MITCHELL (The Analyst 23. 310; C. 99. I. 381) bereitet bei Tranen Schwierigkeiten beim Filtrieren. Vff. haben daher das Verf. zur *Best. der Fettsäurebromide* wie folgt abgeändert: Man löst 0,9—1,1 g Fettsäure in 25 ccm einer Mischung von 1 Vol. Eg. u. 5 Vol. trocknen Ä. (statt in reinem Eg.), kühlt in Eiswasser ab u. läßt unter steter Kühlung u. dauerndem Schütteln sehr vorsichtig tropfenweise (höchstens 1 Tropfen in der Sekunde) 0,5 ccm Brom zufließen. Nach wenigstens 3-stündigem Stehenlassen bei Zimmerwärme filtriert man durch ein Asbeströhrchen, wäscht 3 mal mit je 5 ccm der Eg.-Ä.-Mischung u. dann 2 mal mit je 5 ccm Ä. (statt nacheinander mit Eg., A. u. Ä.) aus, trocknet 2 Stdn. bei 100° u. wägt. Die Mengenverhältnisse müssen genau innegehalten werden, da Verss. mit wechselnden Mengen Fettsäure, Eg. und Ä. bei gleichbleibender Brommenge, die unter verschiedenen Bedingungen zugegeben wurde, zeigten, daß die Ausbeute an Bromiden infolge ihrer Löslichkeit in Ä. und besonders in Eg. durch die Mengenverhältnisse der letzteren stark beeinflußt wird, u. ihre Zus. je nach der Menge des Eg. wechselt. Die abgeschiedenen Bromide sind als Mischungen von wenigstens 2 Individuen aufzufassen, von denen das eine einen sehr hohen Bromgehalt haben muß. Handelsproben von medizinischem Dorschleberöl aus echten Lofotenölen gaben nach obiger Methode sehr gut stimmende Werte. Bezüglich einiger Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Chem.-Ztg. 33. 73—74. 21/1. Bergen. Norwegen.) HAHN.

Jos. Byšavý und B. Hac, *Einfache Bestimmung des Essigs in Fabriken*. Beschreibung eines einfachen App. für Titration des Essigs mittels n. NaOH. Der Grundteil der Bürette für die Lauge entspricht 3 ccm und kann in $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{12}$ geteilt werden. Da 1 Grundteil 1 g Essigsäure in 100 ccm Essig entsprechen soll, so sind in einer Spezialpipette stets 18,012 ccm Essig abzumessen. (Chem.-Ztg. 33. 57. 16/1.) RÜHLE.

Johannes Brode und Wilhelm Lange, *Beiträge zur Chemie des Essigs mit besonderer Berücksichtigung seiner Untersuchungsverfahren*. Nach einer Erörterung unserer heutigen Auffassung von dem Wesen starker und schwacher SS. und einigen Verss. mit *Indicatoren*, wobei die Ergebnisse der Unterss. von FRIEDENTHAL, SALM, SALESSKY und FELS durch eigene Beobachtungen nachgeprüft wurden, um eine für die Zwecke der Essigprüfung geeignete Stufenfolge von Normalflüssigkeiten mit bestimmtem Wasserstoffionengehalt und von Indicatoren herzustellen, gehen Vff. auf die qualitative Prüfung und quantitative Best. starker SS. ein. Die für den Umschlagspunkt der geprüften 23 Indicatoren erhaltenen Ergebnisse sind gemeinsam mit den von anderen Untersuchern erhaltenen in einer Tabelle zusammengestellt. Es wurde dabei auch geprüft, ob sich der Umschlagspunkt durch Erwärmen ändert. Da wir Indicatoren für alle Gebiete der Wasserstoffionkonzentration haben, wird man in einer Lsg. mit unbekanntem Wasserstoffionengehalt diesen bis auf die Genauigkeit von etwa einer Zehnerpotenz mit Hilfe des geeigneten Indicators ermitteln können. Ein Indicator, dessen Farbumschlag bei einer höheren Wasserstoffionkonzentration als 10^{-7} liegt, ist zur Titration der Essigsäure unbrauchbar. Es kommen daher nur *Phenolphthalein* und α -*Naphtholbenzoin* in Betracht; *Poirriers Blau* ist als Indicator wegen der großen Unbeständigkeit der Farbe nicht gut anwendbar. Praktisch wird man nur das Phenolphthalein benutzen; das Auftreten

der Rosafärbung entspricht genau dem Neutralisationspunkt, ein Überschuß von Alkali gibt sich durch Farblosigkeit, bezw. stärkere Färbung zu erkennen. In gefärbten Lsgg. kann der Neutralisationspunkt durch Tüpfeln auf Indicatorpapier meist festgestellt werden. Ein für Titrationsen brauchbares Phenolphthaleinpapier ließ sich nicht herstellen. Dagegen gelang es auch in stark gefärbtem Essig, sowohl in reinem Weinessig, wie in mit Zuckerkouleur versetzter Essenz bei genügend starker Verdünnung mit W. den Umschlag des Phenolphthaleins scharf zu beobachten. Statt dessen kann man mit einiger Schärfe durch Tüpfeln auf *violettem Lackmuspapier* die Best. ausführen; als Neutralisationspunkt muß man den Punkt ansehen, bei dem rotes oder violettes Papier stark gebläut wird.

Sobald dem Essig eine starke S. zugesetzt worden ist, wird sich diese durch eine Erhöhung des Wasserstoffiongehaltes zu erkennen geben. In n., also 6%ig. Essigsäure beträgt die Wasserstoffionkonzentration $10^{-2.9}$, wenn aber eine starke S. in $\frac{1}{100}$ -n. Konzentration anwesend ist, beträgt sie mehr als $10^{-2.9}$; die Indicatoren *Tropäolin 00* und *Methylviolett* müssen daher in diesem Fall eine andere Farbe zeigen, als in reiner Essigsäure. Eine starke S., die im Essig in einer etwa 0,1-n. Konzentration enthalten ist, läßt sich sowohl mit Tropäolin 00, das eine tiefere Rotfärbung, als auch mit Methylviolett, das eine mehr blaue als violette Farbe annimmt, erkennen. Das von THOMS u. GILG empfohlene *Rosanilinchlorhydrat* läßt sich nicht gut zur *titrimetrischen Best. starker SS. im Essig* verwenden, weil der Farbenunterschied nur in sehr dünner Schicht wahrzunehmen ist. Zum qualitativen Nachweis starker SS. sind solche Verf. unbrauchbar, bei denen nicht eine Best. der Wasserstoffionzunahme, sondern eine Unters. auf Anionen vorgenommen wird, da die Salze mit den in Frage kommenden Anionen Cl, Sulfat, Nitrat im Essig vielfach vorhanden sind. Mit Kongopapier u. einem genau nach GLASERS Angabe hergestellten Methylorangepapier werden ungenaue Ergebnisse erhalten. Recht brauchbar ist das Verf. von SCHIDROWITZ (The Analyst **28**. 233; C. 1903. II. 742). Diejenigen Indicatoren, mit deren Hilfe man die Ggw. starker SS. im Essig erkennen kann, eignen sich auch zu deren quantitativer Best.

Ungleich schärfer als durch Indicatoren lassen sich Wasserstoffionkonzentrationen durch Verfolg des zeitlichen Verlaufs von Rkk., auf welche das Wasserstoffion proportional seiner Konzentration katalytisch einwirkt, ermitteln. Daher versuchten Vf. in ähnlicher Weise, wie dies bei der Best. des Säuregrades des Weines geschieht (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **23**. 189; C. 1906. I. 96), mittels der *Inversionsgeschwindigkeit einer Rohrzuckerlag. im Essig den Zusatz stärkerer SS. festzustellen*; sie haben dies Verf. in einem in der Arbeit beschriebenen App. bei der Temp. des sd. Chlf. ausgeführt. Da die Resultate jedoch schon durch die Ggw. geringer Mengen Weinsäure beeinträchtigt werden, so läßt sich das Verf. zur quantitativen Best. stärkerer SS. im Essig im allgemeinen nicht empfehlen. Die SCHIDROWITZsche Rk. kann zu Verwechslungen der Weinsäuren mit den Mineralsäuren nur dann Veranlassung geben, wenn freie Weinsäure in höherer Konzentration zugesetzt ist.

Die weiteren Mitteilungen erstrecken sich auf die *Ermittlung der Abstammung des Essigs*; hier werden die Verss. über die Best. des Glycerins, des Extraktes beschrieben, ferner der Nachweis und die Best. der Oxalsäure, der Borsäure, die Prüfung auf Cu, Pb, Sn, Zn, Salicylsäure u. Benzoesäure. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **30**. 1—54. Berlin. Januar.)
PROSKAUER.

Stanley B. Benedict und Frank Gephart, *Die Bestimmung von Harnstoff im Harn*. 5 ccm Harn u. ebensoviel verd. HCl (1:4 oder auch stärker) bringt man in ein ziemlich weites Reagensglas, bedeckt dieses mit einer aus Bleifolie über die Öffnung gefalteten Kappe u. erhitzt in einem kleinen Autoklaven $\frac{1}{2}$ Stdn. lang auf 150—155° (6 Atm.). Nach dem Abkühlen spült man den Inhalt des Reagens-

glases in einen KJELDAHL'schen 800 ccm-Destillationskolben, verd. auf ca. 400 ccm, setzt 20 ccm 10%iger NaOH hinzu und dest. ca. 40 Min. lang in überschüssige n. Säure. Man titriert dann den Säureüberschuß zurück und berechnet, nach Abzug des vorher bestimmten $\text{NH}_3\text{-N}$, den Harnstoff-N. — Die Methode gibt etwas höhere Resultate, als die FOLIN'sche Methode, was Vf. auf Nebenwirkungen des bei der letzteren zur Anwendung gelangenden MgCl_2 zurückführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1760—64. Nov. 1908. Chicago, Ill., Northwestern Univ. Medical School, Lab. of the Referee Board of Consulting Scientific Experts to the U. S. Dep. of Agr.)
ALEXANDER.

Adolf Jolles, *Zur quantitativen Eiweißbestimmung im Harn*. Vergleichende Verss. haben ergeben, daß durch Zusatz bestimmter Mengen einer Mischung von 50 ccm 1%ig. Essigsäure, 50 ccm Formol des Handels und 15 g NaCl zu abgemessenen Mengen der zu untersuchenden Fl. die Fällung des Eiweißes ebenso quantitativ erfolgt, wie nach der Methode von SCHERER, und zwar auch in eitrigen und schleimreichen Harnen unvergleichlich schneller, und der Harn läßt sich leicht filtrieren. Die Ausführung geschieht wie folgt: Zu 100 ccm der zu untersuchenden Fl. werden, nachdem sie gegebenenfalls mit verd. Essigsäure neutralisiert worden sind, 5 ccm obiger Mischung zugegeben, ca. 30 Min. im kochenden Wasserbade erhitzt, bis sich die über dem ausgeschiedenen Eiweiß befindliche Fl. geklärt hat. Der Nd. wird schnell durch ein gewogenes Filter filtriert, mit h. W., A. und Ä. gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Das Filter mit Inhalt wird hierauf in einem Pt-Tiegel verascht und gewogen, und die Asche von dem gewogenen Eiweiß in Abzug gebracht. Die Differenz ergibt den Eiweißgehalt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 598—99. [13/11. 1908.] Vortrag vor d. 80. Vers. Deutscher Naturf. u. Ärzte in Köln.)
HEIDUSCHKA.

F. Utz, *Über die Bestimmung von Alkaloiden, Bitterstoffen und Glucosiden mittels des Zeiß'schen Eintauchrefraktometers I.* 1. Kaffein. Der Gehalt wss. Lsgg. von Kaffein ist leicht und schnell mittels des Eintauchrefraktometers zu bestimmen, da der Refraktionswert der prozentualen Menge direkt proportional ist, wie schon HANUŠ u. CHOCENSKÝ (Ztschr. f. Unters. Nahrung- u. Genußmittel 11. 313; C. 1906. I. 1463) gezeigt haben. Das Verf. ist für alle koffeinhaltigen Genußmittel etc. anwendbar, wenn die Isolierung in einer der Art des Genußmittels entsprechenden Weise erfolgt (vgl. Original). — 2. Morphin. W. ist wegen der geringen Löslichkeit des Morphins in W. ungeeignet, und verd. HCl zu umständlich zu verwenden. Als sehr geeignet hat sich zur Darst. einer Lsg. Methylalkohol erwiesen. Da indes die verschiedenen Arten Methylalkohol nicht gleichen Brechungsindex besitzen, so ist die Differenz $N-n$ (N = Refraktometeranzeige der Lsg., n = Refraktometeranzeige des hierzu verwendeten Methylalkohols) Skalenteile zu bilden; eine mittels Lsgg. reinen Morphins in Methylalkohol aufgestellte Tabelle zeigt ihre Abhängigkeit von der Konzentration. — 3. Chinin. Zur Aufstellung einer Tabelle dienten Lsgg. reinsten, entwässerten Chinins in Methylalkohol, die zugleich auch für Chininhydrochlorid gilt. Für das Chininsulfat dient eine besondere Tabelle. Für die Best. des Chinins in Chinarinde u. Chininpräparaten ist ein geeignetes Verf. noch nicht gefunden worden. — 4. Brucin. Es wurden Lsgg. reinsten entwässerten Brucins in Methylalkohol verwendet. (Chem.-Ztg. 33. 47—49. 14/1. München.)
RÜHLE.

L. Duparc, *Über einige Eigenschaften und Reaktionen der ätherischen Öle*. (Mitbearbeitet von A. Monnier.) Vf. hat Unterss. über die Verf. zur Identifizierung der in Absinthlikören enthaltenen äth. Öle ausgeführt; einige der dabei erzielten Ergebnisse werden von ihm in vorliegender Arbeit mitgeteilt.

Emulsionsvermögen (*pouvoir émulsionnant*) der äth. Öle. Setzt man alkoh. Lsgg. gewisser äth. Öle bestimmte Mengen W. zu, so scheiden sich die Öle aus und es bildet sich eine Emulsion; dabei lassen sich dreierlei Erscheinungen berücksichtigen, nämlich 1. ist eine bestimmte Menge W. nötig, um in einem bestimmten Volumen der ursprünglich klaren alkoh. Lsg. eine schwache, bleibende Trübung hervorzurufen; das Auftreten der Trübung erfolgt beim *Trübungspunkt* (*point de trouble*); 2. eine weitere bestimmte Menge W. ist nötig, um die alkoh. Lsg. vollständig in eine Emulsion umzuwandeln; Vf. spricht in diesem Falle von einem *Emulsionskoeffizienten* (*coefficient d'émulsion*); und 3. läßt sich die Undurchsichtigkeit der fertigen Emulsion — nach Vf. der eigentliche *Trübungsgrad* (*degré de trouble*) — bestimmen. Diese drei Werte sind natürlich abhängig vom anfänglichen Gehalte der Lsgg. sowohl an A., als auch an äth. Öl. Vf. verwendete bei seinen Verss. stets 2^o/₁₀₀ig. Lsgg. folgender äth. Öle in 60^o/₁₀₀ig. A.: Wermut-, Cumin-, Rainfarn-, Pfefferminz-, Fenchel-, Sternanis-, Ysop-, Coriander- und Anisöl, sowie solche von Thujon. Zur Best. der einzelnen Werte wird derart verfahren, daß man zu 10 ccm der betreffenden Lsg., die sich in einem dünnwandigen, 2 cm im Durchmesser haltenden Zylinder mit eingeschliffenen Stopfen befinden, aus einer geeichten Bürette tropfenweise so viel W. zufließen läßt, bis eine schwache, bleibende Trübung auftritt; schwieriger zu treffen ist der zweite Punkt, u. meist sind einige Tastverss. nötig, um ihn genau zu ermitteln: man setzt der alkoh. Lsg. zunächst so viel W. zu, daß die Emulsion vollständig zu sein scheint, schüttelt dann mit einer Mischung von Magnesia und Talk und filtriert; bleibt das klare Filtrat auf Zusatz von W. klar, so hat man schon zuviel, wird es dagegen getrübt, so hat man zu wenig W. zugegeben und muß die zuzusetzende Menge W. dementsprechend abändern. Vf. hat gefunden, daß man nach 5—6 Bestst. meist zum Ziele kommt u. daß man bei Wiederholungen übereinstimmende Zahlen erhält. Die Summe der bis zur Trübung und der bis zur B. einer Emulsion verbrauchten Wassermengen ergibt den Emulsionskoeffizienten. Die erhaltene Emulsion gibt man schließlich in einen Glaszylinder, stellt diesen auf ein weißes Blatt Papier, auf das man vorher mit feinen Strichen ein Netz gezeichnet hat, u. bestimmt nun die Höhe der Flüssigkeitssäule, bei der man beim Hindurchschauen das Bild des Netzes nicht mehr unterscheiden kann; diese Höhe ergibt den dritten Wert.

Aus den durchweg bei 20° angestellten, im Original durch Zahlen belegten Verss. ergibt sich, daß ein beträchtlicher Unterschied in den Wassermengen, die nötig sind, um die alkoh. Lsgg. der verschiedenen untersuchten Öle zu trüben, nicht existiert. Gesättigte NaCl-Lsg. und 75^o/₁₀₀ig. Zuckerlsg. verhalten sich etwas anders als reines W., von der Zuckerlsg. verbraucht man in den meisten Fällen etwas mehr. Die zur B. einer Emulsion nötigen Wassermengen schwanken bei den untersuchten Ölen etwa im Verhältnis von 1:2; Pfefferminzöl erfordert den größten, Ysopöl den geringsten Wasserzusatz. Auffallend ist, daß NaCl-Lsg. erst in größeren Mengen als reines W. Emulsion erzeugt. Der Undurchsichtigkeitsgrad der Emulsion ist bei den untersuchten Ölen sehr verschieden u. schwankt im Verhältnis von etwa 1:20; nach der Höhe der Flüssigkeitssäule läßt sich folgende (aufsteigende) Reihe angeben: Anis-, Sternanis-, Fenchel-, Ysop-, Cumin-, Coriander-, Wermut-, Pfefferminz- und Rainfarnöl. Die mit NaCl-Lsg. bereiteten Emulsionen sind bei allen genannten Ölen viel undurchsichtiger, als die nur mit W. dargestellten; dagegen zeigen die mit Zuckerlsg. bereiteten Verschiedenheit, trüber als die mit W. gewonnenen sind sie nur bei Pfefferminz-, Rainfarn- und Corianderöl. Die 2^o/₁₀₀ig. Thujonlsg. läßt sich unter den angegebenen Bedingungen nicht in eine Emulsion überführen. Da also die verderbliche Wrkg. ausübenden Bestandteile des Absinthlikörs in alkoh. Lsg. die geringste Trübung geben, so ist ein sich auf den Grad der Trübung gründendes Kriterium für die Schädlichkeit der betreffenden

Liköre ein Unding (vgl. SANGLÉ-FERRIÈRE und CUNIASSE, Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 428; C. 1907. II. 173).

Quantitative Bestimmung der äth. Öle. Das rationellste Verf. zur Best. besteht darin, die Öle aus der Lsg. durch W., dem ein geeigneter Zusatz gemacht worden ist, auszufällen, sie mit einem geeigneten Lösungsmittel (Ä., PAe. etc.) aufzunehmen und nach Entfernung des Lösungsmittels den Rückstand zu trocknen u. zu wägen; Vf. betont zwar, daß ihm in diesem Falle genügende Erfahrung nicht zur Seite steht, ist aber der Meinung, daß dieses Verf. Resultate gibt, die der Wahrheit sehr nahe kommen. Dagegen hält er dafür, daß die auf das Jodabsorptionsvermögen der äth. Öle gegründete Methode von SANGLÉ-FERRIÈRE und CUNIASSE (Ann. Chim. analyt. appl. 8. 17; C. 1903. I. 543) wenig sicher ist und jedenfalls noch sehr eingehend nachgeprüft werden muß.

Identifizierung von Wermutöl u. seinesgleichen in einer Mischung äth. Öle. Die schädigende Wrkg. des im Absinthlikör enthaltenen Wermutöles u. ähnlicher Öle (Rainfarn-, Salbeiöl) ist auf das in diesen vorkommende Thujon zurückzuführen; dieses läßt sich aber, wie schon bekannt, in den aus den Absinthlikören gewonnenen Destillaten sicher nach LEGAL mittels Nitroprussidnatrium nachweisen; vgl. SANGLÉ-FERRIÈRE und CUNIASSE, a. a. O. — ROCQUES, Ann. Chim. analyt. appl. 13. 227; C. 1908. II. 449. — DUPARC u. MONNIER, Ann. Chim. analyt. appl. 13. 378; C. 1908. II. 1748. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 28. 609—39. 15/12. [Sept.] 1908. Genf.)

HELLE.

Ernest J. Parry, *Citronenöl*. Wie zu erwarten, erscheint seit dem Erdbeben in Sizilien viel verfälschtes *Citronenöl* auf dem Marke. Da Citronenölterpene augenblicklich nicht in reichlicher Menge zur Verfügung stehen, so ist die Verfälschung meist eine etwas gröbere; Vf. untersuchte in den letzten Wochen außer einigen mit Citronenölterpeuen verschnittenen Ölen (D. 0,852—0,856, $\alpha_D = +62$ bis $+64^\circ$; Citralgehalt 1,5—2%) solche, die Zusätze von (30—50%) Paraffinöl (white petroleum), von Ricinus- oder Terpentinöl erfahren hatten. (The Chemist and Druggist 74. 121. 23/1.)

HELLE.

Alex. H. Bennett, *Die Bestimmung der Aldehyde im Citronenöl*. Die von WALTHER (Pharm. Zentralhalle 40. 621; C. 99. II. 942) angegebene Methode zur Best. der Aldehyde im Citronenöl ändert Vf. in folgender Weise ab: 20 ccm des Citronenöles werden mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Hydroxylaminchlorhydratlsg. in 80%ig. A. gemischt und hierzu 8 ccm n., alkoh. Kalilösung und 20 ccm starker A. gegeben. Die Mischung wird $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht, erkalten gelassen, auf 250 ccm aufgefüllt und unter Anwendung von Phenolphthalein neutralisiert. Die Fl. wird sodann mit $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 titriert, indem man Tropfen einer sehr verd. Methylorangelsg. auf einer weißen Platte verteilt und damit Tropfen der zu titrierenden Fl. zusammenbringt. Die Zahl der verbrauchten ccm S., abgezogen von der bei einem Leervers. ohne Anwendung von Citronenöl verbrauchten, gibt die Menge des in Rk. getretenen Hydroxylamins, durch Multiplication mit 0,076 erman das Gewicht des Citrals. — Diese Methode prüfte Vf. mit reinem Citral von KAHLBAUM und untersuchte selbst gepreßte Citronenöle verschiedener Herkunft, in denen der Citralgehalt zwischen 4,3—5,2% schwankte. (The Analyst 34. 14—17. Jan. Messina.)

DITTRICH.

Charles Arragon, *Über eine neue Farbenreaktion des Petroleums*. Werden in einem Glaszylinder etwa gleiche Teile Petroleum und HNO_3 (D. 1,4) anhaltend geschüttelt, so färbt sich amerikanisches Petroleum schön violett und die untere Säureschicht gelb. Österreichisches, galizisches u. russisches Petroleum färben sich

hierbei intensiv gelb, die Säureschicht braun; bei Gemischen des ersteren mit den letzteren 3 Sorten tritt zuerst eine schwach violette Färbung auf, die nach 10 bis 25 Sek. in Gelb umschlägt. Es können hiernach noch 10% österreichischen Petroleums in amerikanischem nachgewiesen werden. (Chem.-Ztg. 33. 20—21. 7/1. Basel. Lab. d. Verbandes schweiz. Konsumvereine.) RÜHLE.

Albert Fernan, *Zur Analyse von Hydrarg. tannic. oxydul.* Vf. führte nach folgenden 4 Methoden Hg-Bestst. in Hydrarg. tannic. aus: 1. Nach dem vom Vf. modifizierten Verf. der Pharmacopoea Austr. VIII. 2. Nach dem von RUPP und NÖLL (Arch. der Pharm. 243. 1; C. 1905. I. 959) angegebenen Verf. mittels Rhodanlösung. 3. Nach dem jodometrischen Verf. (RUPP, S. 45) und 4. nach der Hypophosphitmethode (Pharm. Post 1899. 720). Dabei erwies sich die Rhodantitrimetrie als die geeignetste Methode, u. Vf. empfiehlt daher für die Pharmakopöe folgende Arbeitsweise: 0,3 g werden nach Art der KJELDAHLschen Verbrennung mit 10 ccm konz. H_2SO_4 20—25 Min. auf dem Drahtnetz gekocht. Nach dem Erkalten wird mit 80—100 ccm W. verd., abermals erkalten gelassen und nach Zusatz von 2 ccm Eisenalaunlg. mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanlg. auf Gelbrotfärbung titriert. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 46. 664—65. 12/12. 1908. Wien. Zentrallab. d. K. K. Medikamenteneigenregie.) HEIDUSCHKA.

Ludwig Wolter, *Eine empfindliche Reaktion auf Galalith.* Galalith ist ein Prod. der Einw. von Formaldehyd auf Casein. Zur Darst. wird Magermilch mit Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten behandelt, das Casein aus der erhaltenen Lsg. mit SS. ausgefällt, abfiltriert, durch Druck, dann durch wochen- oder monatelanges Austrocknen entwässert. Die erhaltenen Platten werden mit Formaldehyd durchtränkt und aufs neue getrocknet. Es entsteht so ein gelblichweißes, stark durchscheinendes Prod. von hornartiger Beschaffenheit (D. 1,317—1,35), das durch Zusatz von Farbstoffen zur Caseinlg. oder durch Einkneten von Korkpulver, Ruß, Holzstoff etc. in das gefällte Casein gefärbt wird. Es werden daraus vorzügliche Nachahmungen von *Schildpatt* erzeugt. Im Gebrauch wird es bald rau und unansehnlich. — Zur Unterscheidung von Schildpatt dient folgende empfindliche Rk.: Kocht man ein kleines Schnitzelchen Galalith mit einigen Kubikzentimetern rauchender HNO_3 , so wird ein schweres, gelbes, krystallinisches Pulver ausgeschieden, das weder in W., noch in organischen Lösungsmitteln l. ist. Reines Schildpatt dagegen löst sich in kochender rauchender HNO_3 vollständig auf und hinterläßt nur feine, durchsichtige, kaum wahrnehmbare Hüllen. Auf Zusatz von W. wird die Lsg. trübe u. scheidet erst bei längerem Stehen schleimige Flocken aus, die sich schon äußerlich von dem aus Galalith mit HNO_3 sofort entstehenden Nd. unterscheiden. (Chem.-Ztg. 33. 11. 4/1. Berlin.) BLOCH.

Technische Chemie.

B. Wigersma, *Reinigung des Abwassers der Kartonfabriken.* Die praktische Ausführung der Vorschläge von SJOLLEMA (S. 226) dürfte wegen der hohen Kosten, die das Verf. mit sich bringen würde, kaum möglich sein. Bevor man der Frage, wie sich das Abwasser der Kartonfabriken nutzbar machen läßt, näher treten kann, wird es nötig sein, sich über die chemische Zus. der Abfallprod. genauer zu orientieren. (Chemisch Weekblad 6. 39—43. 9/1. Groningen.) HENLE.

A. Van Bijlert, *Bemerkung zu der Mitteilung Sjollemas über die Reinigung des Abwassers von Kartonfabriken.* Ein Reinigungsverf., welches dem von SJOLLEMA

(S. 226) vorgeschlagenen ähnlich ist, wird schon seit vielen Jahren in der Zuckerindustrie angewandt. Die hier gesammelten Erfahrungen dürften auch für die Kartonfabriken von Interesse sein. (Chemisch Weekblad 6. 44. 9/1. Wageningen.)

HENLE.

B. Sjollema, *Reinigung des Abwassers der Kartonfabriken*. Vf. glaubt nicht, daß die Kosten seines Verf. so hoch sind, wie WIGERSMA (vgl. das Ref. auf S. 594) annimmt. Bis man über die chemische Zus. des Abwassers unterrichtet ist, darüber können noch viele Jahre hingehen. (Chemisch Weekblad 6. 57—59. 16/1. Utrecht.)

HENLE.

M. L. de la Vallée-Poussin, *Gegenwärtiger Stand der Nitratindustrie Norwegens*. Durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Beschreibung der Gewinnung von Nitraten aus atmosphärischem Stickstoff. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 1—18. 10/1.)

HENLE.

Wm. Mason, *Die Darstellung der Ammoniaksoda*. Die Grundzüge des Ammoniakverf. gaben DYAR u. HEMMING 1838 zum ersten Male bekannt (Zusatz von festem Ammoniumcarbonat, später von Ammoniumbicarbonat zu einer gesättigten NaCl-Lsg.). 1854 leiteten SCHLOESING u. ROLAND einen CO₂-Strom durch eine ammoniakal. NaCl-Lsg. Das ist noch heute die Methode des SOLVAY-Verf. Der Vf. bespricht die weitere Entw. des Prozesses, besonders in England, hauptsächlich berücksichtigt er das bei der Carbonation in den Salzlaugenrückständen verbliebene und verlorene Natriumbicarbonat, die Verss. zu dessen Gewinnung, sowie die Ammoniakblasen. Dem Ammoniaksodaverf. wird noch immer nicht die gebührende Sorgfalt gezollt, sonst müßten Anlagen existieren, die mit dem SOLVAY-Verf. erfolgreich in Wettbewerb treten könnten. (Chem.-Ztg. 33. 19—20. 7/1.) BLOCH.

Walther Stöger, *Elektrolytische Zinkgewinnung*. Vf. bespricht das LASZYNSKI'sche Verf. der elektrolytischen Zinkgewinnung. Dabei wird das Zinkerz bei so niedriger Temp. geröstet, daß möglichst viel Zinkulfat entsteht, alsdann wird es mit verd. Schwefelsäure ausgelaut. Die Lauge wird durch Luftfeinblasen von den Eisenoxydulspuren, von den letzten durch wenig Permanganat befreit. Die Laugung wird systematisch so gestaltet, daß zum Schluß die schon mit Zn gesättigte Lsg. mit frischem Erz zusammenkommt, dadurch wird das Fe₂O₃ durch ZnO abgeschieden. Cu, Cd, As werden als Sulfide durch H₂S abgeschieden. Das Mn ließe sich nur auf umständlichem Wege entfernen. Um aber dessen Wrkg. auf das abgeschiedene Zn unschädlich zu machen, umgibt man die Anode mit einem enganliegenden Überzug aus einem flüssigkeitsdurchlässigen Gewebe, wodurch die B. von Übermangansäure verhindert wird. Als Elektrolyseure dienen mit Blei ausgeschlagene Holzböttiche. Die 8 Kathoden bestehen aus Zn, die (9) Anoden aus Pb. Man arbeitet mit 1500 Amp. und 4 Volt und erhält in 24 Stdn. 41,5 kg Zn. Die saure Endlaugung dient zur erneuten Erzauslaugung. Man elektrolysiert, bis die Kathoden 20—30 mm dick sind. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 57. 1—5. 2/1. Wien.) MEUSSER.

Edmund O. von Lippmann, *Rübenzuckerfabrikation*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. 33. 45—46. 14/1. 57—59. 16/1.) BLOCH.

Albert P. Sy, *Geschichte, Fabrikation und Analyse von Ahornprodukten*. (Forts. von Journ. Franklin Inst. 166. 249; C. 1908. II. 1646.) Beschreibung der Methoden zur Ermittlung von D., Trockenrückstand, Feuchtigkeit, Gehalt an Eiweißstoffen, Äpfelsäure, Asche, Saccharose, Invertzucker und Glucose; Best. des Bleiwertes, Unters. auf Farbe u. Schaumbildung von *Ahornprodd.* (Journ. Franklin Inst. 166. 321—52. Nov. 433—45. Dez. 1903. Univ. Buffalo.) MEISENHEIMER.

Wm. L. Dudley, *Die Filtration alkoholischer Flüssigkeiten durch Holzkohle*. „Kentucky-“ oder Bourbon-Branntweine werden aus in ihrer Zus. stark schwankenden Gemischen von Korn, Reis u. Malz (Gerstenmalz, Kornmalz oder beiden) hergestellt. Auf die gleiche Weise werden aus den gleichen Körnerfrüchten „Tennessee“-Branntweine gewonnen, nur werden die letzteren unmittelbar nach der Dest. durch Holzkohlenfilter geschickt. Die Holzkohle wird vorzugsweise aus Zuckerahornholz dargestellt.

Nach Verss. des Vf. beruht die Wrkg. der im Original genauer beschriebenen Holzkohlefilter, durch die unter anderem auch die charakteristischen Gerüche der verschiedenen Kornbranntweine beseitigt werden, auf folgendem. Zunächst werden durch einfache Filtration fette Öle u. andere im Dest. unl. Substanzen entfernt. Lösliche Bestandteile werden z. T. durch Adsorption, zum größeren Teil aber durch Diffusion in die Holzkohlenteilchen entfernt, von denen die Fl. mit höherem Mol.-Gew. länger zurückgehalten werden, während die Fl. von niedrigerem Mol.-Gew. schneller durch das Filter fließen. Die Höhe der Holzkohlenschicht, die Größe der Teilchen, die Dichtheit der Packung u. die Geschwindigkeit der Filtration sind deshalb Faktoren, die den Prozeß wesentlich beeinflussen. Fließt die Fl. zu schnell, so ist der Anteil von Konstituenten mit höherem Mol.-Gew., die in die Holzkohle gehen, gering, u. es wird deshalb nur wenig Fuselöl zurückgehalten. Ist der Durchfluß zu langsam, so werden diese Konstituenten durch Diffusion wieder vom Branntwein aufgenommen. Bleibt die Fl. lange genug mit der Holzkohle in Berührung, so wird, abgesehen von der geringen, durch Adsorption festgehaltenen Menge, nichts aus dem Branntwein entfernt. Furfurol, sowie fette und äth. Oele werden wahrscheinlich vollkommen durch Adsorption zurückgehalten, da sie in jedem Falle vollkommen beseitigt werden. Oxydationsprozesse treten wahrscheinlich nicht auf, da in den Poren der Holzkohle befindlicher Sauerstoff durch die ersten Anteile des Destillats entfernt wird, die das in der Holzkohle enthaltene Alkali auslaugen und darum in die Destillationsblasen zurückgebracht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1784—89. Nov. 1908. Furman Hall, VANDEBILT Univ.) ALEXANDER.

G. Winterfeld, *Über die Denaturierung von Baumwollsaatöl*. Die nach den Vorschriften des seit 1. März 1906 gültigen Warenverzeichnisses zum deutschen Zolltarif zur Denaturierung von *fetten Ölen*, insbesondere von Baumwollsaatöl, zugelassenen Mittel, wie Rosmarinöl, erhöhen die Betriebskosten gegenüber der früher vorgesehenen, aber wegen der Möglichkeit einer Renaturierung nicht mehr zulässigen Denaturierung mit 3% h. Kalilauge, D. 1,29, oder k. Natronlauge, D. 1,34, erheblich. Es wurde daher versucht, festzustellen, ob durch Verwendung stärkerer Laugen u. größerer Mengen der Laugen, als sie früher vorgesehen waren, die Renaturierung von Baumwollsaatöl so erschwert oder unwirtschaftlich gemacht werden kann, daß Kali- oder Natronlauge als Denaturierungsmittel wieder zugelassen werden können. Verss. mit je 100 g gereinigtem, amerikanischen Baumwollsaatöl, das mit 3, 5, 7,5, 10 u. 15% h. KOH, D. 1,29 u. 1,32, sowie mit 5, 10 u. 15% k. NaOH, D. 1,34 u. 1,38, bzw. Verss. mit 1 kg Öl, das mit 15% NaOH, D. 1,33, denaturiert war, zeigten nun, daß es zwar technisch möglich ist, aus dem mit 10—15% KOH, D. 1,32, oder NaOH, D. 1,34, denaturiertem Öl etwa 60—80% Öl wiederzugewinnen, welches zur Herst. von Speisefetten, wenn auch nur geringerer Sorten, verwendbar ist; indessen erscheint es fraglich, ob diese Wiedergewinnung lohnend ist. Daher dürfte der letztgenannte Zusatz an KOH oder NaOH nach obigen Verss. eine wirksame Denaturierung herbeiführen. (Chem.-Ztg. 33. 37—38. 12/1. Groß-Lichterfelde West. Kgl. Materialprüfungsamt.) HAHN.

Gustav Hefter, *Giftige Erdnußkuchen*. Bezugnehmend u. a. auf die Mitteilungen von E. KRÜGER (Chem.-Ztg. 30. 999; C. 1906. II. 1625), W. MOOSER

(Landw. Vers.-Stat. 60. 321; C. 1905. I. 118) u. F. SCHMIDT (Ztschr. f. öffentl. Ch. 12. 242; Chem.-Ztg. 30. 882; C. 1906. II. 550 u. 1283; Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 245; C. 1908. II. 632) ist Vf. der Ansicht, daß die in ganz unbeabsichtigter Weise in die Erdnuß- u. andere Ölkuchen gelangenden *Ricinussamenteile* (man verarbeitet — besonders in Frankreich — mit denselben Betriebsapp. manchmal abwechselnd Ricinussaat u. andere Ölsämereien) nicht als Beimengungen oder gar Verfälschungen, sondern als „Verunreinigungen“ zu bezeichnen sind. Jeder gewissenhafte Ölfabrikant solle darauf achten, daß alle App. u. Maschinen, die zur Verarbeitung von Ricinussamen benutzt werden, nicht auch zur Verpressung von Ölsämereien dienen dürfen, deren Preßrückstände als *Kraftfuttermittel* verkauft werden. Vf. weist an Hand zahlreicher Beobachtungen in der Literatur auf die große Gefahr hin, die das V. von Ricinuspreßrückständen in *Futtermitteln* mit sich bringt. Sollte die Wrkg. des *Ricins* bei Verarbeitung der Ricinusbohnen überhaupt abgeschwächt werden (vergl. F. SCHMIDT, l. c.), so kann dies nur in ganz bescheidenem Maße geschehen. Ein einwandfreies Futtermittel müsse frei von Ricinuselementen sein. (Seifensieder-Ztg. 35. 1276—78. 18/11. 1336—37. 25/11. 1908.) VOLLAND.

Ed. Graefe, *Die Alkoholkerze und ihre Nachfolger*. In Forts. einer früheren Mitteilung über Mischungen von *Paraffin mit hochschmelzenden Stoffen* (Chem.-Ztg. 28. 1144; C. 1905. I. 306) berichtet Vf. über die vielfachen Bemühungen, dem Paraffin seine transparentes Äußere zu nehmen u. ihm die weiße Farbe der Stearin-Paraffingemische zu verleihen. So sind schon wenige Procente A. geeignet, dem Paraffin seine Transparenz zu nehmen. Die so erhaltenen *Alkoholkerzen*, betreffs deren Herst. und Unters. Vf. des näheren eingeht, dürften inzwischen wohl ganz verschwunden sein, da sowohl die Festigkeit in der Wärme, als auch die Lichtausbeute wesentlich geringer als bei Kompositions- oder Paraffinkerzen war. Auch verschwand beim Lagern allmählich das schöne Äußere dieser Kerzen in dem Maße, als sich der A. verflüchtigte. Eine Verwendung der höheren Homologen des A. hat den Nachteil, daß diese Homologen einen unangenehmen Geruch zeigen, u. daß mit steigendem C-Gehalt ihre Löslichkeit in Paraffin zunimmt, die Fähigkeit, das Paraffin opak zu machen, dagegen fällt. Von den Ketonen läßt sich dasselbe wie von den AA. sagen. Ein Zusatz von Paraffinöl bewirkt beim Lagern der Kerzen den sog. Schwitzprozeß u. große Biegsamkeit. Vf. ist der Ansicht, daß mit Fll. das erstrebte Ziel kaum zu erreichen sei, u. bisher noch kein Ersatzmittel das Stearin zu verdrängen vermochte. (Seifensieder-Ztg. 35. 1275 bis 1276. 18/11. 1908. Webau.) VOLLAND.

Carl G. Schwalbe, *Teerfarbenfabrikation und Farbenchemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. 33. 9—11. 5/1. 31—32. 9/1. 38—40. 12/1. 59—60. 16/1. 66—67. 19/1. Darmstadt.) BLOCH.

C. Gavard, *Die Anwendung von Titansalzen in der Wollfärberei*. Das *Titankaliumoxalat* ermöglicht es dem Wollfärber, Alizarin- und Anthracenfarbstoffe, sowie eine ganze Reihe anderer künstlicher Farbstoffe leicht und bequem in einem Bad auf Wolle auszufärben und licht- und walkechte Färbungen zu erzielen. Für sich allein angewandt, gibt das Salz nur schwache Ausfärbungen; durch Zusatz von Oxalsäure jedoch erhält man schöne, lebhaft Nuancen. Die Vorteile des Verf. bestehen in kurzer Kochdauer, leichtem Abmustern, da schon nach halbstündigem Kochen die Farbe vollständig entwickelt ist, Kohlenersparnis infolge der kürzeren Kochdauer und in der Möglichkeit, auf altem Bade weiter zu arbeiten. In erster Linie wird sich das Titanverf. zum Aufsatz geküpter Wollen eignen, wo es sich darum handelt, die Wolle durch rasches Färben zu schonen. (Färber-Ztg. 20. 8 bis 12. 1/1.) HENLE.

Franz Erban, Fortschritte und Verbesserungen in der Anwendung der Alizarin-farbstoffe in löslicher Form. Alkal. Alizarinlsgg. sind bekanntlich außerordentlich empfindlich gegen Kalk, u. es werden daher, wenn man solche Lsgg. mit Brunnenwasser verdünnt, sofort Fällungen von Kalklacken gebildet. Behandelt man dagegen *Alizarin* bei Ggw. schwach alkal. Mittel mit Gelatine oder Leim, so erhält man Substanzen, deren Lsgg. durch Kalk nicht ausgefällt werden, u. die auch den sonst zu beobachtenden Farbumschlag in Violett nicht zeigen. Die Prodd. lassen sich in der Weise gewinnen, daß man Alizarin mit der zum Lösen erforderlichen Menge Borax, der gleichen Menge Leim oder Gelatine und möglichst wenig W. erhitzt, bis eine Probe beim Eintropfen in hartes W. dies rubinrot und nicht mehr violett färbt, und zur Trockne eindampft. Durch Einleiten von CO₂ in eine k., stark verd. Lsg. eines solchen Präparats erhält man eine stroh- bis ledergelbe Ausscheidung, die mit W. eine klare, schwach rötliche Lsg. ergibt. Gemeinsam mit **Richard Doht** ausgeführte Verss. ergaben, daß man ähnliche Präparate auch unter Verwendung gewisser organischer Aminosäuren erhält; es scheint sich um chemische Verb. des Alizarins mit der Gelatinesubstanz u. bestimmten Eiweißbestandteilen zu handeln.

Es wurden Verb. von Blaustichalizarin mit Glykokoll, Oxanilsäure, Asparagin, Anthranilsäure, m- und p-Aminobenzoesäure, Dimethylaminobenzoesäure, Phenylglycin, Aminosalicylsäure, Tyrosin, **WITTESchem** Pepton und Casein hergestellt; jedesmal wurde soviel Borax zugesetzt, daß klare Lsg. erfolgte, und alsdann zur Trockne eingedampft. Die Lsg. des Glykokollpräparats wurde durch hartes W. sofort violett gefärbt, zeigte also ein von dem der Gelatineverb. abweichendes Verhalten; auch die mit Oxanilsäure und Aminosalicylsäure hergestellten Präparate wurden beim Verdünnen mit hartem W. sofort als Kalklacke ausgefällt. Die übrigen Präparate waren ebenso wie die Gelatine- und Leimverb. mehr oder weniger beständig gegen kalkhaltiges W.; insbesondere verzögerte Pepton die B. des Kalklacks außerordentlich. — Die praktische Bedeutung der Alizarin-gelatinepräparate liegt darin, daß sie bei der Anwendung in der Färberei infolge ihrer geringen Alkalinität weder der Beize schaden, noch das Anfärben hindern können, andererseits aber wegen der in ihnen enthaltenen labilen Alizarindoppelverb. die Lackbildung nur in dem Maße erfolgen kann, als diese Doppelverb. in Berührung mit der Faser dissoziiert. Hierdurch und durch die Möglichkeit, mit löslichen Alizarinverb. zu arbeiten, wird ein langsames, gleichmäßiges Auffärben, gutes Eindringen des Farbstoffs in die Faser und gleichmäßiges Durchfärben gewährleistet. (Färber-Ztg. 20. 5—8. 1/1. 24—27. 15/1. Wien. Techn. Hochschule.) **HENLE.**

V. Clement, Das Färben künstlicher Fasern. Es werden die bekannten Methoden zur Herst. künstlicher Fasern zusammengestellt, die Verff. zum Bleichen u. Färben derselben beschrieben und die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale der verschiedenen Fasern angegeben. (Färber-Ztg. 20. 1—4. 1/1.) **HENLE.**

Patente.

Kl. 5a. Nr. 205411 vom 24/11. 1907. [29/12. 1908].

Jegor Israel Bronn, Rombach i. Lothr., Verfahren zur Verhütung von Explosionen schlagender Wetter. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß der Ozongehalt der Luft, welcher namentlich beim plötzlichen Eintritt einer starken *Luftdepression* sehr stark ist, imstande ist, die Explosionsgefahr schlagender Wetter von starker Verdünnung, welche unter normalen Verhältnissen als ungefährlich be-

zeichnet werden können, außerordentlich zu steigern. Zur Vermeidung der schlagenden Wetter wird daher die zur Bewetterung der Gruben dienende *atmosphärische Luft*, bevor sie nach den grubengashaltigen Stellen gelangt, möglichst weitgehend *entozonisiert*.

Kl. 12i. Nr. 205262 vom 25/4. 1908. [23/12. 1908].

Gustav Teichner, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsperoxyd*. Das bekannte Verf., *Wasserstoffsperoxyd* dadurch zu erzeugen, daß man Wasserdampf mit großer Geschwindigkeit gegen h. Körper bläst, bezw. an Heizquellen rasch vorbeibewegt, wird dadurch rationeller gestaltet, daß der verwandte Wasserdampf nach Passieren der Heizzone nur teilweise zur Kondensation gebracht wird, während der Rest mit dem darin enthaltenen Wasserstoffsperoxyd einer zweiten, event. in analoger Weise weiter einer dritten, vierten usw. Erhitzung mit darauffolgender partieller Kondensation unterworfen wird. Wird z. B. jedesmal $\frac{1}{10}$ des Dampfes mit der Hälfte des gesamten enthaltenen Wasserstoffsperoxyds, von dem erfahrungsgemäß etwa 50% in dem Kondensat von $\frac{1}{10}$ der verbrauchten Dampfmenge enthalten sind, kondensiert, so können mit diesem Dampf zehn Operationen hintereinander ausgeführt werden, und es wird somit in Summa das Fünffache jener Wasserstoffsperoxydmenge gewonnen, die bei bloß einmaligem Durchgang dieser Dampfmenge durch die Heizzone hätte gewonnen werden können. Der *Dampfverbrauch* pro Kilogramm Wasserstoffsperoxyd ist dadurch auf den fünften Teil reduziert.

Kl. 12i. Nr. 205351 vom 17/2. 1906. [28/12. 1908].

Oscar Heinrich Ulrich Brünler, Leipzig-Gohlis und Georg Heinrich Kettler, Osternburg b. Oldenburg i. Großh., *Verfahren zur Gewinnung von Salpetersäure durch Verbrennung von Stickstoff mit Sauerstoff*. Bei diesem Verf., bei welchem die Verb. des Stickstoffs mit dem Sauerstoff in bekannter Weise in einer durch Verbrennung eines Brennstoffs mit Sauerstoff erzeugten Flamme, deren Temp. 2500—3000° beträgt, geschieht, wird in einem geschlossenen Ofen, dessen Gasaustrittsöffnung sich unter W. befindet, ein Gemisch von Brennstoff (Petroleum, Kohlenstaub, Leuchtgas o. dgl.), Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff zur Verbrennung gebracht, so daß die Flamme unmittelbar nach Erreichung ihrer Höchsttemp. in das abkühlende W. schießt. Dabei wird das gebildete Stickoxyd schnell abgekühlt, verbindet sich aber dabei mit dem noch zur Verfügung stehenden Sauerstoff zu höheren Oxydationsstufen, welche in Berührung mit W. Salpetersäure bilden.

Kl. 12i. Nr. 205448 vom 7/1. 1908. [31/12. 1908].

Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges., Bernburg, *Verfahren zur Reinigung von chlorhaltigem Brom*. Nach diesem Verf. wird das *Rohbrom* dadurch ohne Dest. vollständig vom Chlor befreit, daß man es vorsichtig u. langsam auf eine dem *Kp. des reinen Broms* nahekommende, ihn aber keinesfalls erreichende Temp. erhitzt.

Kl. 12q. Nr. 205414 vom 22/11. 1907. [30/12. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 2-p-Nitrosophenylaminonaphthalin-6,8-disulfosäure*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß nicht, wie bei der Einw. von Salzsäure auf das Nitrosamin des 2-Phenylaminonaphthalins, die Nitrosogruppe in den Naphthalinkern, sondern in den Phenylrest in p-Stellung zur Aminogruppe wandert, wenn man an Stelle des genannten Nitrosamins dasjenige der Disulfosäure des 2-Phenylaminonaphthalins mit Salzsäure behandelt. Danach besteht das neue Verf. darin, daß man salpetrige S. auf *2-Phenylaminonaphthalin-6,8-disulfosäure* in mineralaurer

Lsg. einwirken läßt, bezw. das durch mildere Einw. von salpetriger Säure auf die 2-Phenylaminonaphthalin-6,8-disulfosäure als Zwischenprod. erhältliche Nitrosamin durch Behandeln mit Mineralsäuren umlagert. — Die neue, zur Darst. einer großen Anzahl bisher noch unbekannter, wertvoller Farbstoffe geeignete S. bildet in W. mit braugelber Farbe ll., rotbraune Nadeln; ihr Reduktionsprod. ist identisch mit der aus p-Phenylendiamin und β -Naphthol-6,8-disulfosäure in Ggw. von Bisulfit entstehenden 2-p-Aminophenylaminonaphthalin-6,8-disulfosäure (vgl. Journ. f. prakt. Ch. 75. [1907] 265 und C. 1907. II. 407), wodurch ihre Konstitution erwiesen ist.

Kl. 12 q. Nr. 205415 vom 31/12. 1907. [28/12. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von p-Aminophenol und dessen N-alkylierten Derivaten*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß p-Chlorphenol beim Erhitzen mit Ammoniak, bezw. primären Aminen der Fettreihe unter Druck bei Ggw. von Kupferverbindungen Chlor gegen die Aminogruppe, bezw. den NH-Alkylrest austauscht. Das Verf. verläuft glatt u. in guter Ausbeute. Das bisher noch nicht beschriebene, nach dem neuen Verf. erhaltene Monoäthyl-p-aminophenol krystallisiert aus W. in feinen, weißen Nadelchen, F. 100°. Die Salze sind in W. meistens ll., das schwefelsaure Salz krystallisiert aus einer konz. wss. Lsg. in kleinen, weißen Krystallen. Die Nitrosoverb. des Monoäthyl-p-aminophenols ist nicht, wie die des entsprechenden Methylderivats (Monomethyl-p-aminophenols, dessen Darst. nach dem neuen Verf. ebenfalls beschrieben ist) fest und krystallinisch, sondern scheidet sich in öligem Form ab.

Kl. 12 q. Nr. 205449 vom 25/4. 1906. [2/1. 1909].

Kuratorium der Georg und Franziska Speier'schen Studienstiftung, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von p-Diazophenylarsinsäure*. Das Atoxyl, die p-Aminophenylarsinsäure, $C_6H_4(NH_2) \cdot [AsO(OH)]^2$, läßt sich in üblicher Weise diazotieren; das entstandene Diazotat läßt sich aus der erhaltenen Lsg., z. B. durch Phosphorwolframsäure in Form eines wl., weißen Niederschlag gewinnen. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure geht die p-Diazophenylarsinsäure in das entsprechende Phenol, die p-Oxyphenylarsinsäure, welche ein rein weißes, in W. ll. Natriumsalz bildet, über. Beim Behandeln mit Kupferpulver in Ggw. von Salzsäure wird in bekannter Weise der Diazorest durch Chlor ersetzt; die so entstehende p-Chlorphenylarsinsäure läßt sich am leichtesten als Kobaltsalz isolieren, von dem aus man zu anderen Salzen gelangt. Sie läßt sich in üblicher Weise mit Aminen u. Phenolen aber auch mit solchen Verb. kuppeln, welche, wie Acetessigester und Dihydroresorcin, sog. saure Methylengruppen enthalten. Der z. B. mit m-Tolylendiamin erhältliche, dunkelrote, sofort ausfallende Azofarbstoff wird rein erhalten durch Auflösen in Natronlauge u. Fällen mit Salzsäure. Diese Azofarbstoffe, welche wegen ihrer Giftigkeit für coloristische Zwecke ungeeignet sind, sollen therapeutische Anwendung finden.

Kl. 12 q. Nr. 205450 vom 17/5. 1906. [31/12. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Thio-salicylsäure* (S H: COOH = 1:2). Bei der Umsetzung von o-Diazobenzoessäure mit Natriumpolysulfid entsteht als Hauptprod. ein geschwefeltes Derivat der Benzoessäure, das sowohl von der Thio-salicylsäure wie auch von der Dithio-salicylsäure scharf verschieden ist. Während Thio-salicylsäure in k. A. sl. ist, ist jenes Prod. in k. A. nahezu unl. Wird es aber mit Metallen selbst in alk. Lsg. behandelt, so erhält man glatt die Thio-salicylsäure.

Kl. 22b. Nr. 205422 vom 28/11. 1906. [30/12. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß in Analogie zu dem Verf. nach Pat. 190656 (vgl. C. 1907. II. 2010) auch *Derivate von α -Aminoanthrachinonen*, wenn man sie in konz. Schwefelsäure gelöst mit Metallen, wie Kupfer, Aluminium, Silber etc., behandelt, schon bei verhältnismäßig niedriger Temp. in vorzüglicher Ausbeute neue Farbstoffe liefern, welche ungebeizte Baumwolle in der Küpe in sehr kräftigen Nuancen von großer Echtheit anfärben, u. zwar der aus *1-Methylaminoanthrachinon* olivgrün, der aus *1-Amino-2·4-dibromanthrachinon* olivgrau, der aus *2-Methyl-1-aminoanthrachinon* olivbraun und der aus *1-Amino-2·4-dichloranthrachinon* olivgrau. Die Farben der entsprechenden Küpen sind schmutzigrotviolett, schmutzigbraun, rotbraun und schmutzigbraun, die Lsg. in Pyridin schmutzigoliv und schmutziggrün, die Lsg. in konz. Schwefelsäure schmutzigviolett, bräunlichgelb, olivbraun u. bräunlichgelb.

Kl. 22c. Nr. 205098 vom 3/7. 1907. [16/12. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des Cölestinblaus*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man das *Cölestinblau*, den Farbstoff aus Gallaminsäure u. Nitrosodiäthylanilin, leicht in seine Sulfosäure überführen kann, wenn man diesen Farbstoff mit *Schwefelsäurechlorhydrin* behandelt. Der neue Farbstoff ist in alkal., neutraler, essigsaurer und verd. mineralsaurer Lsg. ll. Die sodaalkal. Lsg. ist blauviolett, die essigsäure rein blau und die mineralsäure rot gefärbt. Durch die üblichen Sulfonierungsmittel (Schwefelsäure und rauchende Schwefelsäure) lassen sich die Gallocyaninfarbstoffe, wie bereits im Pat. 118393 (vergl. C. 1901. I. 655) angegeben ist, nicht sulfurieren.

Kl. 22c. Nr. 205215 vom 5/2. 1907. [19/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 201149 vom 22/1. 1907; vgl. C. 1908. II. 740.)

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Verfahren zur Darstellung eines vom Pyrogallol sich ableitenden Gallocyanins*. Es hat sich ergeben, daß derselbe Farbstoff erhalten werden kann, wenn man das Gallocyaninchlorhydrat — ohne Zusatz von Alkalien — einfach mit W. in Ggw. eines neutralen Sulfats, wie z. B. Glaubersalz, Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat, Zinksulfat etc. erhitzt. Die angewandte Menge der Sulfate kann bedeutend variieren, ohne großen Einfluß auf das Ergebnis auszuüben.

Kl. 22a. Nr. 204772 vom 22/5. 1907. [3/12. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß Halogenanthrachinone und ihre Derivate beim Behandeln mit Lsgg. von Alkalipolysulfiden in Ggw. von einem Lösungs-, bzw. Verdünnungsmittel in neue Leukoverbb. übergehen, die sich auf ungebeizte Baumwolle fixieren lassen und durch nachträgliche Oxydation wertvolle Farbtöne liefern. Die Rk. verläuft im Gegensatz zu der in Pat. 95484 (vgl. C. 98. I. 815) beschriebenen schon bei niedriger Temp. Die so erhaltenen neuen Prodd. enthalten Schwefel und sind aller Wahrscheinlichkeit nach *Mercaptane*, so daß die neue Rk. offenbar in einem Austausch von Halogenen gegen die SH-Gruppe besteht. Das aus *α -Chloranthrachinon* erhaltene Reaktionsprod. stellt bronzeglänzende Krystalle dar, seine Lsg. in W. ist rot. Ungebeizte Baumwolle wird aus dieser Lsg. in schmutzig roten Tönen angefärbt, die beim Oxydieren schön grüngelb werden. Das aus dem *1-Chlor-*

4-oxyanthrachinon erhaltene Prod. stellt dunkelblaue Nadeln dar, die sich in W. mit grünblauer Farbe lösen. Die Färbungen dieses Prod. auf Baumwolle sind lachsrot. Das Prod. aus dem *1-Amino-2,4-dibromanthrachinon* ist ein dunkelviolettes Pulver, das in verd. Schwefelnatriumlsg. blau, in alkal. Hydrosulfittlg. orange-gelb l. ist und Baumwolle schön rotviolett färbt. Das aus *Bromanthrapyridon* (Pat. 192201, vgl. C. 1908. I. 571) erhaltene Prod. bildet einen dicken, bronzeschimmernden Krystallbrei; die Lsg. in W. ist zunächst violettrot, wird beim Stehen an der Luft aber blau; Baumwolle wird orange-gelb gefärbt. Der Farbstoff läßt sich auch aus der Hydrosulfitküpe, welche gelb ist, färben.

Kl. 22a. Nr. 204958 vom 8/12. 1907. [12/12. 1908].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe*. Dieses Verf. besteht darin, daß man *Amino-* oder *Nitroderivate des 2-Methylantrachinons* oder dessen *Substitutionsprodukte* mit Schwefel verschmilzt. Die neuen Farbstoffe, welche in Schwefelalkali unlöslich sind, lassen sich jedoch mittels alkalischer Hydrosulfittlösung küpen und färben ungebeizte Baumwolle aus derart hergestellter Küpe direkt in grauen, gelbbraunen bis violettbraunen Nuancen von vorzügliche Echtheitseigenschaften an. Der aus *1-Amino-*, bzw. *1-Nitro-2-methylantrachinon* so erhaltene, durch Schwefelkohlenstoff von überschüssigem Schwefel befreite Farbstoff bildet ein schwarzes Pulver, ist unl. in verdünnten Säuren und Alkalien sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie z. B. A., Chlf., Essig oder Bzl. In Nitrobenzol, Chinolin u. Anilin ist er wl. mit rotbrauner Farbe. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist braun gefärbt. Mit Hydrosulfit liefert der Farbstoff eine braune Küpe, aus welcher Baumwolle in intensiven braunen Tönen angefärbt wird. Der dem vorhergehenden sehr ähnliche Farbstoff aus *Diamino-2-methylantrachinon* färbt aus der alkal. violettbraunen Hydrosulfitküpe Baumwolle intensiv violettbraun mit vorzüglichen Echtheitseigenschaften. *Mono-* sowie *Diamino-1,3-dimethylantrachinon* liefern Farbstoffe, welche auf Baumwolle mehr graubraune bis graue Nuancen erzeugen, während aus *Alkylamino-* oder *Acetamino-2-methylantrachinon* sowie *4-Brom-1-amino-2-methylantrachinon* oder dessen *Acetverbindung* Farbstoffe von ausgesprochen brauner Nuance entstehen.

Kl. 22a. Nr. 205217 vom 18/2. 1908. [18/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 204958 vom 8/12. 1907; vgl. vorstehend.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe*. Zu ebenfalls wertvollen Farbstoffen gelangt man nach dem Verf. des Hauptpat., wenn man *Arylamino-derivate des 2-Methylantrachinons*, sowie dessen *Substitutionsprod.* der Schwefelung unterwirft. Der so aus *Phenylamino-2-methylantrachinon* eventuell durch Auskochen mit Schwefelnatriumlsg. von Schwefel befreite Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichschwarzer Farbe, liefert mit Natriumhydrosulfit eine braun gefärbte Küpe und färbt Baumwolle in braunstichig grauen Tönen an. Der aus *Diphenyldiamino-* oder *Di-p-tolyldiamino-2-methylantrachinon* erhaltene, von Schwefel befreite Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwärzlicholiver, in Oleum von 24% Anhydridgehalt mit bläulichschwarzer Farbe und färbt Baumwolle aus alkal. Hydrosulfitküpe in grauen, wasch- und lichtechten Nuancen. Unter Verwendung anderer Arylamino-derivate, wie z. B. *o-Tolyl-* oder *-β-naphthylmono-*, bzw. *-diaminomethylantrachinon*, *Monophenyl-1,4-diaminomethyl-antrachinon* etc., erhält man analoge Farbstoffe.

Kl. 22a. Nr. 205218 vom 18/2. 1908. [18/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 204958 vom 8/12. 1907; vgl. vorstehend.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe. Bei weiterer Ausbildung des Verf. des Hauptpat. hat sich ergeben, daß man ebenfalls zu wertvollen Farbstoffen gelangt durch Schwefelung (Verschmelzung mit Schwefel) von *Nitro- und Aminoderivaten* derjenigen im Anthrachinonkern *halogensubstituierten Methylanthrachinone*, welche man erhält, wenn die durch Kondensation von o-Halogen-toluol mit Phthalsäureanhydrid oder durch Halogenierung der Toluylbenzoesäure entstehenden *Halogen-toluylbenzoesäuren* mit konz. Schwefelsäure erwärmt werden.

Methylchloranthrachinon. Zu seiner Darst. dient die *Chlortoluylbenzoesäure*, welche durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit o-Chlortoluol erhalten wird und ll. in k. A. und zll. in h. Eg. und Bzl. ist, aus welch' letzterem sie in weißen Prismen, F. 173°, auskristallisiert. Durch Erwärmen mit Schwefelsäure erhält man zwei isomere Methylchloranthrachinone, die leicht durch ihre verschiedene Löslichkeit in Eg. getrennt werden können; zuerst kristallisieren schwach gelbe gefärbte Nadelchen, F. 215°, der einen Isomere; aus der Mutterlauge wird durch Wasserzusatz die ll. Isomere abgeschieden, welche, aus A. oder Bzl. umkristallisiert, intensiv gefärbte Nadelchen, F. 165°, bildet. Die entsprechenden Bromderivate werden in analoger Weise, von o-Bromtoluol ausgehend, erhalten.

Methyldibromanthrachinon. Beim Erwärmen des aus *Toluylbenzoesäure* erhaltenen *Bromierungsprod.* (aus Bzl. derbe Krystalle, F. 134—135°) mit Schwefelsäure wird das neue Methyldibromanthrachinon, nach dem Umkristallisieren aus A. oder Eg., F. 120—125°, erhalten.

In analoger Weise kann man die Toluylbenzoesäure monobromieren, bezw. mono- u. dichlorieren und die entstehenden Halogenderivate durch Behandlung mit Schwefelsäure in die entsprechenden Methylhalogenanthrachinone überführen.

Werden die so erhaltenen Methylanthrachinone in üblicher Weise nitriert, so resultieren Mono- und Dinitrosubstitutionsprodd., welche bei der Reduktion z. B. mit Schwefelnatrium in die entsprechenden *Mono- u. Diaminomethylhalogenanthrachinone* übergeführt werden. So liefert das bei 215° schmelzende *Methylchloranthrachinon* ein *Monoaminoderivat*, aus A. lange Nadeln, F. 200°; durch Dinitrierung und Reduktion mit Schwefelnatrium wird das Methylchloranthrachinon in ein Gemisch von *isomeren Diaminoderivaten*, F. 215—230°, übergeführt. Das aus Methylchloranthrachinon vom F. 165° erhaltliche *Monoaminoderivat* schm. bei 166°, die entsprechende Diaminoverb. (ein Gemisch mehrerer Isomeren) bei etwa 155—165°. — Der durch Verschmelzen mit Schwefel aus dem *Monoaminomethylchloranthrachinon* erhaltene, von überschüssigem Schwefel mittels CS₂ oder h. Schwefelnatriumslg. befreite *Schwefelfarbstoff* bildet ein dunkelbraunes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit violettbrauner, in 24%ig. Oleum mit grüner Farbe löst. Ungebeizte Baumwolle wird aus der alkal. Hydrosulfitküpe in schönen gelbbraunen Tönen angefärbt. Verwendet man das dem Methylchloranthrachinon vom F. 165° entsprechende *Monoaminoderivat*, so erhält man einen Farbstoff, der auf Baumwolle graubraune Nuancen zeigt. Das aus Methyldibromanthrachinon erhaltliche *Monoaminoderivat* liefert einen gelblichbraunen Farbstoff, der aus *Diaminomethylchloranthrachinon* (erhalten durch Dinitrieren des Methylchloranthrachinons vom F. 215° und nachfolgender Reduktion) *erhaltene Schwefelfarbstoff* bildet, nachdem er in üblicher Weise vom überschüssigen Schwefel befreit worden ist, ein dunkelbraunes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner, in 24%ig. Oleum mit brauner Farbe löst. Die alkal. Küpe ist braun gefärbt, und auf ungebeizter Baumwolle werden intensiv violettbraune Nuancen von guter Wasch- u. Lichtechtheit

erzeugt. Farbstoffe von ähnlichen färberischen Eigenschaften erhält man beim Schwefeln von *Diaminomethyläthylbrom-* (bezw. *-dichlor*) *anthrachinon*. Statt der Aminokörper können auch die entsprechenden Nitroverb. der Schwefelung unterworfen werden.

Kl. 22a. Nr. 205216 vom 26/9. 1907. [18/12. 1903].

B. Rassow, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen*. Von den durch Einw. von Schwefelsesquioxyd auf Tetraalkyldiaminodiphenylmethan erhältlichen Farbstoffen des Pat. 65739 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. R. 211) gänzlich verschiedenen Produkten, die sich als typische Schwefelfarbstoffe erweisen, sich durch ihre Nuance und die Reinheit der Färbung von allen bisher bekannten roten Schwefelfarbstoffen auszeichnen und durch nachträgliche Behandlung mit Schwefelalkali oder Alkalipolysulfid eine Erhöhung ihrer Echtheitseigenschaften erfahren, werden erhalten, wenn man *Diaminodiphenylmethan*, seine *Homologen* oder *Derivate*, sowie diejenigen am Stickstoff substituierten *Abkömmlinge* dieser Verb., in welchen noch mindestens zwei Wasserstoffatome der Aminogruppen unbesetzt sind, mit *Schwefelsesquioxyd* behandelt. Die so erhaltenen hochmolekularen, schwefelreichen, amorphen Prodd. sind in allen neutralen Mitteln gänzlich unl., lösen sich aber in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe; starke Natronlauge nimmt sie unter teilweiser Zers. auf. Von Schwefelalkalilsg. werden sie leicht mit schmutzig grünblauer Farbe gelöst; aus diesen Lsgg. ziehen die neuen Farbstoffe mit dunkelgrüner Farbe auf ungebeizte Baumwolle auf; die Färbung schlägt bei der Behandlung mit oxydierenden Mitteln, wie z. B. Wasserdampf und Luft oder Bichromat und Essigsäure, in Bordeauxrot bis Ziegelrot um. Beschrieben ist die Darst. des Farbstoffs aus *4,4'-Diaminodiphenylmethan* und des aus *3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethan*.

Kl. 22a. Nr. 205391 vom 10/10. 1907. [28/12. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines blauen, schwefelhaltigen Farbstoffes*. Während bei der Darst. blauer, schwefelhaltiger Farbstoffe aus chlorhaltigen Indophenolen das Chlor eliminiert wird, wird nun ein chlorhaltiger, sehr schöner, echtblauer Farbstoff erhalten, wenn man das aus *p-Chlor-o-nitrodiphenylamin* durch Kondensation mit *Nitrosophenol* erhaltene *Indophenol* mit Schwefelnatrium und Schwefel auf höhere Temperaturen erhitzt.

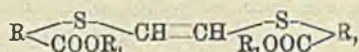
Kl. 22e. Nr. 205002 vom 3/11. 1906. [12/12. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die aus *3-Oxy-(1)-thionaphthen*, dessen Homologen, sowie den Derivaten dieser Verb. bei der Behandlung mit Chlor oder Brom, bezw. Chlor oder Brom entwickelnden Mitteln erhältlichen *Dihalogensubstitutionsprodukte des 3-Ketodihydro-(1)-thionaphthens* mit *3-Oxy-(1)-thionaphthenen*, ferner mit *Indoxyl*, den *Halogenindoxylen* (Pat. 131401; vgl. C. 1902. I. 1344) oder den Homologen, Analogen oder den Derivaten dieser Verb. unter B. schwefelhaltiger Farbstoffe (*Thioindigo-farbstoffe*) reagieren. Dabei ergeben sich, wenn man *3-Oxy-(1)-thionaphthene* mit einem sich von der gleichen Verb. ableitenden *2-Dihalogen-3-ketodihydro-(1)-thionaphthen* kondensiert, symmetrisch gebaute Thioindigofarbstoffe, welche auch durch Oxydation der entsprechenden *3-Oxy-(1)-thionaphthene* erhältlich sind. Gegenstand des vorliegenden Verf. sind indessen nur die in allen anderen Fällen sich ergebenden asymmetrisch konstituierten Farbstoffe, welche bisher nicht zugänglich waren, während die vorgenannten symmetrischen Thioindigofarbstoffe ausdrücklich von dem vorliegenden Verf. ausgeschlossen sind. Zur Überführung der *2-Dihalogen-*

3-ketodihydrothionaphthene in die Farbstoffe kann man häufig mit Vorteil die bei der Behandlung von 3-Oxy-(1)-thionaphthenen mit Halogenisierungsmitteln erhaltenen Reaktionsmassen direkt verwenden, bezw. beide Verf. zu einer Operation vereinigen. Beschrieben ist die Darst. der Farbstoffe aus a) *2-Dibrom-3-ketodihydro-(1)-thionaphthen* und *5-Methyl-3-oxy-(1)-thionaphthen*; b) denselben Ketodihydrothionaphthen u. *5-Chlor-3-oxy-(1)-thionaphthen*; c) *3-Oxy-(1)-thionaphthen* u. *5-Methyl-2-dibrom-3-ketodihydro-(1)-thionaphthen*; d) aus denselben Ketodihydrothionaphthen wie zu a) und *Acetyloxy*. Der letztere Farbstoff ist in organischen Mitteln mit violetter Farbe l., mit Hydrosulfit liefert es eine grünlichgelbe Küpe, aus der Baumwolle in violetten Tönen angefärbt wird.

Kl. 22e. Nr. 205324 vom 3/10. 1907. [24/12. 1908].

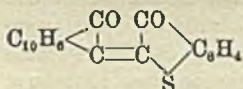
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Thioindigoreihe*. Zu Farbstoffen der Thioindigoreihe gelangt man, wenn man die durch Einw. von Dihalogenäthylen auf Thio-salicylsäuren erhaltlichen *Acetylen-bis-thiosalicylsäuren* vom Typus:



worin R einen einfachen oder substituierten Benzol- oder Naphthalinrest und R₁ Wasserstoff, Metall oder ein Alkyl oder ein Aryl bedeutet, der Kondensation zweckmäßig mittels sogen. saurer Kondensationsmittel, wie Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfosäure, Phosphorsäureanhydrid, Aluminiumchlorid, Chlorzink etc., mit oder ohne Anwendung von Verdünnungs-, bezw. Flußmitteln unterwirft. Bei Verwendung von konz. Schwefelsäure oder anderen Kondensationsmitteln, welche gleichzeitig sulfierend wirken können, entstehen bei gemäßigter Einw. nicht sulfirierte, bei energischerer Einw. dagegen sulfirierte Farbstoffe. — Der Farbstoff aus der Acetylen-bis-thiosalicylsäure färbt Baumwolle erst rot an, der sulfurierte Farbstoff bläulichrot, der aus *Acetylen-bis-bromthiosalicylsäure* bläurot.

Kl. 22e. Nr. 205377 vom 17/1. 1907. [28/12. 1908].

Basler Chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines roten Küpenfarbstoffs*. Es wurde gefunden, daß beim Erhitzen von *Acenaphthenchinon* mit *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* oder mit *3-Oxy(1)thionaphthen*, mit oder ohne Anwendung eines Lösungsm., bezw. Kondensationsmittels, wie Naphthalin, Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat, sowie in alkoh. Lsg. oder Suspension unter Anwendung eines Kondensationsmittels, wie Alkali, sekundäre Amine, ein gelbroter, schwefelhaltiger (der gefundene Schwefelgehalt stimmt für nebenstehende Formel) Küpenfarbstoff entsteht. Derselbe ist in h. Eg. oder Bzl. l.; beim Erkalten scheidet er sich als krystallinisches, gelb- bis braunrotes Pulver aus. In A. ist er wl. Die rotorangefarbene Bzl.-Lsg. zeigt eine hellbraune Fluorescenz. In k. konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grasgrüner Farbe und wird daraus mit W. in ziegelroten Flocken ausgefällt. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder beim Umrühren mit rauchender Schwefelsäure wird der Farbstoff in wasser- u. alkalilösliche *Sulfosäuren* umgewandelt. Diese Sulfosäuren werden auch beim Behandeln des Gemisches von *Acenaphthenchinon* und *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* mit Schwefelsäure erhalten. In den schwach sauren Lsgg. der Sulfosäuren wird Wolle in ziegelroten Tönen angefärbt. Beim Behandeln des Farbstoffs in schwach alkal., wss. Suspension mit Natriumhydrosulfit oder mit Natriumsulfid bei gewöhnlicher Temp. oder rascher beim Erwärmen auf 50° wird er zu einer grau violetten Küpe reduziert. Baumwolle wird von der Küpe zunächst



in violetten Tönen angefärbt, welche an der Luft über Rotbraun nach Gelbrot übergehen.

Kl. 22h. Nr. 205472 vom 1/3. 1907. [30/12. 1908].

Felix Daum, Köln, *Verfahren zum Entfärben von Schellack*. Ohne Benutzung schädlich wirkender Chemikalien kann *Rohschellack* nach diesem Verf. entfärbt werden, wenn man ihm *Fette* in h., wss. Emulsion einverleibt, worauf diese durch Extraktion oder in anderer Weise wieder entfernt werden.

Kl. 23a. Nr. 205423 vom 22/5. 1906. [30/12. 1908].

Wilhelm Schmücker, Berlin, *Fetteextraktionsgefäß*. Dieser Fettextraktionsbehälter ist aus einem inneren, das Extraktionsgut aufnehmenden und einem äußeren Behälter zusammengesetzt, der den inneren mit einem gewissen Zwischenraum umschließt. Der Zwischenraum zwischen beiden ist mit dem inneren Behälter am Boden des letzteren derart verbunden, daß durch die Verb. wohl Fl., nicht aber das Extraktionsgut in den Zwischenraum hindurchtreten kann, indem eine Filtervorrichtung in die Verb. eingefügt wird. Der zum Abziehen der Lsg. gebräuchliche Heber geht am Boden des Zwischenraums aus u. ist außen, so hoch wie dieser selbst ist, in die Höhe und dann wieder herabgeführt, so daß die gebildete Lsg. von dem oben zufließenden frischen Lösungsmittel aus dem Behälter für das Gut alsbald heraus- u. in den Zwischenraum der beiden Gefäße gedrückt wird u. sich dort so hoch, wie der Heber außen in die Höhe geführt ist, anstaut, infolge dessen auch ein ebensolches Anstauen des frischen Lösungsmittels im Innenbehälter stattfindet. Das Extraktionsgut wird daher in dem frischen Lösungsmittel vollständig aufgeschwemmt und bis unten hin davon durchströmt. Es bleibt länger mit dem Lösungsmittel in Berührung und wird in allen seinen Teilen gleichmäßig ausgezogen. Ferner sichert die Ansammlung der Lösungsflüssigkeit in dem Zwischenraum ein ununterbrochenes Abfließen der gesamten Flüssigkeitsmenge, nachdem der Heber einmal in Tätigkeit getreten ist.

Kl. 26a. Nr. 205252 vom 21/7. 1906. [21/12. 1908].

Hugo Strache, Wien, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Mischgas aus Leuchtgas und Wassergas*. Bei diesem Verf. füllt der glühende Koks aus der Leuchtgasretorte in den unmittelbar sich anschließenden, abwechselnd zur Erzeugung von Generatorgas (Warmblasperiode) u. von Wassergas (Kaltblasperiode) dienenden Vergasungsraum; das Generatorgas dient zur äußeren Beheizung der Leuchtgasretorte, während das Wassergas durch dieselbe hindurchgeleitet wird u. dort infolge seiner hohen Temp. zur Entgasung der Kohle beiträgt und mit dem Steinkohlengas gemischt in die Vorlage entweicht. Eigenartig ist nun bei diesem Verf., daß während des Warmblasens der Druck oberhalb u. der Druck unterhalb der Übergangsstelle vom Wassergasgenerator zur Retorte durch Regelung des Unterwindes oder Einstellung der Austrittsöffnungen für das Generatorgas in den Heizraum, oder Regelung des Druckes in der Vorlage, oder durch Drosselung der Abgase nahezu gleich groß erhalten werden, damit weder ein Überströmen von Generatorgas in die Retorte noch ein solches von Steinkohlengas in den Feuerungsraum in erheblichem Maße stattfindet, wodurch Absperrvorrichtungen zwischen Generator und Retorte vermieden sind.

Kl. 28a. Nr. 205253 vom 24/2. 1907. [18/12. 1908].

Max Gollmert, Schöneberg b. Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von Gerbmaterien, Farbhölzern, Zuckerrüben u. dgl. nach dem Gegenstromprinzip*. Bei diesem in einem langen, wagerechten, mit einer Rühr- u. Transport-

schnecke versehenen Behälter ausgeführten *Auslaugeverfahren* wird zum Auslaugen nur so viel W. benutzt, daß auch beim Umrühren des Extraktionsgutes ein Teil des letzteren stets höher steht als die Auslaugeflüssigkeit; diese kann infolgedessen nur ganz allmählich vom Einflußende im Gegenstrom durch das Extraktionsgut hindurch nach dem Abflußrohr hin vorrücken, indem sie von Stufe zu Stufe das ihr vorgelagerte und entgegengeschobene Material durchdringt. Auf solche Weise gelingt es, ohne Anwendung kostspieliger Vorrichtungen Brühen von hoher Konzentration in kontinuierlichem Betriebe zu erzielen.

Kl. 30 h. Nr. 204959 vom 6/2. 1908. [14/12. 1908].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung gallensaurer Salze in trockner, unersetzter Form*. Die leicht beim Erwärmen sich zersetzenden Lsgg. der gallensauren Salze lassen sich im Vakuum nicht zur Trockne bringen, da sie hierbei stark schäumen und das letzte W. hartnäckig festhalten. Um sie dennoch in trockner Form und unzers. zu erhalten, wird nach vorliegendem Verf. die in bekannter Weise vorgereinigte und zweckmäßig mit Chlf., zwecks Entfernung des letzten Restes therapeutisch wertloser Verunreinigungen, nachbehandelte Lsg. der Salze nach Zusatz von Tragant und Verstreichen auf Platten unter 55° zur Trockne gebracht. Die so erhaltenen Lamellen lassen sich ohne Mühe zu einem Pulver zerreiben, das nahezu geruchlos und leicht dosierbar ist.

Kl. 30 h. Nr. 205025 vom 27/7. 1907. [14/12. 1908].

Salo Bergel, Hobensalza, *Verfahren zur Gewinnung eines Wundheil- und Blutstillungsmittels aus Tierblut*. Das Verf. bezweckt im wesentlichen die Gewinnung des Fibrins frei von roten Blutkörperchen, wobei dem Blute die natürliche chemische Beschaffenheit erhalten bleiben soll und die schützenden und heilenden Stoffe nicht abgeschwächt werden; dazu wird ungeronnenes, unter strenger Asepsis entnommenes Tierblut, event. solches von gegen bestimmte Infektionskrankheiten immunisierten Tieren, so lange ohne Zusatz fremder Stoffe zentrifugiert, bis die roten Blutkörperchen sich von den weißen und dem Blutplasma getrennt haben, worauf nach Entfernung der roten Blutkörperchen die weißen mit dem Plasma zur Gerinnung gebracht werden und schließlich die Trocknung und Pulverisierung der ganzen M. des abgeschiedenen Fibrins mit dem Serum und dem Rest der weißen Blutkörperchen bei Temp. unterhalb 40°, gegebenenfalls noch ihre Vermischung mit anderen Arzneistoffen erfolgt. — Solche die Wirksamkeit des neuen Präparates erhöhende Zersetzungstoffe sind: Hefepulver, Kollargol, Nucleinsäure, citronensaures Silber, Zinkperhydrol, ausgeglühter und trockner weißer Bolus und nicht in gleichzeitiger, aber aufeinanderfolgender Anwendung Wasserstoffsuperoxydlösungen. Das Präparat kann ferner mit Lanolin, Vasogen, Vasenol etc. vermischt als Salbe oder Paste angewendet werden, und zwar ebenfalls allein oder in Kombination mit den vorher genannten Zusatzstoffen. Auch können Verbandstoffe damit imprägniert oder das Präparat kann mit sterilisierter Kochsalzlsg. als Aufschwemmung unter die Haut gespritzt werden.

Kl. 30 h. Nr. 205428 vom 23/7. 1907. [29/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 197662 vom 8/2. 1907; vgl. C. 1908. I. 1817.)

J. Lifschütz, Bremen, *Verfahren zur Herstellung von wasserbindenden Kohlenwasserstoffen*. Bei weiterer Ausbildung des Verf. des Hauptpat. hat sich ergeben, daß auch andere Sauerstoff abgebende, d. h. oxydierend wirkende Stoffe die KW-stoffe in demselben Sinne verändern, wie die im Hauptpat. angeführten Substanzen, z. B. anorganische oder besser organische Superoxyde. — Von ersteren nennt die

Patentschrift *Bariumsuperoxyd*, von letzteren das *Benzoylsuperoxyd*, welch' letzteres sich unter B. von Benzoesäure in dem KW-stoffe auflöst.

Kl. 30i. Nr. 204932 vom 23/11. 1907. [9/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 187697 vom 27/11. 1906; vgl. C. 1907. II. 1817.)

Albert Busch, Braunschweig, Verfahren zur Herstellung haltbarer Quecksilbersalzlösungen. Diese Abänderung des Verf. des Hauptpat. beruht auf der Beobachtung, daß man die *Hexamethylentetraminquecksilberdoppelsalze* ebenfalls in eine haltbare, wss. Lsg. bringen kann, aus der weder durch Eiweißlg. noch durch die üblichen Reagenzien, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Kalihydrat etc., das Quecksilber gefällt wird, wenn man die *Hexamethylentetraminquecksilberdoppelsalze*, z. B. das *Hexamethylentetramindiquecksilberchlorid*, $C_6H_{12}N_4 \cdot 2HgCl_2$, in einer *albumosenhaltigen Seifenlg.* auflöst, wobei Seife zweckmäßig im Überschuß und die Albumosen oder die im Pat. 196060 (vgl. C. 1908. I. 1232) außerdem angeführten Eiweißstoffe, wie *Alkalicaseinat* u. *Alkalialbuminat*, mindestens in einer solchen Menge zugehen sein müssen, daß das Quecksilber durch die üblichen Reagenzien nicht mehr aus der Lsg. ausgefällt wird. Diese Löslichkeit der Hexamethylentetraminquecksilberdoppelsalze in Albumosenseifenlg. ist um so auffälliger, als sie weder in Albumosen- noch in Seifenlg. für sich allein l. sind, sondern nur in einer Lsg., die Albumosen und Seife gleichzeitig enthält. Ganz verschieden verhalten sich ferner die einfachen Quecksilbersalze, z. B. Quecksilberchlorid (Sublimat), indem eine wss. Sublimatlg. auch eine Mischung von Albumosen- u. Seifenlg. fällt.

Kl. 32a. Nr. 204853 vom 26/2. 1907. [5/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 204537 vom 23/11. 1906; vgl. S. 237.)

Ludwig Bolle & Comp., G. m. b. H., Berlin, Verfahren und Vorrichtung zum Schmelzen und Läutern von Quarz. Verf. und Vorrichtung des Hauptpat. werden dahin abgeändert, daß die Bewegung des den Schmelzraum verkleinernden Tauchkörpers durch ein mechanisch bewegtes Druckwerk erfolgt, so daß das Schmelzgut, da das Druckwerk einen beständig gleichmäßigen Vorschub jenes Tauchkörpers gewährleistet, stets demselben Druck ausgesetzt ist.

Kl. 32a. Nr. 204854 vom 26/4. 1908. [9/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 204537 vom 23/11. 1906; vgl. vorst. früheres Zus.-Pat.)

Ludwig Bolle & Comp., G. m. b. H., Berlin, Verfahren und Ofen zum Schmelzen und Läutern von Quarz und zur Herstellung von Quarzglasgegenständen. Nach dieser weiteren Ausbildung des Verf. u. der Vorrichtung des Hauptpat. wird nach vollzogener Schmelzung der den Schmelzraum verkleinernde Körper in das Schmelzgut selbst eingetaucht, so daß neben der Verkleinerung des Schmelzraumes die auf das Gut wirkende Heizfläche vergrößert wird, so daß die von der Heizwand ausstrahlende Wärme auf eine möglichst dünne Schicht des Schmelzgutes einwirken kann. Die Patentschrift beschreibt noch einige weitere Abänderungen des Tauchkörpers u. sich daraus ergebende abweichende Arbeitsweisen, um die geschmolzene Quarzmasse zu läutern und zu formen.

Kl. 42h. Nr. 205271 vom 13/3. 1908. [18/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193814 vom 8/6. 1905; vgl. C. 1908. II. 1122.)

Ferdinand Victor Kallab, Offenbach a. M., Verfahren zur Bestimmung des Wertes einer gegebenen oder zu erzeugenden Farbe. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin verbessert, daß die bei diesem zur Anwendung kommenden Farbenscheiben rot, gelb und blau durch solche ersetzt werden, die aus den verschiedenen Ab-

stufungen beliebiger sekundärer oder tertiärer Farben bestehen, wodurch das Verwendungsgebiet des Verf. des Hauptpat. wesentlich erweitert werden soll.

Kl. 421. Nr. 205197 vom 11/9. 1906. [18/12. 1908].

Radium-Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., Wipperfürth, Rheinprov., Zentrifugal-Quecksilberluftpumpe mit Vakuumvorkammer unmittelbar neben der Feinvakuumkammer. Bei dieser Zentrifugalquecksilberluftpumpe, welche insbesondere zum Evakuieren von Glühlampen dient, liegt die Vorkammer in bekannter Weise unmittelbar neben der Feinvakuumkammer; ferner ist jede Schaufelkammer von der anderen getrennt und steht durch eine besondere Öffnung mit der Vorkammer in Verbindung, während das Quecksilber wieder in die innere Kammer zurückfließen kann. Bei solchen Quecksilberluftpumpen macht es Schwierigkeiten, Luftbläschen, welche an den Schaufelwandungen hängen bleiben, aus der Feinvakuumkammer fernzuhalten. Gelingt dies nicht, so werden diese Luftbläschen nicht vom Quecksilber mit in die Vorkammer ausgetrieben, sondern gelangen in die Feinvakuumkammer zurück und verhindern so die Erreichung des höchstmöglichen Vakuums. Bei der vorliegenden Zentrifugal-Quecksilberluftpumpe wird, abweichend von den bisherigen Vers., diese Übelstände zu vermeiden, das Ansetzen solcher schädlichen Luftbläschen überhaupt, und zwar dadurch vermieden, daß die Trommelschaufeln aus *hochglanzpoliertem Stahlblech* bestehen.

Kl. 421. Nr. 205235 vom 17/3. 1905. [21/12. 1908].

W. Graaf & Co., G. m. b. H., Berlin und Hans Mikorey, Schöneberg, Vorrichtung zur Bestimmung der Zähigkeit flüssiger Körper, bei der eine Schraube in der zu untersuchenden Flüssigkeit mit bestimmter Geschwindigkeit gedreht wird und der von der Zähigkeit der Flüssigkeit abhängige Druck der Schraube an einer bis zur Herstellung einer Gleichgewichtslage wachsenden angezeigten Gegenkraft gemessen wird. Diese z. B. zur Prüfung von Schmierölen dienende Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Prüfschraube (Propellerschraube), der Antrieb und die Anzeigevorrichtung ein zusammenhängendes unabhängiges Ganzes bilden, so daß die gesamte Vorrichtung an beliebigen Behältern angebracht werden kann.

Kl. 48a. Nr. 205051 vom 13/3. 1907. [12/12. 1908].

Josef Feith, Frechen b. Köln a. Rh., Verfahren zur galvanischen Verzinnung. Gemäß diesem Verf. wird dem Zinnbad, vornehmlich dem cyanalkaliumhaltigen mit oder ohne anderen Leitsalzen, wie Cremor tartari, ein geringer Zusatz von *Cadmium*, zweckmäßig 30—60 g *Cadmiumchlorid* neben 1—2 kg Zinnsalz auf 100 l Lsg., gegeben. Ein solches Bad erzeugt eine Verzinnung, die der feuerflüssigen an Festigkeit und Dichtigkeit mindestens gleichkommt und keine Schwammbildung hervorruft, so daß man einen starken Nd. erzeugen kann, ohne die Gegenstände des öfteren aus dem Bade herausnehmen und durchkratzen zu müssen. Außerdem dringt der galvanische Nd. in bis zu 40 cm tiefe Höhlungen, Bohrungen oder Einschnitte des zu verzinnenden Gegenstandes, z. B. von *Bohrstutzen, Muffeln* u. dgl., ein, ohne daß wie bisher besondere Anoden in diese eingeführt zu werden brauchen.

Kl. 53a. Nr. 205065 vom 29/1. 1908. [14/12. 1908].

Erich Bohlen, Salzdetfurth, Verfahren zur Herstellung von Säuglingsmilch aus Kuhmilch. Dieses Verf. sucht eine der *Muttermilch (Frauenmilch)* möglichst nahe kommende *Säuglingsmilch* dadurch zu erzielen, daß eine reine, neutrale, sterile *Laktalbuminlösung*, welche durch Auflösen von technischem unl. Laktalbumin in Natronlauge und Beseitigung des Alkaliüberschusses, z. B. durch Dialyse oder durch Abstumpfung mit SS. wie Salzsäure oder Kohlensäure, erhalten wird, in den durch

die Natur der Frauenmilch gebotenen Mengenverhältnissen zu einer in der üblichen Weise aus Kuhmilch durch Zusatz von Rahm, Milchzucker und W. hergestellten Säuglingsmilch zugefügt wird, wobei jedoch der Wasserzusatz entsprechend der Menge der angewendeten Laktalbuminlg. verringert wird.

Kl. 53k. Nr. 205374 vom 29/6. 1905. [28/12. 1908].

Dittmar Finkler, Bonn a. Rh., *Verfahren, möglichst sämtliche Nährstoffe der Getreide-, Hülsen- und anderer Samenfrüchte der Verdauung zugänglich zu machen.* Unterss. des Erfinders haben ergeben, daß die schlechte Ausnutzung der in den Kleberzellen, z. B. der *Kleie*, enthaltenen Nährstoffe (*Eiweiß* u. *Stärke*) dadurch bedingt wird, daß die Wände dieser Kleberzellen in ganz hervorragender Weise der Verdauungsflüssigkeit Widerstand entgegensetzen, und so die von ihnen umschlossenen Nährstoffe der Einw. der Verdauung fernhalten. Danach bezweckt das neue Verf. diese *Zellwände* zu zerstören und dadurch die gesamten Nährstoffe frei zu legen; dies wird dadurch erreicht, daß man das fragliche Material (Getreidekörner, Kleie u. dgl.) einer energischen mechanischen, eventuell gleichzeitig zerkleinernden Bearbeitung unter Wasser, dem chemische, das Austreten der Eiweißstoffe befördernde Hilfsmittel (*Gips* oder andere *Kalksalze*, *Kochsalz*, *Säuren* oder *Alkalien*) zugesetzt sind, oder aber einer Zerkleinerung nach Einw. von Temperaturunterschieden, z. B. einem Zerfrieren, oder endlich einem Zerreiben im trockenem Zustande unter Zubhilfenahme harter, die Zerkleinerung begünstigender Körper (spröden, scharfkantigen Stoffen, am besten l., z. B. *Steinsalz*) aussetzt. Als solche Zerkleinerungshilfsmittel können auch klebende, in trockenem Zustande ebenfalls spröde Stoffe, z. B. *Kleber*, verwendet werden, mit denen das aufzuschließende Material gemischt, getrocknet und zerrieben wird.

Kl. 57b. Nr. 204868 vom 8/9. 1906. [5/12. 1908].

Oswald Moh, Mainz, *Verfahren zur Herstellung zur Beiderseitig mit Kollodium überzogenen Gelatinefilms für photographische und andere Zwecke.* Beiderseitig mit Kollodium überzogene, nicht rollende, lichthoffreie und sich von der provisorischen Unterlage gut ablösende *Gelatinefilms* für photographische und andere Zwecke werden nach diesem Verfahren durch aufeinanderfolgendes Gießen einer Kollodium-, einer Gelatine- u. einer Kollodiumschicht auf eine provisorische Unterlage, z. B. geeignet präpariertes Papier (Pergamentpapier für matte Films, gut gehärtetes Barytpapier mit Hochglanz für glasklare Films), dadurch erhalten, daß sämtlichen Schichten vor dem Gießen eine entsprechende Menge von in Alkohol gel. neutraler *Seife* zugesetzt wird.

Kl. 78a. Nr. 205499 vom 26/7. 1904. [30/12. 1908].

Geka-Werke Offenbach a. M. Dr. G. Krebs, Offenbach a. M., *Verfahren zur Herstellung von Blitz- und Zeitlichtpulvermischungen.* Ein raucharmes, explosions-sicheres *Blitzlichtpulver* wird dadurch erzeugt, daß man *Kupfersulfat* oder *Chromalaun* im entwässerten Zustand mit Magnesium oder Aluminium oder Gemischen von beiden vermengt. Ein aktinisch sehr wirksames *Zeitlichtpulver* wird daraus erhalten, wenn der neuen Mischung entsprechende Mengen von Carbonaten der seltenen oder alkalischen Erden, Glaspulver, Kieselsäure, der kiesel-sauren Salze etc. zugesetzt werden.

Kl. 80b. Nr. 204899 vom 30/10. 1906. [1/12. 1908].

Königshofer Zement-Fabrik, Akt.-Ges., Wien, *Verfahren zur Verbesserung von Aluminat und Silicat enthaltenden hydraulischen Bindemitteln, wie Hochofenschlacken und aus denselben hergestellten Zementen, Portlandzement u. dgl. durch*

Zusatz von Bariumsalzen. Im Zement u. dgl. Bindemitteln selbst oder im Anmachwasser (z. B. Meerwasser) vorhandene l. Sulfate wirken nachteilig, indem sie das Abbinden u. Erhärten des Zements infolge B. von Sulfaluminaten stark verzögern. Zur Vermeidung dieses Übelstandes wird nach vorliegendem Verf. die in Form l. Sulfate vorhandene Schwefelsäure an Basen gebunden, welche unl. Sulfate liefern, und zwar geschieht dies dadurch, daß den genannten Bindemitteln vor oder nach dem Vermahlen soviel *Bariumcarbonat*, als erforderlich ist, die vorhandene l. Schwefelsäure in Bariumsulfat überzuführen, innig beigemischt wird.

Kl. 80b. Nr. 204700 vom 15/5. 1907. [1/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 204699 vom 30/10. 1906; vgl. vorstehend.)

Königshofer Zement-Fabrik, Akt.-Ges., Wien, Verfahren zur Verbesserung von Aluminat und Silicat enthaltenden hydraulischen Bindemitteln, wie Hochofenschlacken und aus denselben hergestellten Zementen, Portlandzement u. dgl. durch Zusatz von Bariumsalzen. An Stelle des Bariumcarbonats lassen sich beim Verf. des Hauptpat. mit gleichem Erfolg auch andere unl. Sulfate bildende Verbb., insbesondere solche des *Bleis* u. *Strontiums*, verwenden.

Kl. 80b. Nr. 205083 vom 7/2. 1907. [18/12. 1908].

(Für die diesem Patent zugrunde liegende Anmeldung ist die Priorität der österreichischen Patentanmeldung vom 13/1. 1902 anerkannt worden.)

Zementfabrik Steinschal Max Reiche, Tradigist, N.-Ö., Verfahren zur Herstellung hydrathaltiger Bindemittel mittels des Dämpfverfahrens. Zur Herst. hydrathaltiger Bindemittel durch Einw. von Kalk oder Kalkhydrat auf zur Zementbildung geeignete S. oder Salze solcher SS. oder auf ein zementbildendes Metall-oxyd mittels des vorliegenden Hochdruckdämpfverf. müssen die zementbildenden Bestandteile der Mischung (z. B. *Kaolin*, *Hochofenschlacke* u. dgl.) in staubfeinem Zustande und in zur Zementbildung geeigneten Mengenverhältnissen in Ggw. von W. und in einer Atmosphäre von *gespanntem*, event. *überhitztem Wasserdampf* mindestens bis zur völligen Aufschließung des Feimehles zur Einw. aufeinander gebracht werden. Aus den so erhaltenen hydraulischen Bindemitteln (*Hydraulithen*) können durch Vermischung mit Magerungsmitteln (Sand o. dgl.) u. Dämpfen *Kunststeine* hergestellt werden. Werden die genannten Bindemittel dagegen bis zum Austreiben des Hydratwassers geglüht, so wird die Erhärtungsfähigkeit noch weiter gesteigert und auch eine Verkürzung des Erhärtungsbeginns herbeigeführt, d. h. die geglühten Prodd. sind *Zemente* im gewöhnlichen Sinne des Wortes. Außer den genannten Zementbildner (*Kaolin*, *Hochofenschlacke*) können auch andere Körper wie *Tonerde*, *Sesquioxyde der Erdmetalle*, *Eisenoxyd*, *Chromoxyd* und *Manganoxyd* verwendet werden, wobei die verschiedenen Farbennuancen der Chromoxyde, Eisenoxyde oder *Ocker* etc. wenig geändert werden. Die damit erhaltenen Prodd. können als *Zementfarben*, bezw. als härtefähige *Kalksandsteinfarben* Verwendung finden. Durch das Glühen gehen die Farbentöne der obengenannten Ausgangsstoffe verloren. Kieselsäurereiche Eisenerze geben mit zweckmäßig kieselsäurereichem gebranntem Kalk gedämpft und geglüht *Zemente von großer Härtefähigkeit und Beständigkeit gegen Salzsäure*. Zemente bilden ferner *Zinkoxyd*, *Kupferoxyd*, *Bleioxyd* und deren verwandte Metalloxyde im Molekularverhältnis $\overset{x}{\text{RO}} \cdot 2\text{CaO}$. Auch die *Salze der Oxyde der Chromsäurereihe* bilden allerdings schwache Hydraulithe von der Zus. $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{CaO}$, bezw. $\text{CrO}_3 \cdot \overset{x}{\text{RO}} \cdot \text{CaO}$. Die hydratisierten Prodd. sind *kalk-echte Farben*. Hydraulithe bilden ferner *Borsäure*, die *Arsen-*, *Antimon-* u. die *Zinn-säuren*. *Farbige Bindemittel* können ferner aus sauren u. neutralen Salzen zement-

bildender SS. (z. B. Kieselsäure, Borsäure, *Chromsäure*, *Wolframsäure*, Arsen-, Antimon- und Zinnsäuren etc.) dargestellt werden. Von den sauren Salzen kommen vorzugsweise jene in Betracht, bei welchen der basische Bestandteil selbst ein zementbildendes Oxyd ist (z. B. Kupferoxyd, Eisenoxyd etc.). Dabei können auch *gemischte Hydraulithe* erzielt werden, wie folgende Beispiele zeigen: 1 Mol. *Antimonpentoxyd* wird mit 1 Mol. *Bleioxyd* im Muffelofen bis zur Entw. der gelben Farbe geglüht, dann mit 2 Mol. Calciumhydroxyd im feuchten Zustande gedämpft. *Zinnoxyd* wird mit *salpetersaurem Kupferoxyd* im Molekularverhältnis 1:1 im Wasserbade eingedampft, geglüht, dann mit 2 Mol. Calciumhydroxyd bei etwa 8 Atm. gedämpft; *basisch chromsaures Kupfer*, $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{CuO}$, in *Chromsäure* gelöst, im Molekularverhältnis 1:1 mit 1 Mol. Kalkhydrat eingedampft und zweckmäßig gespanntem Wasserdampfe ausgesetzt.

Kl. 89c. Nr. 205370 vom 2/12. 1906. [28/12. 1908].

Heinrich Steffens, Zarkau b. Glogau, *Verfahren zur Reinigung von Rübensäften*. Dieses Verf. beruht auf der Beobachtung, daß bei der Scheidung und der darauf folgenden Saturation die Bindung der durch Ätzkalk aus dem Rübensaft gefällten Stoffe eine sehr viel festere wird, sowie daß noch andere sonst im Rübensaft gelöst bleibende Stoffe gefällt werden, wenn der mit Ätzkalk (trocken oder gelöscht) versetzte Rübensaft warm einige Zeitlang energisch mit *Luft* behandelt wird, ehe die Saturation (Behandlung mit Kohlensäure) erfolgt. Ein weiterer Vorteil dieses Verf. ist nun, daß man mit viel weniger Kalk bei der Scheidung auskommt und trotzdem einen leicht filtrierbaren und gut auswaschbaren Schlamm erhält. Außerdem hellen sich die Säfte zusehends auf, was sonst nur bei Behandlung mit schwefliger S. erzielt werden kann, und geben schließlich auf Korn gut verkochbaren Dicksaft, sowie kurze, gut schleuderbare Füllmassen von immer hellerer Farbe, je frischer die Rüben sind.

Bibliographie.

- Aberhalden, E., Lehrbuch der physiologischen Chemie in 30 Vorlesungen. 2., vermehrte Auflage. Wien 1908. gr. 8. mit 17 Figuren. Mark 24.
- Bayliss, W., Nature of Enzyme Action. London 1908. 8. cloth. Mark 3,20.
- Béhal, A., et Valeur, A., *Traité de Chimie Organique d'après les théories modernes* 3. édition, remaniée et augmentée. (2 volumes.) Vol. I. Paris 1908. gr. in-8. 1136 pg. av. 43 figures.
Prix de souscription pour l'ouvrage complet Mark 32.
- Chancrin, E., *Chimie générale appliquée à l'agriculture*. 2. édition. Paris 1908. 12. 276 pg. av. figures. Mark 2,20.
- Claude, G., *Air liquide, Oxygène, Azote*. Paris 1908. 8. 400 pg. av. 149 figures. Mark 12,50.
- Darmstädter, L., Handbuch zur Geschichte der Naturwissenschaften u. der Technik in chronologischer Darstellung. 2., vermehrte Auflage, unter Mitwirkung von R. du Bois-Reymond und C. Schäfer. Berlin 1908. gr. 8. 1262 SS. Leinenband. Mark 16.
- Escard, J., *L'Uranium, ses gisements, sa préparation et ses propriétés*. Paris 1908. 8. 24 pg. Mark 1,50.