

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band I.

Nr. 8.

24. Februar.

Apparate.

Alb. Fesca & Co., *Schwenkbare Etagennutsche*. Beschreibung, an Hand von Abbildungen, eines *Filterapp.*, der infolge der drehbar an einer zugleich als Absaugerohr dienenden Säule übereinander angeordneten Nutschen bei geringer Platzbeanspruchung eine große Nutschfläche bietet. (Chem. Ztg. 33. 87. 23/1. Berlin-Reinickendorf.) RÜHLE.

Richard Kempf, *Ein neues Glühschiffchen für die Elementaranalyse*. Bei den neueren, etwas längeren als den üblichen Schiffchen mit quer zur Längsachse gestellten Abteilungen (Abbildung vgl. im Original) ist die Kante der Abteilungsscheidewände 1—2 mm niedriger als der Außenbord des Schiffchens. Dadurch ist es unmöglich, daß einzelne Körnchen der Substanz vom Rande der Zwischenwände aus dem Schiffchen nachträglich herausgleiten und die Wägung unrichtig machen. — Zu beziehen von den Vereinigten Fabr. f. Laboratoriumsbedarf, Berlin N, Scharnhorststr. 22. (Chem.-Ztg. 33. 50. 14/1. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

M. S. Losanitsch, *Eine neue Anordnung des Kaliapparates*. Die Einrichtung des neuen Kaliapp., einer Modifikation des GEISSLERSCHEN, ist aus Figur 11 zu ersehen. Zur Füllung führt man KOH in die Hülse *H* durch Zuleitungsrohr *z* ein und verteilt daraus durch *r*, das vom Boden ca. 3 mm absteht, gleichmäßig in die drei hintereinander geschalteten Waschfläschchen *w*. Letztere sollen halb- oder zweidrittelvoll sein. Röhrchen *R* wird mit etwas Glaswolle beschickt, mit ausgeglühtem, staubfreiem Natronkalk oder KOH und CaCl₂ gefüllt und mit einem Bäuschchen Glaswolle verschlossen. Gewicht des App. ca. 25 g, im gefüllten Zustand 50—60 g. An das Ableitungsrohr *a* setzt man ein Türrchen mit KOH und CaCl₂ an, da in *R* die Feuchtigkeit nicht vollständig zurückgehalten wird. Die Diffusion der Wasserdämpfe wird durch das hakenförmige Röhrchen *h* in Kugel *K* bedeutend gehemmt. Nach zwei Verbrennungen ist die Kalilauge zu erneuern. — Zu beziehen von FRANZ HUGERHOFF, Leipzig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 237—38. 23/1. 1909. [24/12. 1908.] Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule Danzig-Langfuhr.)

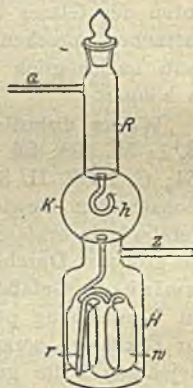


Fig. 11.

BLOCH.

Joh. Koenigsberger, *Neues geradsichtiges Prisma und Apparat zur Projektion von Spektren und zur Beleuchtung mit spektralem Licht*. Ein säurefest bei 550° gekitteter, nahezu rechtwinkliger Flüssigkeitstrog ist in drei Prismen geteilt, von denen die beiden äußeren mit einer Fl. von viel geringerer Dispersion, das innere mit einer Fl. von viel größerer Dispersion und ähnlichem Brechungsindex gefüllt

sind. Die Fl. bleiben in dem zugekitteten *Prisma*, verändern sich nicht und brauchen nicht zurückgegossen zu werden. Das *Prisma* hat bei Zimmertemp. eine Dispersion $C-F$ etwa 4° und ist bis $400 \mu\mu$ gut durchlässig. Durch Hintereinanderschaltung zweier Prismen kann eine Dispersion von 8° bewirkt werden. Ein solches System von 2 Prismen ist noch billiger als ein einfaches Wernickeprisma. Das Hintereinanderstellen ist der Herst. von fünfteiligen Prismen und für Projektionszwecke der Reflexion an einer Fläche weitaus vorzuziehen. Der Vf. hat mit Hilfe dieser Prismen einen einfachen *Spektralprojektionsapparat* konstruiert, der vor jede Bogenlampe oder Zirkonlampe, die mit Kondenserlinse versehen ist, gesetzt werden kann. Auf ihm wird die gewünschte Entfernung in Metern, in welche das Spektrum scharf projiziert werden soll, eingestellt. — Beides zu beziehen von F. HELIGE & Co., Freiburg i. Br., Preis des App. 60—80 Mark. (Chem.-Ztg. **33**. 67. 19/1.; Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **25**. 287—88. 5/1. 1909. [24/9. 1908.] Freiburg i. B.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. Zenghelis, *Zur Frage der Erhaltung des Gewichtes*. Bei früheren Verss. (cf. Ztschr. f. physik. Ch. **50**. 219; **57**. 90; C. **1905**. I. 202; **1906**. II. 1754) fand Vf. am metallischen Ag ein ausgezeichnetes Mittel zum Nachweis von Metall- und anderen Dämpfen. Durch Benutzung desselben, sowie einiger anderer Reagenzien (Einzelheiten siehe im Original) konnte Vf. nachweisen, daß viele *Gase und Dämpfe fester Stoffe* in geringem Grade selbst bei gewöhnlicher Temp. durch Glas hindurchgehen, doch nicht immer im Verhältnis zur Verdampfbarkeit der Stoffe (z. B. Jod leichter als Chlor oder Brom). Mäßige Temperaturerhöhungen zeigen keine merkliche Wrkg. Verminderung des äußeren Druckes, großes Gefäßvolumen begünstigen den *Durchgang durch Glas*. Auch hängt viel von der Beschaffenheit u. Dicke des Glases ab. Ob dieser Durchgang der Dämpfe mechanisch durch die Poren des Glases oder auf andere Weise geschieht, bleibt unentschieden. Viele Tatsachen sprechen zugunsten einer mechanischen Annahme; die Dämpfe müssen dann nachträglich eine Dissoziation erleiden, um das Glas leichter durchdringen zu können.

Weiter diskutiert Vf. eingehend die Verss. LANDOLTS (Ztschr. f. physik. Ch. **12**. 1; **55**. 589; **64**. 581; Sitzungaber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 266; **1908**. 354; C. **1893**. II. 315; **1906**. I. 1131; **1908**. I. 1442). Vf. glaubt, die von diesem beobachteten Gewichtsabnahmen mit dem Durchgang von Dämpfen durch die Gefäßwände erklären zu dürfen, da die größten Abnahmen bei Stoffen, für die Vf. ein größeres Durchgangsvermögen (H_2O , $AgNO_3$, $FeSO_4$ etc.) fand, sowie bei voluminösen Gefäßen beobachtet wurden, u. da keine merkliche Gewichtsabnahme bei Verwendung paraffinierter Glasgefäße beobachtet wurde. Die von LANDOLT zur Erklärung herangezogene thermische Nachwrkg. (Volumänderung) kann nur für diejenigen Fälle genügen, bei denen unter Wärmeentw. verlaufende Rkk. beobachtet wurden. (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 341—58. 5/1. 1909. [2/11. 1908.] Athen. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

J. C. Thomlinson, *Die potentielle Energie der Elemente*. (Vgl. RANKIN, Chem. News **98**. 120; C. **1908**. II. 1079.) In der Reihe He, Na, Ca, Sr, Ba nimmt das Verhältnis der potentiellen Energien zweier aufeinanderfolgender Elemente von 6 : 1 bis auf 2 : 1 ab, während bei den Atomgewichten die Verhältnisse ungefähr 1 : 6 und schließlich ungefähr 1 : 2 sind. (Chem. News **99**. 34. 15/1. 1909. [25/12. 1908.] Gateshead.) W. A. ROTH-Greifswald.

Julien Delauney und Maurice Garnier, *Die Atomgewichte. Tote und lebende Gewichte*. Rechnet man die Atomgewichte der Elemente auf der Grundlage von $H = 144$ oder 12^3 um und reduziert die so erhaltenen Zahlen bei der ersten Reihe des LOTHAR MEYERschen Systems (N, O, F, Na, Mg, Al, Si) durch 7^3 , bei der zweiten Reihe (P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, Ge) durch 14^3 , bei der dritten Reihe (As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Mn, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn) durch 21^3 , und die vierte Reihe (Th, W, Mn, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb) durch 28^3 , so ergibt sich folgende Reihe: As, N, P, S, O, Se, Br, Cl, F, K, Na, Rb, Ca, Mg, Sr, Y, Al, Sc, Zr, Si, Ta, Ti, Nb, W, Mo, V, Cr, Mn, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Co, Pt, Pd, Ag, Au, Cu, Zn, Hg, Cd, Tl, In, Ga, Pb, Ge, Sn. Außer Betracht gelassen sind: Li, Gl, B, C, die sieben aufeinander folgenden Elemente von Sb bis Ce und die neueren Elemente.

Man sieht, daß die ein und derselben vertikalen Gruppe des LOTHAR MEYERschen Systems angehörenden Elemente in der obigen Reihe nebeneinander stehen, u. daß in der ganzen Reihe die Eigenschaften der aufeinander folgenden Elemente sich in einer regelmäßigen Weise ändern. Nur das Trio V, Nb, Ta zeigt eine Unregelmäßigkeit. — Es scheint so, als ob das At.-Gew. eines Elementes aus 2 Zahlen gebildet sei, aus einer toten — 7^3 , 14^3 , 21^3 oder 28^3 —, welche ohne Einfluß auf die chemischen Eigenschaften des Elementes ist, und einer lebenden, von welcher diese Eigenschaften abhängen. (Moniteur scient. [4] 23. I. 27. Jan.) DÜSTERBEHN.

Max Reinganum, *Molekulare Dimensionen auf Grund der kinetischen Gas-theorie*. SIRK hat eine Zusammenstellung von Berechnungen der molekularen Dimensionen mitgeteilt (Ann. der Physik [4] 25. 894; C. 1908. I. 1961), die nicht unwidersprochen bleiben darf. Erstens nämlich hat er ungenaue Messungen benutzt; bei Anwendung der SCHUMANNschen Reibungsverss. (Ann. der Physik [3] 23. 353; 27. 91) erhält man allerdings ein noch größeres Abnehmen der LOSCHMIDT-schen Zahl mit steigender kritischer Temp. Dies ist aber nicht verwunderlich, da SIRK zur Berechnung die alten CLAUDIUSschen Gleichungen benutzt hat. Vf. hat früher die Theorie entwickelt, daß zwischen den elastischen Molekeln Anziehungskräfte wirken (Ann. der Physik [4] 10. 334). Berechnet man auf Grund dieser Theorie die LOSCHMIDT'sche Zahl, so findet man für die verschiedenen Gase fast vollständige Konstanz, nur beim Wasserstoff scheinen tatsächliche Abweichungen vorzuliegen. Übrigens ist diese Anschauung zuerst schon von LOTHAR MEYER angedeutet worden. (Ann. der Physik [4] 23. 142—52. 28/12. 1908. [21/1. 1909.]) SACKUR.

Luigi Rolla, *Beitrag zur Theorie der kolloidalen Lösungen*. Man darf auf die kolloidalen Lsgg. die STOKESschen Formeln anwenden, obwohl die kolloidalen Lsgg. wenig kontinuierlich sind. Unsere Methoden, die Dimensionen der Kolloidkörnchen zu messen, geben höchstens Näherungswerte. Der Vf. untersucht kolloidale Gold- und Platinlösungen nach BREDIG, der Durchmesser der Teilchen ist ca. $30 \mu\mu$. Die Lagg. werden einem elektrischen Feld unterworfen und die Geschwindigkeiten der Körner u. Mk. gemessen. Für Au werden $26,0 \times 10^{-5}$ ccm pro Sek. bei einem Potentialabfall von 1 Volt pro cm gefunden, für Pt unter den gleichen Bedingungen $24,0 \times 10^{-5}$ cm. Mit ZSIGMONDYschen Goldlsgg. (rot, blau und violett) erhält man bei anderem Korndurchmesser ($2,5-4 \times 10^{-5}$ cm) dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit, unabhängig von der Farbe u. von etwaigem schwachen Gelatinezusatz. Der Schutz der anorganischen Kolloidteilchen durch organische ist also mit keiner Ladungsänderung der Teilchen verbunden. Die Anwendung der STOKESschen Formel unter Einsetzung der inneren Reibung für reines W. ergibt für die Ladung des BREDIG'schen Goldes $12,2 \times 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten; ebenso für das violette von ZSIGMONY, für dessen rotes Gold $9,8 \times 10^{-10}$ u. für das

blaue $16,2 \times 15^{-10}$, für das BREDIGSche Platin $11,3 \times 10^{-10}$. Die Ladung der Körnchen ist also von derselben Größenordnung wie die eines Ions. Die Kolloidkörper sind also „grobe Imitationen“ der gewöhnlichen Ionen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 650—54. Genua. Phys. Inst. d. Univ.) W.A.ROTH-Greifsw.

Raph. Ed. Liesegang, *Kolloidchemische Notizen*. THRELFALL (Journ. Chem. Soc. London 93. 1333; C. 1908. II. 921) glaubt, *Diamanten* bedürften zu ihrer Entstehung bestimmter Krystallisationserreger. Wahrscheinlicher ist es, daß man die Wrkg. irgendwelcher Kolloidatoren ausschalten muß, um *Kohlenstoff* zur Krystallisation zu bringen. — Das *Brüchigwerden von beschwerter Seide* kann verzögert werden durch Zusatz geringer Mengen hydrolytisch gespaltener Gelatine. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 3. 305. Dez. 1908.) HENLE.

W. Wernadski, *Über Krystallenergie*. I. *Über Krystallisation der Stoffe in Gegenwart der Krystalle anderer Stoffe*. Vf. hatte in seinen früheren Mitteilungen (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1907. 294. 340) dargetan, daß die Krystallisationsvorgänge fester Stoffe durch vier verschiedene Energiearten bestimmt werden. Es sind dies: e_1^1 die potentielle Energie der inneren Krystallteile, e_1^2 die vektorielle Energie an der Berührungsebene zweier Teile desselben Krystalls, e_2^1 die Oberflächenenergie an der Berührungsfläche des Krystalls mit dem isotropen Lösungsmittel, und schließlich e_2^2 die sogenannte *Krystallenergie* an der Berührungsfläche der Krystalle zweier verschiedener Stoffe. Diese letzte Energieart bestimmt den Einfluß, den ein fremder Krystall auf die Form und Orientierung der sich aus Lsgg. ausscheidenden Krystalle ausübt. Derartige Beeinflussung beobachtet man bei der Krystallisation isomorpher Gemische, sie bedingt die B. von Verwachsungsgebilden, von Pegmatit- u. Zoonenstrukturen etc. Nachdem Vf. die Betätigungsart dieser Krystallenergie e_2^2 näher analysiert, kommt er zum Schlusse, daß dieselbe zur B. von 24 Krystallkombinationen, davon 16 neuen Kombinationen, führen kann, die verschiedene Arten von Umwachsungen, Verwachsungen und Anwachungen darstellen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 215—29. 3/2. [15/1.] Moskau.)

V. ZAWIDZKI.

W. Wernadski, *Über Krystallenergie*. II. *Über die gleichzeitige Krystallisation nicht mischbarer Stoffe*. (Vgl. vorstehendes Referat.) Indem Vf. die Betrachtungen über die Krystallenergie auf die Vorgänge der gemeinsamen Krystallisation zweier nicht mischbarer Stoffe ausdehnt, kommt er zu dem Schlusse, daß durch die Betätigung dieser Krystallenergie 576 Krystallkombinationen bedingt werden, die sich in 6 Hauptgruppen einteilen lassen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 945—56. 3/2. [29/1.] Moskau.)

V. ZAWIDZKI.

Leonor Michaelis und Peter Bona, *Untersuchungen über Adsorption*. Vff. zeigen zunächst, daß die Adsorptionsformeln von KÜSTER (Ztschr. f. physik. Ch. 13. 445) wie die von FREUNDLICH (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 385; C. 1907. I. 441) bei der Adsorption von *Aceton* durch Kohle in einem bestimmten Konzentrationsbereich gültig sind, und ferner, daß in Gemischen zweier adsorbierbarer Substanzen, z. B. Aceton und Essigsäure, eine gegenseitige Beschränkung der Adsorption eintritt. Vergleicht man den verdrängenden Einfluß äquivalenter Mengen verschiedener Stoffe auf eine bestimmte Menge eines anderen Stoffes, so findet man im allgemeinen, daß ein Stoff um so energischer verdrängt, je stärker er erniedrigend auf die Oberflächenspannung des Wassers wirkt. Stoffe, welche keinen oder nur einen unbedeutenden Einfluß auf die Oberflächenspannung haben, verdrängen auch andere Stoffe nicht merklich. So haben im allgemeinen Neutralsalze nur wenig Einfluß auf die Adsorption der Essigsäure. Stoffe, wie HCl, die selber nur schwach adsorbiert wer-

den, haben auch nur einen geringen verdrängenden Einfluß auf die Adsorption des Acetons. Bei der verdrängenden Wrkg. äquivalenter Mengen der homologen Alkohole auf eine gegebene Menge Essigsäure findet man in der Reihe aufsteigend eine starke Zunahme. *Albumosen* werden in vorzüglicher Weise von Stoffen (z. B. von Kaolin) adsorbiert, die weder Essigsäure, noch Aceton, noch einen anderen, die Oberflächenspannung erniedrigenden Stoff in irgendwie beträchtlicheren Mengen adsorbieren; die Adsorption der Albumosen nicht nur durch Kaolin, sondern wenigstens zum Teil auch durch Kohle ist ein von der mechanischen Adsorption wesensverschiedener Prozeß. (Näheres vgl. Original). (Biochem. Ztschr. 15. 196—216. 24/12. [1/12.] 1908. Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Alphonse Odeurs, *Untersuchungen über das Potential der disruptiven Entladung*. Vf. untersucht den Einfluß der Natur der Elektroden auf das Potential u. findet keinerlei Beziehung, während die Natur des Mediums eine Rolle spielt. Ferner werden die Potentiale bei der Entladung durch feste Dielektrica gemessen. Die benutzten physikalischen Methoden und die einzelnen Daten sind im Original einzusehen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 855—74. [30/7. 1908] Löwen.) LÖB.

W. Wilson, *Der Einfluß des Druckes auf die natürliche Ionisation in einem geschlossenen Gefäß und auf die Ionisation durch γ -Strahlen*. Die Abhandlung bringt einen Beitrag zur Aufklärung der Ionisation in geschlossenen Gefäßen, die nach früheren Unterss. mindestens zum Teil durch eine durchdringende, von außen kommende Strahlung erklärt werden kann. Die ersten Verss. mit γ -Strahlen von Radium zeigen, daß bis zu Drucken von 40 Atm. die Ionisation der theoretisch berechneten Gleichung: $I = A p + B(1 - e^{-\lambda p})$ gut folgt. Bei höheren Drucken wird die Gleichung praktisch linear. Bei Ausschluß von äußeren Strahlungen weicht die gefundene Kurve von dieser Form ab. Es läßt sich zeigen, daß dann die Ionisation gleichzeitig durch eine von den Wänden ausgehende Strahlung, wie durch einen Gehalt der Luft an Ra-Emanation erklärt werden muß. Bei 1 Atm. werden im ccm Luft 13,1 Ionen in der Sekunde erzeugt. Der Betrag der Emanation, der im ccm enthalten sein müßte, beläuft sich auf nur 3,7 Atome, ist also außerordentlich klein. (Philos. Magazine [6] 17. 216—25. Jan. Physical Lab. Manchester. Univ.) SACKUB.

G. Accolla, *Neue Untersuchungen über die Wirkung des magnetischen Feldes auf metallische Niederschläge, die durch „Ionoplastik“ gewonnen sind*. Die *Zerstäubung des Kathodenmaterials* (Ionoplastik) geht bei den Verss. des Vfs. so vor sich, daß die Kathode in dem Halse einer abgesprengten, dauernd mit einer Gaedepumpe verbundenen Flasche befestigt ist, deren Boden, eine ange kittete Zinkplatte, die Anode ist. Auf der geerdeten Anode liegt die mit Metall zu überziehende Glasplatte; der zentrale Teil der Anode besteht aus weichem Eisen, das mit einem Elektromagneten verbunden werden kann. Der günstigste Druck zum Zerstäuben ist ca. 0,02 mm. Der Vf. zerstäubt *Wismut*, *Kupfer* u. *Nickel*. Wismut zerstäubt leicht; das Magnetfeld bewirkt, daß sich der meiste Nd. im zentralen Teil der Anode sammelt, Kupfer zerstäubt etwas weniger leicht; Nickel zerstäubt schwer, das magnetische Feld erleichtert das Zerstäuben, doch ist der Nd. bei den beiden anderen Metallen durch das magnetische Feld auf einen kleineren Raum zusammengedrängt als beim Nickel. Die sich von der Kathode loslösenden Metallteile scheinen elektrisch geladen zu sein. Die genauere Diskussion der Resultate müssen Interessenten im Original einsehen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 643—49. 6/12.* 1908. Catania. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. B. Morton, *Bemerkung über den Betrag von Wasser, der als Nebel bei der Expansion von feuchter Luft niedergeschlagen wird.* THOMSON hat die Wassermenge, die bei der Expansion von feuchter Luft niedergeschlagen wird, zur Berechnung der *Elektronenladung* benutzt. Bei der Berechnung ging er von der Annahme aus, daß sich die Luft zunächst durch adiabatische Expansion abkühlt und nachträglich durch das Freiwerden der Kondensationswärme erwärmt. Vf. führt die Rechnung unter der Annahme durch, daß Abkühlung u. Verdampfung gleichzeitig vor sich gehen, daß also der Prozeß nicht irreversibel, sondern reversibel verläuft. Man erhält dann für die kondensierte Wassermenge einen um nur 6% größeren Wert. Da der wirkliche Verlauf sich wohl mehr irreversibel, als reversibel gestalten wird, so ist die THOMSONSche Berechnung sicher angenähert richtig. (Philos. Magazine [6] 17. 190—92. Jan. 1909. [27/5. 1908.] SACKUR.

Erich Marx, *Experimentelles Verhalten und Theorie des Apparates zur Geschwindigkeitsmessung der Röntgenstrahlen* (vgl. S. 250). Der Apparat ist ein Nullapparat. Unterhalb einer kleinen, mit HERTZschen Wellen betriebenen Röntgenröhre befindet sich in einem Entladungsrohr eine Elektrode, die durch einen Kondensator über eine verschiebbare Brücke gekoppelt ist. Treffen bei Verschiebung der Röhre die Strahlen unten veränderte Schwingungsphase an, derart, daß eine positive Phase sich durch positiven, eine negative sich durch negativen Elektrometerausschlag merkbar macht, so kann die Röhrenverschiebung durch geeignete Brückenstellung kompensiert werden. Dann ist die unbekannte Zeit, in welcher die Röntgenstrahlen die Verschiebungstrecke zurücklegen, gleich der bekannten Zeit, in der die Welle die doppelte Brückenverschiebung zurücklegt. Die theoretische Erklärung der Funktion des App. läßt sich in einem kurzen Referat nicht wiedergeben, da hierbei eine große Anzahl von verschiedenen Wrkgg. der Röntgenstrahlen in Betracht kommt. (Ann. der Physik. [4] 28. 37—56. 28/12. [16/10.] 1908. Leipzig. Physikal. Inst.) BUGGE.

Guillaume de Fontenay, *Einwirkung der Tinte auf die photographische Platte.* DARGET hatte kürzlich aus dem nachstehend beschriebenen Vers. gefolgert, daß der menschliche Körper eine Quelle von Strahlungen sei, welche auf die Bromsilbergelatineplatte nach Art der X-Strahlen oder der β - und γ -Radiumstrahlen wirken. Er legte auf die lichtempfindliche Seite der Platte die weiße Seite eines auf der anderen Seite beschriebenen oder bedruckten Papieres, wickelte das Ganze in schwarzes, sodann in rotes Papier und band das Paket vor die Stirn, wo er es 30 Min. bis 1 Stde., die Schichtseite der Platte der Stirn zugekehrt, liegen ließ. Beim Entwickeln der Platte erhielt DARGET sehr oft ein Bild der Schriftzeichen. Vf. hält diese Erscheinung für eine chemische Wrkg. der Tinte auf die lichtempfindliche Schicht, da er dieselben Resultate erhielt, wenn er die wie oben präparierten Platten einer künstlichen Quelle von feuchter Wärme aussetzte. Auffälligerweise erhielt Vf. jedoch bald negative, bald positive Bilder, ohne eine Erklärung hierfür geben zu können. Ferner konnte Vf. 2 Beobachtungen von DARGET nicht bestätigen, nämlich eine Wrkg. der Druckerschwärze auf die Platte und die Reproduktion der Schriftzeichen, wenn das Papier auf der Rückseite der Platte gelegen hatte. Möglicherweise sind diese Erscheinungen auf Nichtbeobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln von Seiten DARGETs zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 112—15. [11/1.*]) DÜSTERBEHN.

Hans Zickendraht, *Untersuchungen an fluoreszierenden Natriumdämpfen.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 27. 54—68. — C. 1908. II. 1329.) BLOCH.

H. C. Pocklington, *Über Anomalien in der Intensität von Beugungsspektren*. Die zuletzt von RAYLEIGH (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 79. 399) untersuchten Erscheinungen bei der Beugung durch eine geritzte reflektierende Oberfläche werden unter Zugrundelegung eines theoretischen Gitters diskutiert. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 81. 435—39. 22/12. [10/12.*] 1908.)
BUGGE.

Ulrich Dühring, *Richtigstellung, betreffend das Siedekorrespondenzgesetz*. Polemik gegen JOHNSTON (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 336; C. 1908. II. 17.) Vf. weist darauf hin, daß er das von letzterem RAMSAY und YOUNG zugeschriebene Gesetz schon vor diesen (vgl. die Prioritätsreklamation Ztschr. f. physik. Ch. 13. 492) fand und zeigt, daß die theoretische Begründung desselben durch JOHNSTON zahlreiche Ungenauigkeiten und Fehler enthält. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 338—40. 5/1. 1909. [16/11. 1908.] Nowawes bei Berlin.)
GROSCHUFF.

H. Lütke, *Ein Farbenalvanoskop*.—III. Im Anschluß an die früheren Mitteilungen (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 345 u. 21. 10; C. 1908. I. 204 u. 794) berichtet Vf. über eine große Reihe weiterer Demonstrationsverss. mit dem Farbenalvanoskop, die sich auf Leitfähigkeit der Fl., Verss. mit Glühlampen und GEISSLERSchen Röhren, mit Kondensatoren, mit Schwingungen hoher Frequenz und Verss. über Induktion, Absorption und Reflexion elektrischer Schwingungen beziehen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 353—73. November 1908. Altona a. d. Elbe.)
BUSCH.

V. Kommerell, *Unterkühlung des Wassers*. Bei der Demonstration der Abkühlung und des Gefrierens von W. durch Verdunsten von Ä. zeigt sich sehr anschaulich die Unterkühlung des W. und die beim Gefrieren frei werdende Wärme, indem man bei der Beobachtung des auf einer nassen Unterlage stehenden Schälchens mit Ä. während des Evakuierens in der Regel ein plötzliches Aufwallen des Ä. von unten her bemerkt, das sich deutlich von der oberflächlichen Verdunstung unterscheidet und durch die beim Erstarren des unterkühlten W. frei werdende Wärme hervorgerufen wird; das Aufwallen zeigt zugleich an, daß das Schälchen angefroren und der Vers. beendet ist. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 391. November 1908. Nürtingen.)
BUSCH.

A. Stroman, *Ein Versuch über Verdunstungskälte und Luftfeuchtigkeit*. Zwei ERLÉNMEYERSche Kölbchen, von denen das eine mit konz. H_2SO_4 , das andere mit W. von Zimmertemp. gefüllt sind, so daß der Boden bedeckt ist, verschließt man mit durchbohrten Korken, in die man je ein dünnwandiges, ca. 3 cm hoch mit Ä. gefülltes Reagensröhrchen steckt; den Kork des H_2SO_4 -Kölbchens dichtet man sorgfältig mit Paraffin. Treibt man mittels eines Gebläses durch zwei rechtwinklige Glasröhrchen durch beide Reagensröhrchen gleichzeitig einen Luftstrom, so überkrustet sich das Gläschen über dem W. bald mit weißem, weithin sichtbarem Eis, während das über der H_2SO_4 unverändert bleibt; doch überkrustet sich auch hier das Luftzuführungsröhrchen im Innern mit Eis, da die eingeblasene Luft Wasserdampf enthält. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 390—91. November 1908. Friedberg i. Hessen.)
BUSCH.

H. Rebenstorff, *Zur Veranschaulichung der Expansion von Gasen und Dämpfen*. Vf. beschreibt eine Reihe von Demonstrationsverss. zu diesem Zweck, die mit den früher beschriebenen Gummiballons (vgl. Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 224; C. 1907. II. 2021) ausgeführt werden können. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 378—83. November 1908. Dresden.)
BUSCH.

K. Scheid, *Das Brennen von kohlenurem Kalk im Unterricht*. Um die entwickelte CO_2 demonstrieren zu können, empfiehlt Vf. die Anwendung eines *Platinröhrchens* (80 mm lang, 8 mm weit, ca. 3 g), das auf der einen Seite geschlossen, auf der anderen mit einem gläsernen Rohransatz von 80 mm Länge versehen ist. Erhitzt man hierin 1 g Kreide ca. 3 Minuten, so ist die Zers. beendet, und das austretende Gas kann aufgefangen werden. Nimmt man anstatt der Kreide Kalkspat, so dauert die Zers. auffallend länger, wodurch sich der Unterschied zwischen amorphen und kristallisierten Stoffen geltend macht. Um den Zersetzungs Vorgang im Platinröhrchen als Beispiel für *Reaktionsumkehr bei Temperaturänderung* vorzuführen, braucht man nur nach beendeter Zers. das Röhrchen bei geöffnetem Gasometerhahn mit diesem verbunden zu lassen und schwach zu erwärmen, wobei sich ein großer Teil des ausgetriebenen Gases wieder mit dem Glührückstand vereinigt. Auch ohne Pt-Röhrchen läßt sich diese umkehrbare Rk. einfach zeigen, indem man in ein mit CaO gefülltes schwer schmelzbares Probierglas CO_2 leitet, dasselbe mit einem mit CO_2 gefüllten Glockengasometer verbindet und schwach erhitzt, wobei ein reichlicher und schneller Gasverbrauch unter B. von CaCO_3 stattfindet. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 393—94. November 1908. Freiburg i. B.)

BUSCH.

Anorganische Chemie.

Arthur Rosenheim und Ivan Koppel, *Ein Verfahren zur Registrierung anorganischer Stoffe*. Nach den Vf. ist das Prinzip des „Formelregisters“ für anorganische Stoffe kaum nutzbar zu machen; die große Zahl der in anorganischen Verb. vorkommenden Elemente einerseits, die Seltenheit anorganischer Isomeriefälle andererseits lassen die Vorzüge dieser Registrierungsart hier nicht zur Geltung kommen. — Bei einer für Registrierungs zwecke brauchbaren *Nomenklatur anorganischer Verb.* sind die einfachen Verb. und Salze wie Doppelsalze und Komplexverb. derart zu bezeichnen, daß der am meisten charakteristische Bestandteil hervorgehoben wird u. dadurch auch bei der Registrierung die zusammengehörigen Stoffe einander folgen. Nach Möglichkeit ist bei qualitativ gleichartig zusammengesetzten Stoffen die quantitative Verschiedenartigkeit im Namen zum Ausdruck zu bringen, so zwar, daß eine Verb. von unbekannter quantitativer Zus. im Register doch bei den qualitativ gleichartigen aufgefunden werden kann. Ferner muß die Zus. jeder Verb. aus elektropositiven u. elektronegativen Bestandteilen, das Hauptcharakteristikum anorganischer Verb., im Namen zum Ausdruck kommen.

Die Vorschläge der Vf. für die Bezeichnungswaise zu Registrierungs zwecken beruhen danach auf der qualitativen Zus. der Stoffe, auf der Wertigkeit der einzelnen Elemente und auf der Elektroaffinität der einzelnen Bestandteile der Verb. Jede Verb. sollte bei dem Element zu finden sein, für dessen Charakteristik sie von Wichtigkeit ist, oder das ihr Wesen hauptsächlich bestimmt. Dazu sind die Elemente in ihren Verb. mit den in Deutschland üblichen Namen bezeichnet, bei den Kationen keine Suffixe zur Bezeichnung der Valenz benutzt u. für die alphabetische Reihenfolge im Register nur die für eine Verb. charakteristischen Elemente und Gruppen maßgebend gewesen, dagegen alle auf quantitative Zus., Konstitution usw. bezüglichen Bestandteile der Namen (Zahlworte, Präpositionen u. dgl.) nicht oder nur sekundär berücksichtigt.

Die Vf. erörtern dann die Prinzipien, denen sie bei der Registrierung gefolgt sind, unter Voranstellung der oben entwickelten Gesichtspunkte. Sie können hier im Ref. nur durch kurze Beispiele angedeutet werden: I. Neutralsalze, Säuren und Basen. In allen Verb. werden die Elemente, soweit sie nicht Bestandteile

zusammengesetzter Ionen mit feststehenden Namen sind, wie in freiem Zustand bezeichnet, also nicht Cupro-, sondern nur Kupfer- (ausgenommen sind Hydro-, Oxy-, Sulfo-). Bei Salzen, Oxyden wird dem positiven Bestandteil der negative mit -id, -at etc. angehängt, also nicht Chlornatrium, Chlorjod, sondern nur Natriumchlorid, Jodchlorid, dagegen Kalium-Quecksilber, nicht Kaliummercurid. Der Ausdruck bezüglich der Wertigkeit ist z. B. in Eisenoxyd (Fe^{III}). Zur Angabe der Zus. wird die Anzahl der im Molekül vereinigten Atome vor dem Anion und vor dem Kation durch Zahlen in arabischer Schrift in Kursivdruck gekennzeichnet (von den Vff. „*Stöchiometrische Zahlen*“ genannt), also $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{-Eisen-3-oxyd}$, gesprochen Zweieisendreioxyd. Die Vorzüge dieses Verf. zeigen sich z. B. daran, daß alle Bleioxyde nacheinander folgen, also auch Bleioxyd (Pb^{II}) oder Blei-1-oxyd . . . , 3-Blei-4-oxyd (nun nicht als Mennige unter M zu suchen) . . . *Ortho-, Para-, Pyro-, Per-, Poly-, Iso-, Hydro-, Hydroxy-, Oxy-* etc. werden vollständig ausgeschrieben, bei der alphabetischen Ordnung jedoch nicht berücksichtigt. — Für SS. und ihre Salze (zusammengesetzten Anionen) werden die bisherigen Namen beibehalten, nur statt dithionat -2thionat (ohne - nach 2) geschrieben; Basen werden als Hydroxyde bezeichnet (Kaliumhydroxyd, nicht -hydrat), Stickstoffbasen beim Übergang aus dem 3- in den 5-wertigen Zustand durch Anhängung von -ium gekennzeichnet: Ammonium-, Hydrazinium etc.

II. Saure u. basische Salze. Salze kondensierter Säuren (Isopolysäuren). In sauren Salzen werden die H-Atome mit *Hydro-* bezeichnet; *Hydro-* folgt dem Namen des Kations (nicht Natriumbicarbonat, sondern Natrium-1-*Hydro-*carbonat); entsprechend heißt es in basischen Salzen *hydroxy-* oder *oxy-* (Wismut-1-*oxy-1-chlorid*). Verbb. kondensierter SS. (letztere von den Vff. *Isopolysäuren* benannt) werden beispielsweise folgendermaßen registriert: Bichromate als 2-Chromate (ohne - nach 2), 2-Kalium-8-molybdänat ist $\text{K}_4(\text{MoO}_3)_8\text{MoO}_4$; Thorium-2-chromat $\text{Th}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$, dagegen Thorium-2-chromat $\text{Th}(\text{CrO}_4)_2$. Bei sehr kompliziert zusammengesetzten Salzen von Isopolysäuren wird hinter den einfachen aus Anion und Kation gebildeten Namen die Formel gesetzt, z. B. Natriumvanadinat $4\text{Na}_4\text{O} \cdot 7\text{V}_4\text{O}_6 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$.

III. Anlagerungsverbindungen. Doppelsalze. Komplexverbindungen. Heteropolysäuren. Metallamine. Bei Anlagerungsverbb. wird die Bezeichnung des angelagerten Moleküls, durch Bindestriche verbunden, hinter den Namen des Salzes gesetzt, z. B. Calciumchlorid-6-hydrat, Kupfer-2-chromat-1-Quecksilbercyanid ($\text{Cu}^{\text{II}}, \text{Hg}^{\text{II}}$); die Zahlen beziehen sich auf den ganzen Komplex bis zur nächsten Zahl. — Bei Doppelsalzen mit zwei elektropositiven und einem oder mehreren elektronegativen Bestandteilen wird der schwächer elektropositive Bestandteil vorangestellt, dann folgt der stärker elektropositive, dann die elektronegativen, letztere nach steigender Wertigkeit, dann nach steigender Anzahl der Elemente im Ion und nach steigendem At.-Gew., bzw. Mol.-Gew. Reihenfolge der wichtigsten Anionen: Cl' , Br' , J' , CN' , SCN' , NO_3' , NO_2' , SO_3'' , SO_4'' , PO_4''' usw.; z. B. Eisen-4-Kalium-6-cyanid (Fe^{II}); Quecksilber-1-Kalium-2-bromid-1-rhodanid (Hg^{II}). Ist die Elektroaffinität der Kationen nicht deutlich differenziert, so werden dieselben nach dem At.-Gew. angeordnet, desgl. bei Doppelverbb., die aus einem Kation und zwei oder mehr Anionen bestehen (Natrium-1-Kaliumtartrat, Cäsium-2-bromid-1-jodid). — Bei Komplexsäuren folgen auf den schwächer elektropositiven Bestandteil der Wasserstoff = *Hydro*, dann die elektronegativen Bestandteile [Ferricyanwasserstoff wird Eisen-3-*Hydro-6-cyanid* (Fe^{III}), Dichlorplatinssäure wird Platin-2-*Hydro-4-hydroxy-2-chlorid* (Pt^{IV})]. — Bei den kondensierten komplexen Säuren (von den Vff. als *Heteropolysäuren* bezeichnet) wird der Name des ganzen „Neutralteils“ (nicht nur eines elektropositiven Bestandteils) vorangestellt, dann folgt der Name des ionisierenden Bestandteils, also Molybdänsäurephosphate, nicht

Phosphormolybdänate, bei komplizierteren Verbb. wieder mit der Formel, z. B. Ammonium-molybdänsäure-per-jodat $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Für Register dürfte es sich empfehlen, die Salze kondensierter Komplexsäuren mit den SS. unter einem Hauptstichwort zu vereinigen, z. B. Molybdänsäurephosphate (Mo^{VI}), Ammonium-, Kaliumsalz, Säure... etc. — Metallamine. Vor dem Namen des zentralen Metallatoms stehen die im komplexen Radikal mit ihm verbundenen Gruppen oder Atome unter Zwischenfügung der stöchiometrischen Zahlen in einer von WERNERS Vorschlägen etwas abweichenden Reihenfolge, z. B. 2-Dimethylglyoxim-2-Ammin-Kobaltnitrat (nicht 2-Ammin-2-Dimethylglyoxim-Kobaltnitrat). Zuerst stehen die Ammoniakgruppen, dann die komplex gebundenen Wassermoleküle („Aquo“), dann die komplex gebundenen Radikale (zuerst Hydroxo-, Reihenfolge dann vgl. oben). Auf das Zentralatom folgen die nicht komplex gebundenen Reste. Kationen werden direkt an das Zentralatom angefügt. — Für die Registrierung der Metallamine ist es zweckmäßig, daß die einzelnen Gruppen unter einem Hauptstichwort (dem das Zentralatom bildenden Metall) zusammenstehen, z. B. Kobaltamine (Co^{III}); Ordnung unter diesen Hauptstichworten zunächst alphabetisch: Äthylamin-Kobaltsalze, Croceokobaltsalze etc., 1-Äthylendiamin-4-Ammin-Kobaltsalze, danach 2-Äthylendiamin-2-Ammin-Kobaltsalze etc. Metallamine, deren Konstitution als Komplexverbb. noch nicht definitiv aufgeklärt ist, werden als Anlageungsverbb. benannt (Kupferchlorid-2-Ammoniak (Cu^{II})). Statt Dimercurammoniumsalze 2-Quecksilberammoniumsalze. — Kationische Bestandteile werden mit großen, anionische mit kleinen Anfangsbuchstaben geschrieben (Platin-2-Kalium-4-chlorid-2-bromid (Pt^{IV})). (Vorwort zum Generalregister der Ztschr. f. anorg. Ch., Bd. 1—50 Chem.-Ztg. 33. 101—2. 28/1. 110—12. 30/1.)

BLOCH.

N. Eumorfopoulos, *Der Siedepunkt des Schwefels bei Anwendung des Luftthermometers mit konstantem Druck*. Die auf Veranlassung von H. L. CALLENDAR ausgeführten Experimente erbrachten ein Resultat, Mittel 443,58°, das nicht als endgültig angesehen werden kann, was insbesondere auf die Unsicherheit in der Ausdehnung des Glases bei höheren Temp. zurückgeführt werden muß. Über die Einzelheiten der Verss., das verwendete *Luftthermometer*, ein neu konstruiertes *Barometer* etc. sei auf das Original verwiesen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 81. 339—62. 9/11. [25/6.*] 1908. Dep. of Physics. Univ. Coll. London.)

BLOCH.

H. L. Callendar, *Notiz über den Siedepunkt des Schwefels*. Bemerkungen zur Originalarbeit des vorstehenden Referates. Die Resultate werden so lange keine feststehenden sein, als nicht die *Ausdehnung des Quecksilbers* genauer bestimmt ist. Glas ist ein hierzu ungeeignetes Material. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 81. 363—66. 9/11. [25/6.*] 1908. Imp. Coll. of Science and Technology.)

BLOCH.

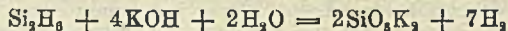
W. Fulda, *Über die Absorption des Schwefeldioxyds in Wasser*. SO_2 gehört zu den Gasen, die bei ihrer Auflösung in W. dem HENRYschen Absorptionsgesetze, wonach die aufgelöste Menge eines Gases bei gegebener Temp. seinem Drucke proportional ist, nicht folgen. Nach SIMS sind die Abweichungen bei niederen Temp. ziemlich bedeutend, bei höheren Temp. nehmen sie allmählich ab; über 50° scheint das HENRYsche Gesetz zu stimmen. Man sucht solche Abweichungen auf eine Dissoziation oder eine Polymerisation des Gases in der Lsg. zurückzuführen. Es lag nahe an das erstere zu denken und die elektrolytische Dissoziation der H_2SO_3 für die Abweichungen verantwortlich zu machen. Vf. beweist dies durch Best. der Dissoziationskonstante; die hier berechnete Konstante ist dem eigentlichen HENRYschen Absorptionskoeffizienten proportional, so lange es sich um verd. Lösungen

handelt, in denen die aktive Masse des W. als konstant angenommen werden kann. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 30. 81—86. Januar. Berlin.) PROSKAUER.

G. Pellini und S. Pedrina, *Selen und Jod*. (Gaz. chim. ital. 39. I. 23—27. — C. 1908. II. 1010.) ROTH-Cöthen.

H. Wuyts und Al. Stewart, *Darstellung von Selenwasserstoff*. Ein gleichmäßiger u. hinreichend schneller H_2Se -Strom wird erhalten, wenn man ein Gemisch von 1 Tl. Selen mit 4 Tln. käuflichem Paraffin in mäßigem Sieden erhält. Das Destillat enthält außer H_2Se noch KW-stoffe und Selenderivate von höherem Kp.; zur Befreiung von diesen Bestandteilen leitet man das entwickelte Gas zweckmäßig durch einen mittels einer Kältemischung abgekühlten Rezipienten. Wünscht man ein sehr reines Prod. zu erhalten, so muß man das Gas mit festem CO_2 und Aceton abkühlen u. der fraktionierten Dest. unterwerfen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 9—11. Januar.) HENLE.

P. Lebeau, *Über die Wasserstoffsilicide*. Kondensiert man die sich bei der Einw. von HCl auf Magnesiumsilicid entwickelnden Gase in fl. Luft u. erwärmt das festgewordene Prod. wieder auf normale Temp., so erhält man ein Gas, welches sich durch wiederholtes Abkühlen und Fraktionieren in reinen, nicht selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff, SiH_4 , u. ein an der Luft detonierendes Gas trennen ließ. Erneutes Fraktionieren des letzteren Gases lieferte ein Gas u. eine geringe Menge einer farblosen Fl. Das Gas erwies sich als reines *Silicoäthylan*, Si_2H_6 , DD. 2,18, Kp. nahe bei -7° , wird durch Kalilauge im Sinne der Gleichung:



zers. Das von MOISSAN und SMILES beschriebene Prod., DD. 2,37, Kp. ca. 52° , dürfte mit einem anderen fl. Hydrür verunreinigt gewesen sein. Der beim Fraktionieren in geringer Menge gewonnene fl. Körper ist an der Luft selbstentzündlich und ist seiner Zus. nach höchstwahrscheinlich *Silicoäthylen*, Si_2H_4 , Kp. oberhalb 60° . In Berührung mit O verbrennt er unter heftiger Explosion mit stark leuchtender Flamme. — Wenn es auch bisher nicht gelungen ist, die Verb. Si_2H_6 als nicht selbstentzündlich zu erhalten, so zeigten die verschiedenen Proben doch derartige Unterschiede beim Verbrennen, daß auf die Ggw. wechselnder Mengen selbstentzündlicher Verunreinigungen geschlossen werden darf. — Außerdem fand sich unter den Kondensationsprodd. eine geringe Menge einer festen, sehr zersetzlichen Substanz, die sich an der Luft unter B. von Si bräunte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 43—45. [4/1.*]) DÜSTERBEHN.

C. Paal und Kurt Zahn, *Über kolloidales Chlorkalium*. (Vgl. PAAL, KÜHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 51; C. 1908. I. 602.) Vff. haben die entsprechenden KCl -Verb. untersucht. Wie die beschriebenen $NaCl$ -Kolloide, erwiesen sich auch die festen Organosole des KCl ebenso wie die KCl -Gele als sogen. Adsorptionsverb., und zwar enthalten sie die K -Salze von bei der Umsetzung entstandenen, höhermolekularen organischen SS. unbekannter Art, deren B. auf einen als Nebenreaktion auftretenden Kondensationsprozeß zurückzuführen ist. Es liegen somit in den KCl - und $NaCl$ -Kolloiden Analoga der von PAAL und Mitarbeitern unter Anwendung von protalbin- u. lysalbinsaurem Na dargestellten anorganischen Kolloide vor; von der Schutzwirkung der adsorbierten, organischen Alkalisalze hängt die Stabilität der KCl - u. $NaCl$ -Sole ab. — Fl. und feste KCl -Sole sind meist lange haltbar; letztere liefern beim Trocknen irreversible Gele. Die durch Einw. organischer Chlorverb. auf K -Malonester und die K -Verb. des Äthyl- u. Benzylmalon-

säureesters erhaltenen KCl-Organosole sind erheblich beständiger als die des NaCl; sie gehen, trotz ihres hohen KCl-Gehaltes, weit langsamer in den Gelzustand über. Es gelang die Darst. von festen KCl-Solen mit 93,6% KCl; beim Arbeiten in äth. Lsg. erhielt man in einem Falle ein Sol mit 96,4% KCl.

Unter bestimmten Bedingungen entstehen neben fl. und festen Organosolen die hochprozentigen, gallertartigen, irreversiblen Gele; auch fl. KCl-Gele wurden erhalten. Letztere Zwischenformen sind scheinbar homogene, mäßig konsistente Fll., die mittels Filtration durch Papier in gallertiges Gel und Lösungsmittel geschieden werden und in Berührung mit festen Flächen eigenartige Gerinnungserscheinungen zeigen. Durch PAe. lassen sich diese fl. Gele in fester, reversibler Form abscheiden, in welcher sie durch Bzl. wieder in das fl. Gel überführbar sind. Diese festen, reversiblen Gele unterscheiden sich äußerlich nicht von den irreversiblen, sind aber nur wenig haltbar u. gehen bald in letztere über. — Eine regelmäßige Zunahme der Beständigkeit der Adsorptionskolloide mit steigendem Mol.-Gew. der bei ihrer Darst. verwendeten Ester konnte nicht festgestellt werden. Spuren von W. haben anscheinend großen Einfluß auf die Beständigkeit der Kolloide; die Haltbarkeit der Kolloide dürfte nicht nur auf die Schutzwirkung der organischen Komponente zurückzuführen sein, sondern auch auf den mehr oder minder vollkommenen Ausschluß von W. bei der Darst. Die Umsetzung zwischen Halogen und K-Verb. geschah in einem mit Rückflußkühler (und CaCl₂-Rohr) versehenen Kolben; die Filtrationen wurden, um Feuchtigkeit fernzuhalten, unter Glasglocken vorgenommen.

Verss. mit Malonsäureäthylester. Löst man *Malonester* in Bzl., gibt Kalium hinzu und, nach dessen Lsg., Chloressigester und erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde, so resultiert eine im durchfallenden Licht klare, im reflektierten opalisierende Lsg. von fl. KCl-Sol, die frei von fl. Gel ist (läßt sich filtrieren). Durch Zusatz von PAe. erhält man das *KCl-Organosol* in fester Form; amorphe, weiße Flocken; löst sich, PAe.-feucht, in Bzl.; die aus dieser Lsg. durch PAe. abgeschiedenen Verb. ist wieder in Bzl. kolloidal l. Geht beim Trocknen im Vakuum in das in Bzl. unl., *irreversible Gel* über; gelbliche, amorphe M.; l. in W. mit neutraler Rk.; aus dem Cl berechnen sich 68,6% kolloidales KCl; 6,5% Kalium sind als K-Salz der adsorbierten, organischen Komponente vorhanden. — Bei einem anderen Vers. schied das Sol erst nach 24-stünd. Erwärmen eine Spur gallertiger Klümpchen von KCl-Gel ab; das mit PAe. gefällte Gel enthielt nach dem Trocknen (leicht zerreißliches, amorphes, weißes Prod.) 76,6% KCl, 2,9% Kalium waren als organisches Salz vorhanden. Ein Teil des Sols wurde noch 4 Stdn. erhitzt; das dadurch entstandene fl. Gel des KCl hinterläßt beim Filtrieren auf dem Filter das gallertige Gel, während im Filtrat wss. AgNO₃ keine Trübung gibt. Nicht beobachtet wurden die Gerinnungserscheinungen wie beim NaCl-Prod. Erhitzt man die Lsg. des fl. Gels noch 4 Stdn., so scheiden sich erst nach längerem Stehen wenig gallertige Klümpchen aus; dabei ist eine Anreicherung der anorganischen Komponente eingetreten. Ein 4-mal aus Bzl.-Lsg. durch PAe. gefälltes und wieder in Bzl. gelöstes Produkt enthielt 73,4% KCl. — Bei Verwendung von Xylol als Lösungsmittel entsteht eine orange kolloidale Lsg.; löst man das hieraus durch PAe. gefällte feste Sol in Bzl., so fällt aus dieser Lsg. nach 15 Stdn. das Gel als orange Gallerte. Das Sol lieferte beim Trocknen ein Gel (hellgelbe, amorphe M.) von 78% KCl bei 3,5% organisch gebundenem K. — Durch Rk. von K-Malonsäureester u. *Phenacylchlorid* in Bzl. entsteht eine dunkelrote Lsg.; das daraus mit PAe. ausgefällte Sol ist unl. in Ä., ll. in Bzl.; beim Trocknen erhält man ein irreversibles Gel als gelbe, zerreißliche Masse mit 61,4% KCl und 5,7% K als adsorbiertes K-Salz. — Aus K-Malonester und *Chloraceton* in Bzl. gewinnt man ein festes KCl-Sol als amorphe, orange Flocken, der an Löslichkeit in Bzl. bei längerem Stehen abnimmt; enthält

5,6% K organisch gebunden. Beim Arbeiten in Ä. fällt das feste KCl-Sol als weißer, äußerst feinpulveriger Nd.; l. in Bzl.; ist trotz seines hohen KCl-Gehaltes recht stabil; liefert beim Trocknen ein gelbliches, amorphes Gel mit 2,4% organisch gebundenem K.

Durch Einw. von *Acetylchlorid* auf K-Malonester in Bzl. bildet sich in der Hauptsache eine Lsg. von sehr hochprozentigem Organosol, das sich nach kurzer Zeit in die Modifikation des fl. Gels verwandelt; letzteres wird, nach Fällung durch PAe, von Bzl. wieder zum fl. Gel gelöst. Neben dem irreversiblen KCl-Gel gibt es also auch ein in fester Form existenzfähiges, *reversibles Gel*. In Ä. als Lösungsmittel gewinnt man das KCl-Kolloid in sehr reiner Form als weißen, pulverigen Nd.; l. in Bzl. zu einer klaren, leicht beweglichen Fl., aus der jedoch bald eine farblose Gallerte von irreversiblen Gel ausfällt; beim Waschen des Sols mit Ä. erfolgt die gleiche Umwandlung; das Gel ist eine weiße, amorphe M. mit 96,4% KCl; l. in W.

Verss. mit Äthylmalonester. *K-Äthylmalonester* u. Chloressigester in Bzl. liefern eine orange Lsg. von KCl-Organosol; das, durch PAe. gefällt, nach 5 Stdn. noch in Bzl. l. ist; beim Trocknen entsteht ein gelbes, amorphes Gel mit 71,3% KCl. Bei 4½-stünd. Erhitzen der Lsg. geht das Sol in das fl. Gel über, das jedoch beim Umgießen nicht gerinnt (Unterschied von NaCl). — Mit *Phenacylchlorid* erhält man durch Füllen der Rk.-Lsg. (von der Farbe des K-Dichromats) mit PAe. ein festes Sol, das in Bzl. mit Orangefarbe l. ist; das durch Trocknen daraus gebildete Gel ist rotbraun, amorph, enthält viel Äthylmalonester, 64,9% KCl und 5,5% K als organisches Salz. — In Ä. gewinnt man das Sol als grauweißen Nd.; das daraus erhaltene gelbe Gel hat 74,9% KCl und 3,1% K als adsorbiertes Salz. — K-Äthylmalonsäureester und Chloraceton in Bzl. liefern eine tief orange Fl.; der durch PAe. erzeugte und in Bzl. gelöste Nd. geht schnell in das fl. Gel über; das feste Gel (durch Trocknen) ist rotbraun. Arbeitet man in Ä., so scheidet sich das Sol feinpulverig ab. — Mit *Acetylchlorid* in Bzl. entsteht eine Lsg. von fl. Gel, die nach 24 Stdn. noch nichts abscheidet; bildet beim Umgießen farblose Gerinnsel. Durch PAe. fällt das fl. Gel als grauweiße, käsige Flocken; löst sich in Bzl. zum fl. Gel, das aber bald sedimentiert. Das irreversible Gel ist eine weiße, zerreibliche M. (96,3% KCl). In Ä. erhält man das Sol als weißen, sehr feinen Nd.

Verss. mit Benzylmalonester. Aus K-Benzylmalonester u. Chloressigester in Bzl. gewinnt man ein Organosol des KCl, das sich durch PAe. oder durch Ä. flockig ausfällen läßt; das weiße Gel (durch Trocknen) enthält 73,6% KCl u. 5,1% K als organisches Salz. Beim Arbeiten in Ä. setzt sich das Organosol als weißer Nd. ab; ist nach 12-stünd. Stehen mit PAe. noch in Bzl. l.; das getrocknete Prod. ist hellgelb. — In gleicher Weise liefern K-Benzylmalonsäureester u. Chloraceton eine filtrierbare Organosollsg.; die daraus durch PAe. gefällte Verb. ist nach 16-stünd. Stehen unter PAe. noch l. in Bzl.; das getrocknete, dunkelbraune Prod. enthält viel organisches Salz. Als orangeroter Nd. fällt das Sol aus Ä. — In ähnlicher Weise verliefen Verss. mit *i-Amylacetessigester* u. Chloressigester oder Chloraceton. — Die Adsorptionsverb. des kolloidalen KCl existieren also in 5 Modifikation: Als fl. und festes Organosol, als fl. Gel, als festes, reversibles Gel (l. in Bzl.) und als festes irreversibles Gel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 277—90. 23/1. [7/1.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

C. Paal und Kurt Zahn, *Über kolloidales Brom- und Jodkalium*. (Vgl. PAAL, KÜHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 58; C. 1908. I. 603 u. das vorstehende Referat.) Die Adsorptionsverb. des kolloidalen KBr wurden gewonnen durch Einw. von Bromessigester, Bromacetophenon, Bromaceton oder Acetylbromid auf die Kaliumverb. des Malonsäureesters, sowie seiner Äthyl- u. Benzyl-derivate. Zwischen den

KBr- und KCl-Kolloiden bestehen dieselben Unterschiede in der Beständigkeit, wie sie früher bei den entsprechenden Na-Verbb. beobachtet wurden. Bei Ausführung der Umsetzungen in Bzl. entstanden fl. Sole und Gele; in Ä. dagegen erhielt man beständige Sole in fester Form, die, unter Ä. aufbewahrt, manchmal mehrere Tage ihren Solcharakter beibehielten; beim Trocknen erfolgte stets Umwandlung in die irreversiblen Gele. Wie bei den NaBr-Verbb., beobachtet man auch bei den KBr-Solen eine Trübung, deren Auftreten wahrscheinlich auf Spuren Feuchtigkeit zurückzuführen ist; es bilden sich minimale Mengen des irreversiblen Gels, welches sich dann in feinsten Verteilung ausscheidet. — Beim KJ-Sol (aus β -Jodpropionsäureester u. K-Benzylmalonsäureester in Bzl. oder Ä.) konnten erhebliche Unterschiede in der Beständigkeit gegenüber der entsprechenden Na-Verb. nicht festgestellt werden. — Die Stabilität der Organosole der Alkalihalogenide nimmt mit steigendem At.-Gew. der Halogene ab, scheint dagegen mit steigendem At.-Gew. der Alkalimetalle zuzunehmen.

Kolloidales Bromkalium. Aus *Kaliummalonsäureester* u. *Bromessigester* in Bzl. erhält man in der Wärme eine Ausscheidung von *irreversiblen Gel des KBr*; weißer Nd.; u. Mk. durchscheinende Kügelchen; enthält 89,9% KBr. Beim Arbeiten in Xylol fällt das Gel in Gestalt käsiger Flocken und Klümpchen aus und bildet, getrocknet, eine graugelbliche, amorphe, in W. mit neutraler Rk. l. M. — K-Malonsäureester u. *Phenacylbromid* in Bzl. reagieren sofort unter B. einer trüben, orange-farbenen Fl., die das *KBr-Organosol* enthält; orangegelbe Flocken durch PAe., die sich in Bzl. zu einer kolloidalen, trüben Fl. lösen; die Fällung geht langsam in das Gel über, das, getrocknet, eine gelbe, zerreibliche M. bildet (65,2% KBr); 9,7% K sind in dem adsorbierten organischen Kondensationsprod. enthalten. Entzieht man dem Gel durch Bzl. einen Teil dieser Komponente, so steigt sein KBr-Gehalt auf 90,8%. — Läßt man die Substanzen in Ä. reagieren, so bildet sich eine feine Suspension des Sols, das nach 12 Stdn. zum Teil in das irreversible Gel übergegangen ist; letzteres ist im getrockneten Zustande hellgrau (92,6% KBr; 0,9% K als organisches Salz).

Die Rk. von *Kaliummalonsäureester* und *Bromaceton* in Bzl. liefert eine trübe, rotbraune Lsg.; das primär entstandene Organosol des KBr geht rasch in das fl., dann in das irreversible Gel über, das sich als bräunliches Pulver abscheidet; getrocknet ist es grau, etwas hygroskopisch; l. in W. (gelb). Im Gegensatz hierzu erhält man bei Verwendung von Ä. statt Bzl. ein sehr beständiges KBr-Sol aus feinen Nd., der, unter Ä. aufbewahrt, noch nach 12 Stdn. in Bzl. kolloidal l. ist; hat 89,3% KBr u. 0,6% K als organisches Salz. — Bei der unter Erwärmung erfolgenden Rk. von K-Malonester und *Acetylbromid* in Bzl. fällt das irreversible Gel in käsigen Flocken aus; getrocknet ist es ein weißes, amorphes Prod. (93,2% KBr). Verwendet man Ä. als Lösungsmittel, so gelingt es, das sehr labile, nur kurze Zeit haltbare Sol in fester Form zu gewinnen; feiner, weißer Nd.; gelisiert sich während des Filtrierens; das getrocknete Gel und auch das Sol bestanden aus fast reinem KBr (98,9%). — Während die Einw. von Bromessigester auf K-Malonester (s. o.) sofort zum KBr-Gel führte, ergaben sich bei Verwendung von *Äthylmalonester* beständige und hochprozentige KBr-Organosole. Mit Bzl. entsteht eine gelbe, trübe Fl., aus der durch PAe. das KBr-Sol in weißen Flocken fällt; das Prod. ist, unter PAe., nach 2 Tagen in das irreversible Gel übergegangen; bildet, getrocknet, eine gelbliche M. Bei Anwendung von Ä. erhält man eine milchige Fl.; l. in Bzl., aus welcher Lsg. das feste Organosol durch PAe. weißflockig ausfällt. Ein kleiner Teil KBr ist in Ä. als Äthersol gel. und wird aus der Lsg. durch PAe. gefällt; das trockne, weiße Gel enthält 88,3% KBr.

Läßt man K-Äthylmalonester und Phenacylbromid in Bzl. aufeinander einwirken, so geht die rote Lsg. rasch aus dem Zustand des fl. Sols in den des fl.

Gels über, und nach wenigen Minuten erfolgt Umwandlung in das irreversible Gel. In Ä. findet sofort Gelbildung statt. — Mit Bromaceton liefert K-Äthylmalonester in Bzl. ein nur für wenige Augenblicke existenzfähiges Sol, während in Ä. ein sehr beständiges (über 5 Tage haltbares) Organosol des KBr entsteht; das getrocknete Gel ist bräunlich (90,1% KBr). — Ein recht beständiges KBr-Organosol gewinnt man auch aus K-Benzylmalonester und Bromessigester sowohl in Bzl., wie in Ä. Das aus K-Benzylmalonester u. Bromaceton in Ä. gebildete feste Sol behält gleichfalls seine ursprünglichen Eigenschaften über 2 Tage. — *Kolloidales Jodkalium.* K-Benzylmalonester und β -Jodpropionsäureester liefern in Bzl. eine das Organosol des KJ enthaltende Leg., die sich schon nach wenigen Minuten unter Gelbildung trübt. Das Gel besteht u. Mk. aus weißen Kügelchen; getrocknet, ist es eine zerreißliche, gelbliche Substanz; l. in W. (neutral); enthält 88,4% KJ. Bei der Umsetzung in Ä. entsteht ein Gemisch von festem Sol und Gel, das nach 1 $\frac{1}{2}$ Stde. in Gel umgewandelt ist. — Die gleichen Erscheinungen zeigten sich bei der Einw. von K-i-amylacetessigester und β -Jodpropionsäureester in Bzl., bezw. Ä.; die Gele enthielten 54,4, bezw. 67,0% KJ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 291—300. 23/1. [7/1.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Harry Medforth Dawson und Colin Gyrrh Jackson, *Die Bildung von Polyjodiden in Nitrobenzollösung.* Teil IV. *Die elektrolytische Dissoziation der Polyjodide der Alkalimetalle und der Ammoniumradikale.* (Teil III.: Journ. Chem. Soc. London 93. 1308; C. 1908. II. 925.) Setzt man die durch Jod bewirkte Gefrierpunktsdepression in Nitrobenzol gleich 1, so sind die relativen Depressionen in KJ₃-, KJ₅-, KJ₇- u. KJ₉-Lsgg. gleicher molarer (0,1) Konzentration resp. 1,80, 1,90, 2,25 und 2,74. Unter Berücksichtigung der sehr geringen chemischen Dissoziation (vgl. Teil III.) des KJ₃ muß dessen relativ hohe Gefrierpunktsdepression auf eine große elektrolytische Dissoziation zurückgeführt werden, der denn auch eine große Leitfähigkeit entspricht. Für die höheren Kaliumpolyjodide lassen sich aus ihren chemischen Dissoziationen und der elektrolytischen Dissoziation des Trijodids Depressionswerte berechnen, die mit den beobachteten übereinstimmen. Bei den Tetramethylammoniumpolyjodiden ist die Übereinstimmung zwischen berechneten u. beobachteten Depressionen nicht ganz so gut, aber immer noch hinreichend, um die Zunahme der Gefrierpunktserniedrigung auf chemische Dissoziation zurückführen zu können. Die Löslichkeit des Tetrapropylammoniumjodids in Nitrobenzol ermöglicht einen Vergleich des einfachen Jodids mit dem Trijodid, bei dem sich das Trijodid als stärker ionisiert und besser leitend erweist.

Die spezifischen Leitfähigkeiten der Polyjodide desselben Kations nehmen vom Trijodid zum Enneajodid hin ab, was durch Abnahme der Ionenbeweglichkeit bei zunehmender Größe zu erklären ist. In der Reihe der Penta-, Hepta- und Enneajodide zeigt sich aber ebenfalls eine stetige Abnahme der Leitfähigkeit in der Reihenfolge der Kationen: NH₄⁺; Rb⁺; K⁺; Cs⁺; Na⁺; N(CH₃)₄⁺; Li⁺; N(C₂H₅)₄⁺; N(C₃H₇)₄⁺; die durch die Natur der einzelnen Kationen bedingt ist. Die Trijodide zeigen diese Regelmäßigkeit nicht. Ganz allgemein besitzen die Trijodide eine größere Leitfähigkeit als die einfachen Jodide; wegen der sehr geringen Löslichkeit der Jodide in Nitrobenzol wurden für diese Verss. kleine Zusätze von A. zum Lösungsmittel gemacht. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß in 0,1-molaren Lsgg. die Leitfähigkeit des durch chemische Dissoziation frei gewordenen Jods ohne Bedeutung ist. Da Kaliumjodid und -trijodid in wss. Lsg. gleiche Ionisationskonstanten (vgl. BURGESS, CHAPMAN, Journ. Chem. Soc. London 93. 1305; C. 1904. II. 1278) besitzen, in Nitrobenzol in dieser Beziehung aber große Unterschiede aufweisen, so liegt hier ein auffallender Einfluß der Lösungsmittel auf die Ionisation vor. Hieran schließen sich Messungen der Geschwindigkeit der Polyjodidionen in

Nitrobenzol. Das *molekulare Lösungsvolumen* des gebundenen Jods ist in Nitrobenzol kleiner als das des freien; nur beim Übergang des Jodids in Trijodid tritt eine Volumenzunahme ein, die wohl mit der gleichzeitig erfolgenden Zunahme der Ionisation zusammenhängt. (Proceedings Chem. Soc. 24. 213—14. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2063—76. Dez. 1908. Leeds. Univ. Physical. Chem. Lab.)

FRANZ.

Emil Hatschek, *Die Krystallform des aus konzentrierten Lösungen gefüllten Calciumcarbonats*. Die bisherigen Angaben gehen dahin, daß aus nicht zu verd. Lsgg. unter 30° nur Calcit, zwischen 30 u. 90° ein Gemisch von Calcit u. Aragonit u. über 90° ausschließlich Aragonit niedergeschlagen wird. Für ganz konz. Lsgg. bestätigt sich das nicht. Aus diesen bildet sich bei allen Temp. von etwa 15° bis zum Kp. der konz. CaCl_2 -Lsg. beinahe ausschließlich Calcit. Bei u. unter 15° fällt das Carbonat in Kügelchen aus, die auch bei längerem Stehen unter der Mutterlauge nicht krystallinisch werden. Selbst bei einer etwa halbkonz. Lsg. von CaCl_2 findet keine ausschließliche Aragonitbildung statt. Der Vf. gibt im Original Mikrophographien der bei verschiedenen Temp. gebildeten Ndd. (Chem.-Ztg. 33. 49. 14/1. London.)

BLOCH.

P. Rohland, *Über den Estrichgips*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1895; C. 1907. I. 139.) Nach seinen Erfahrungen u. nach anderen Angaben hält der Vf. die Angaben GLASENAPPS (Tonind.-Ztg. 32. 75. [1908]), daß die B. von Estrichgips für gewöhnlich erst bei 900° u. 1300° erfolgt, nicht richtig. Die Natur des Estrichgipses ist noch keineswegs aufgeklärt. Noch einen zweiten Fall der B. von Estrichgips bei Temp. von 100—110°, bezw. 120° in Kolonnenapparaten teilt der Vf. mit. Neben Estrichgips konnten Spuren von schwefligsaurem Kalk konstatiert werden, der durch Oxydation des Sulfidschwefels aus dem Gaswasser entstanden war. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2415. 20/11. [2/10.] 1908. Inst. f. techn. Chemie u. Elektrochemie d. techn. Hochschule Stuttgart.)

BLOCH.

Ernest Feilmann, *Kolloidales Bariumsulfat*. (Vorläufige Mitteilung.) Alkalische Caseinlösungen üben eine schützende Wrkg. aus bei der Darst. *kolloidaler Lsgg.* von organischen und anorganischen Substanzen. Der Vf. erhielt so viele Schwermetalle u. deren unlöslichere Salze in Lsgg. von großer Stärke und überraschender Stabilität. — Zur Darst. von *kolloidalem Bariumsulfat* löste er 20 g Handelsecasein bei etwa 40° in W. mit 0,09 g NaOH, verd. auf 230 ccm, gab dazu eine Lsg. von 14,2 g wasserfreiem Na_2SO_4 in 200 ccm W. u. zu dem Gemisch der beiden langsam bei 20° eine Lsg. von 24,5 g krystallisiertem BaCl_2 in 100 ccm W. unter heftigem Schütteln. Es bildete sich eine dicke, cremearartige, fast homogene Fl. mit etwas Bodensatz. Dazu gab der Vf. 12 ccm Eg., wodurch ein weißer labartiger Nd. entstand, wusch ihn u. dekantierte ihn, bis er keine saure Rk. mehr zeigte, schüttelte mit 400 ccm W. und 2 ccm 15%ig. NaOH-Lsg. bei 40° 3 Stdn. lang, filtrierte und dampfte auf dem Wasserbad zur Trockne. Die vorher im reflektierten Licht wie Milch aussehende, im durchgehenden Licht durchscheinende und rötlichgelbe Fl. erschien nach dem Eindampfen als feste, durchscheinende, hornartige M., die in W. vollständig l. ist (besonders bei Anwendung von sehr verd. Alkali) u. beim Glühen 56,7% BaSO_4 zurückläßt. Unter dem Mikroskop zeigen sich die Teilchen in rascher Bewegung, ähnlich wie beim KÜZELSchen kolloidalen Wolfram. Die Lsgg. sind sehr beständig, setzen jedoch nach einigen Stunden, wahrscheinlich durch Einw. der Luft, einen geringen Bodensatz ab. Die Schutzwrgk. des Caseins scheint, ähnlich wie es MICHAELIS und PINCUSOHN (Biochem. Ztschr. 2. 251; C. 1907. I. 30) annehmen, in einer Umhüllung des anorganischen Materials durch eine Casein-

schiebt ihren Grund zu haben. Die Teilchen verhalten sich nämlich gegen SS. u. Alkalien wie Casein selbst; auch spricht dafür, daß eine Minimalmenge von Casein nötig ist, die anorganische Substanz in Lsg. zu halten. (Chem. News 98. 310—11. 24/12. [15/12.*] 1908.)

BLOCH.

O. Kühling und O. Berkold, *Über die Einwirkung von Stickstoff auf technisches Bariumcarbid*. (Vgl. KÜHLING, BERKOLD [nicht BERKHOLD], Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 28; C. 1908. I. 604.) Vff. haben technisches Bariumcarbid sowohl direkt, als auch in Mischung mit verschiedenen Mengen von reinem BaCl₂, der Einw. des Stickstoffs bei verschiedenen hohen Temp. ausgesetzt. Dabei ergab sich, daß BaCl₂-Zusätze weder eine bemerkenswerte Herabsetzung der Temp. bewirken, bei welcher die N₂-Absorption beginnt, noch die Gesamtmenge des aufgenommenen Gases wesentlich erhöhen. Dagegen scheint die Ausbeute an Cyanid, auf Kosten derjenigen an Cyanamidsalz, vermehrt zu werden. — Als Katalysatoren für die Einleitung der N₂-Absorption kommen, da das Chlorid unwirksam ist, im wesentlichen die vorhandenen Oxide in Frage, deren Wrkg. eine sehr erhebliche ist. Schon bei 500—600° beginnt die Absorption, steigt mit der Temp. u. erreicht (bei chloridfreien Gemengen) bei 920—930° ein Maximum; die Reaktionsprodd. enthalten stets *Cyanid* und *Cyanamid* nebeneinander. — Bei den unter Zusatz von BaCl₂ ausgeführten Verss. wird das Maximum der N₂-Aufnahme bei 10% Zusatz gleichfalls bei 920—930° erreicht; bei den 20 und 30% BaCl₂ enthaltenden Proben steigt die Menge des aufgenommenen Gases bis zur angewendeten Höchsttemp. (1120—1130°) stetig an. Die Gesamtmenge des aufgenommenen Gases wird durch die Chloridzusätze kaum beeinflusst. — Bei den Verss. mit BaCl₂ ist die Ausbeute an Cyanidsalz etwas höher als bei zusatzfreiem Material; die maximale Ausbeute ergibt sich für zusatzfreie und 10% BaCl₂ enthaltende Gemische bei 920—930°, für 20% Chlorid bei 1020—1030°; das Material mit 30% BaCl₂ zeigt kein Maximum u. gibt bei 1120—1130° Ausbeuten, welche die mit den übrigen Materialien erhaltenen um fast 3% übersteigen. — Für Cyanamidsalz erhält man die beste Ausbeute bei zusatzfreiem Prod. bei 920—930° (19,4%), bei Gemischen mit 10% BaCl₂ (17,2%) bei 920—930°; bei den Proben mit mehr BaCl₂ ist bis 1120—1130° ein stetiges Ansteigen der Ausbeute auf 19,8, bezw. 17,8%, zu bemerken, ohne daß ein Maximum eintritt.

Vff. beschreiben eingehend die experimentelle Anordnung der Verss., sowie die *Analysemmethode für Carbid* (Zers. durch mit C₂H₂ gesättigtem A.) und für Cyanamid. Für die *Cyanidbest.* mußte eine neue Methode ausgearbeitet werden. Man destilliert das cyanidhaltige Gemenge nach FELD mit gesättigter Pb(NO₃)₂-Lsg. und W., fängt in n. NaOH auf, versetzt mit NH₃-Ag-Lsg. im Überschuß u. filtriert nach 10 Min. vom event. abgeschiedenen Acetylsilber ab. Das Filtrat versetzt man mit HNO₃, bis alles Cyansilber ausgefällt ist, u. sammelt den Nd. im GOOCH'schen Tiegel; die Brauchbarkeit der Methode wird durch Beleganalysen dargetan. — Sämtliche Versuchsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 193—97. 29/1. Berlin. Technol. Inst. d. Univ.)

JOST.

W. Skinder, *Über Thermit*. Die Rk. $3\text{CuO} + 2\text{Al} = 3\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ist von einer Wärmeentw. begleitet, die pro kg des Gemisches 650 cal. beträgt. Diese kolossale Wärmemenge wird im Laufe von höchstens 1 Sekunde in Freiheit gesetzt, wodurch die Temp. der Schmelze so hoch steigt, daß alles *Kupfer* momentan verdampft. Wird aber dem Thermit von vornherein metallisches Kupfer zugesetzt, so läßt sich seine Temp. dermaßen erniedrigen, daß er für praktische Zwecke anwendbar wird. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 97—102. 3/2. [15/1.] Petersburg. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

V. ZAWIDZKL

W. Wernadski, *Zur Frage nach der Verbreitung des Scandiums*. Auf Grund der ausgedehnten Unterss. von EBERHARD (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 851; C. 1908. II. 670) über die Verbreitung des Scandiums auf der Erdoberfläche kommt Vf. zu dem Schlusse, daß Scandium hauptsächlich in Mineralien der Pegmatitadern und in Stockwerken saurer Granit- und Sienitarten vorkommt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 1273—74. 3/2. 1909. [15/12. 1908.] Moskau. Univ.)
V. ZAWIDZKI.

Foix, *Über die Strahlung von Ceroxyd*. Mit der vom Vf. gegebenen Formel (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 461—63; C. 1907. II. 1198) für die *Lichtemission* des *Auerstrumpfes* konnte unter Benutzung der RUBENSSchen Resultate (Ann. der Physik [4] 20. 593—600; C. 1906. II. 397) die Strahlung des Auergemisches (8 Tle. CeO₂ u. 992 Tle. ThO₂) aus den Emissionseigenschaften der Komponenten hergeleitet werden. Diese Formel erfährt jetzt eine direktere Bestätigung durch spektrophotometrische Best. des Emissionsvermögens einer Anzahl *Ceriumoxyd*-Lamellen, deren Oberflächendichte (mg Oxyd pro qcm) von 12—0,39 variierte. Diese auf die rote Strahlung ($\lambda = 0,7 \mu$) sich beziehenden Werte stimmen gut mit den von der Gleichung geforderten überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 92—94. [11/1.])
BUGGE.

E. Rutherford und H. Geiger, *Eine elektrische Methode, die von radioaktiven Substanzen ausgesandten α -Teilchen zu zählen*. (Physikal. Ztschr. 10. 1—6. — C. 1908. II. 1852.)
W. A. ROTH-Greifswald.

A. Leduc, *Zum Atomgewicht des Silbers*. Bemerkungen zu den Publikationen von DUBREUIL u. HINRICHS (S. 430 u. 431). Die Angabe von DUBREUIL, daß Vf. als D. des H den Wert $0,06948 \pm 0,00006745$ aufgestellt habe, sei unrichtig. Richtig sei der Wert $0,06948 \pm 0,00001$. — Mit der Erklärung DUBREUILS, auf die beiden letzten Dezimalen der von ihm benutzten Zahlen nicht verzichten zu können, obgleich diese Dezimalen mit dem Experiment nichts zu tun haben, falle auch die Methode. — Auch DUMAS habe seinerzeit aus ästhetischen Gründen als At.-Geww. des O und H die ganzen Zahlen 16, bezw. 1 gewählt, obgleich das Experiment für O den Wert 15,96 ergab. Dieser Wert sei später vom Vf. auf 15,88 herabgesetzt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 42—43. [4/1.*])
DÜSTERBEHN.

Jean Meyer, *Beitrag zur Kenntnis der Elektrolyse von Kupferlösungen*. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 12—20. 1/1. 65—73. 1/2. — C. 1908. II. 1939.)
HENLE.

G. A. Hulett und Ralph E. De Lury, *Die Reduktion von Cadmium durch Quecksilber und die elektromotorische Kraft von Cadmiumamalgamen*. Einige Erfahrungen an Normalelementen ließen es als wahrscheinlich erscheinen, daß in konz. Cadmiumsalzlgg. eine partielle Ausfällung des Cd unter B. eines verd. Cd-Amalgams eintritt. Zur Aufklärung dieser Frage wurde eine sorgfältige Unters. der elektromotorischen Kräfte verschieden konz. Cd-Amalgame vorgenommen. Als konstante Vergleichselektrode diente ein aus 2 Phasen bestehendes Amalgam (6 bis 13% Cd bei 25°), dessen Potential von der Konzentration unabhängig ist. Es erwies sich als notwendig, bei allen Messungen den Sauerstoff auszuschließen, damit auch die geringste Oxydation verhütet wird. Dies gelang durch Füllen der Zellen mit Wasserstoff und Einführen eines elektrisch erhitzten Pt-Drahtes, an dem auch die letzten Spuren von Sauerstoff katalytisch zu W. verbrannt wurden. Bei Innehaltung aller Vorsichtsmaßregeln ergab sich, daß die EMKK. von Amalgamen, deren Hg-Gehalt von 100—1000000 Tln. auf 1 Tl. Cd sich erstreckt, sehr genau der NERNSTschen Formel gehorchen. Daraus folgt, daß in diesen Amalgamen das

gel. Cd den Gasgesetzen folgt. In noch verdünnteren Amalgamen treten Abweichungen auf. Ihre Ursache beruht auf der oben erwähnten Ausfällung von Cd durch das Amalgam, wodurch dasselbe konzentrierter wird. Dementsprechend ändert sich das Potential von reinem Hg, das in Berührung mit einer Cadmiumsulfatlsg. gebracht wird.

Es wurde ferner die D. der verschiedenen fl. Cadmiumamalgame mittels eines geeigneten Pyknometers bestimmt. Bei 25° ergab sich $d = 13,5340 - 0,0606 p$, wenn p den %-Gehalt an Cd bedeutet. Der Temperaturkoeffizient beträgt $-(0,0024 + 0,0003 p)$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1805—27. Dez. [Sept.] 1908. Princeton. Univ.) SACKUR.

Arthur Rosenheim, *Die Hexarhodanatosalze des Molybdäns. Zur Erwiderung an Johanna Maas und J. Sand.* Trotz der Einwendungen von MAAS und SAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3367; C. 1908. II. 1715) vermag der Vf. die mit GARFUNKEL gemachten Darlegungen nicht zu modifizieren aus Gründen, die im Original nachzulesen sind. — Bei der Behandlung dieser Verbb. mit AgNO_3 fällt zuerst stets ein komplexes Silbermolybdänrhodanid aus, das erst durch langes Erwärmen der salpetersauren Lsg. mit einem großen Überschuß an AgNO_3 auf dem Wasserbad in Silberrhodanid übergeführt wird. Dabei tritt aber, ersichtlich an der B. roter Dämpfe u. an der Nachweisbarkeit von Schwefelsäure durch $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ im Filtrat, nicht selten eine geringe Oxydation des Rhodansilbers auf. Danach dürften manche der von MAAS und SAND gefundenen Rhodanwerte zu niedrig sein. — Die Trocknungsweise des aus NH_3 umkrystallisierten Zinkamminsalzes (im Vakuum über H_2SO_4) ist nach den Erfahrungen des Vf. für die Ammine von Metallen, die nicht allzubeständige Metallamine bilden, wie das Zn, zu verwerfen; ROSENHEIM und GARFUNKEL haben das Salz in einer NH_3 -Atmosphäre über KOH bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Einwurf von MAAS u. SAND, daß die Ammoniakbest. mit Alkali nicht ausgeführt werden darf, da ammoniakfreie Rhodanide beim Kochen mit Lauge infolge einer Verseifung der Rhodangruppe NH_2 abspalten, ist bis zu einem gewissen Grade begründet, doch ist nach neueren Verss. des Vfs. die dabei entstehende NH_3 -Menge so gering, daß dadurch die Formulierung der Verbb. keinesfalls beeinflußt wird. — Daß die Molybdänverbb. das Anion $\text{Mo}(\text{SCN})_6^{4-}$ enthalten, folgt auch aus der Analyse des *Na-Salzes*. Nach der von SAND für das K-Salz gegebenen Vorschrift dargestellt, bildet es gelbe, goldglänzende Krystalle von analoger Zus. wie die Na-Salze der Metallrhodananionen dreiwertiger Elemente (Fe, Al, Cr u. V), nämlich $\text{Na}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6$ u. krystallisiert wie die Salze dieser Elemente mit $12\text{H}_2\text{O}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 149—54. 23/1. 1909. [24/11. 1908] Wissenschaftl. chem. Lab. Berlin N.) BLOCH.

Lloyd C. Daniels, *Derivate komplexer Säuren: Aluminicowolframate und Aluminicophosphowolframate.* BALKE u. SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 1229; C. 1904. I. 502) haben ein Ammonium- und ein Silberammoniumaluminicowolframat beschrieben, bei denen das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 = 1 : 9$ ist. Vf. hat eine Reihe anderer Salze dargestellt, um zu ermitteln, ob dieses Verhältnis in anderen Derivaten erhalten bleibt. Freie Aluminicowolframsäure konnte in Lsg. nach der von GIBBS angegebenen Methode durch Zers. des Mercurosalzes mit weniger als der erforderlichen Menge HCl und Abfiltrieren von Hg_2Cl_2 und überschüssigem, komplexem Mercurosalz erhalten werden. Beim Verdampfen der Lsg. tritt auch bei Zimmer-temp. Zers. ein. Aluminicowolframsäure reagiert gegen Methylorange sauer, verdrängt CO_2 aus Dicarbonatlsagg. und gibt mit 50% ig. oder stärkerem A. eine beim Stehen durch teilweise Reduktion der Wolframsäure sich blau färbende Lsg. Durch Einführung von Pentoxyden konnten neue komplexe Salze erhalten werden.

Experimentelles. *Kupferaluminicowolframat*, $2\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot 16\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Zusatz von 10% ig. CuSO_4 -Lsg. zu konz. Ammoniumaluminicowolframat-lsg. u. durch Füllen von ammoniakal. CuO -Lsg. mit Ammoniumaluminicowolframat. Indigoblaues Pulver, l. in viel W. — *Bariumaluminicowolframat*, $8\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, wird durch BaCl_2 aus Ammoniumaluminicowolframat-lsg. gefällt. Weißes Pulver, das so wl. ist, daß das Filtrat davon durch H_2SO_4 keine Fällung mehr gibt. Es tritt aber keine Fällung ein, wenn die BaCl_2 -Lsg. mehr als eine Spur HCl enthält. — *Mercuraluminicowolframat*, $5\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3$, citronengelbes Pulver, das bedeutend leichter l. ist, als das Ba-Salz, aber auch bei Ggw. beträchtlicher Mengen HNO_3 gefällt wird. — Aus einer Lsg. von ZnO in NH_3 wird durch Ammoniumaluminicowolframat ein feiner, weißer Nd. gefällt, der in viel NH_3 -freiem W. l. ist u. sofort von sehr verd. Mineralsäuren oder Essigsäure aufgenommen wird. Versucht man, diesen Nd. auf dem Wasserbad zu trocknen, so schm. er zu einem gelblichweißen Öl, aus dem sich ZnO ausscheidet. Das Öl erstarrt bei längerem Erhitzen zu einer glasigen, leicht zerreiblichen M., die in sehr wenig W. l. ist. Das in W. wl. *Zinkaluminicowolframat* hat die Zus. $1\frac{1}{2}\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, das II. Salz die Zus. $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Ammoniumaluminicophosphowolframat, $9(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, fällt als weißes Pulver, wenn man eine Ammoniumaluminicowolframat-lsg. mit konz. Orthophosphorsäurelsg. oder mit einer überschüssigen NH_3 enthaltenden Ammoniumphosphatlsg. versetzt; l. in viel W. Die Mutterlauge enthält wahrscheinlich ein oder mehrere andere Aluminicophosphowolframate, doch konnte beim Eindampfen keine Verb. von bestimmter Zus. erhalten werden. Durch Füllen der Lsg. des NH_4 -Salzes mit den entsprechenden Salzlsgg. wurden dargestellt: *Silberaluminicophosphowolframat*, $4\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, gelber Nd., l. in NH_3 , unl. in Essigsäure, l. in verd. HNO_3 ; *Bariumaluminicophosphowolframat*, $4\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, weißes Pulver, swl. in W., ll. in sehr verd. HCl oder HNO_3 ; *Zinkaluminicophosphowolframat*, $5\text{ZnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, weißes Pulver, l. in verd. SS. und in viel konz. NH_3 bei Ggw. von NH_4Cl . Scheidet sich bei spontanem Verdunsten der ammoniakal. Lsg. in harten, halb durchscheinenden Säulen aus.

Ammoniumarsenowolframat, $6(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, wurde auf analogem Wege erhalten, wie die entsprechende Phosphoverb., sowie aus Ammoniumparawolframat-lsg. durch Kochen mit einer Halblsg. von Aluminiumarsenat in NH_3 unter zeitweisem Ersatz des verdampften NH_3 . Das Kochen wird mehrere Tage lang fortgesetzt und dann das Filtrat eingedampft, bis sich das komplexe Salz als weißes Pulver ausscheidet. Die Zus. entspricht nicht der des Phosphokomplexes. — *Bariumaluminicoarsenowolframat*, $4\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. — *Cadmiumaluminicoarsenowolframat*, $4\text{CdO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, l. in verd. SS. u. konz. NH_3 . Aus der ammoniakal. Lsg. scheiden sich bei langsamem Verdunsten lange Nadeln aus.

Ammoniumaluminicoantimoniowolframat, $6(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, wurde erhalten aus Ammoniumaluminicowolframat-lsg. durch Kochen mit Sb_2O_5 (dargestellt durch Erhitzen von Sb_2O_3 mit HNO_3) oder mit Orthoantimonsäure (dargestellt durch Einw. von W. auf SbCl_3). Die Zus. entspricht der des Arsenokomplexes. — *Silberaluminicoantimoniowolframat*, $6\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, tiefgelber Nd., l. in NH_3 und in 10 Tln. HNO_3 . — *Bariumaluminicoantimoniowolframat*, $5\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Diese komplexen Verb. sind schwer zersetzbar. Durch wiederholtes Schmelzen mit Soda-Pottaschegemisch kann häufig WO_3 nicht vollkommen entfernt werden. Die Zers. wurde in vielen Fällen durch Überleiten von HCl über die im Ver-

brennungsrohr mäßig erhitze Substanz bewirkt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1846—57. Dez. 1908. Univ. of Pennsylvania.)

ALEXANDER.

William Blum, *Derivate komplexer anorganischer Säuren: Phosphovanadomolybdate*. GIBBS (Amer. Chem. Journ. 5. 391) hat zwei Phosphovanadomolybdate dargestellt, denen die Formeln $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{MoO}_3 + 50\text{H}_2\text{O}$ und $7(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 48\text{MoO}_3 + 30\text{H}_2\text{O}$ zuerteilt worden sind. GIBBS hielt es für wahrscheinlich, daß V_2O_5 in diesen Salzen als $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$ anzusehen und als solches MoO_3 in den Phosphomolybdaten zu ersetzen imstande sei. Dementsprechend konnte Vf. durch Zusammenbringen wechselnder Mengen Ammoniummolybdat, -phosphat und -vanadat in sd. Lsg. 6 neue Derivate erhalten. Mehr als 8 Mol. V_2O_5 konnten nicht eingeführt werden. Daß GIBBS immer das Salz 1:8:14 erhalten hat, ist wahrscheinlich dadurch veranlaßt worden, daß immer Ammoniumvanadat im sd. Gemisch im Überschuß enthalten war.

1. Salz $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\frac{1}{2}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 21\frac{1}{2}\text{MoO}_3 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$, orangefarbige Oktaeder, wurde erhalten bei 10-stünd. Kochen von 10 g Ammoniumphosphomolybdat mit 1,2 g Ammoniumvanadat in 400 ccm W. — 2. Salz $6(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3 \cdot 52\text{H}_2\text{O}$, tiefrot gefärbte Oktaeder, entstand bei 7-stündigem Kochen wechselnder Mengen Ammoniumphosphat, Ammoniummolybdat u. Ammoniumvanadat. — 3. Salz $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3 \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ wurde dargestellt durch 8-stünd. Kochen von 10 g Ammoniumphosphomolybdat mit 4,8 g Ammoniumvanadat. — 4. Salz $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{MoO}_3 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$, rote Krystalle, entstand beim Kochen von 10 g Phosphomolybdat mit 6, bzw. 7,5 g Ammoniumvanadat. — 5. Ein dem GIBBSschen ähnliches Salz $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{MoO}_3 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ wurde beim Kochen gleicher Mengen der Konstituenten erhalten. — 6. Salz $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\frac{1}{2}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{MoO}_3 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$, schwarze Krystalle, entstand aus 10 g Ammoniummolybdat, 2 ccm sirupöser Phosphorsäure und 400 ccm W. beim Kochen mit 2, bzw. 3 g Vanadiumoxyd. — 7. Salz $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{MoO}_3 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$, schwarze Krystalle, wurde bei achtstünd. Kochen von 10 g Ammoniummolybdat, 5 g Ammoniumvanadat und 5 g Ammoniumphosphat in 700 ccm W. erhalten. — Alle diese Salze krystallisieren in tetragonalen Oktaedern. Sie sind in W. l. und geben orangefarbige bis dunkelrote Lsgg. Diese Lsgg. werden durch NaOH entfärbt. NH_3 gibt orangefarbige Ndd., die sich beim Kochen unter Entfärbung lösen. AgNO_3 gibt orangefarbige bis rotbraune Ndd., die etwas in W. und leicht in verd. HNO_3 l. sind. Mercur- und Bleinitrat geben gelbe bis orangerote, CuSO_4 grüne Ndd. Bei Zusatz von BaCl_2 entstehen erst nach einiger Zeit rote, krystallinische Ndd. Die aus den Salzen 2, 4 und 6 erhaltenen Ag-Salze wurden analysiert. Ihre Zus. entspricht den NH_4 -Salzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1858—62. Dezember 1908. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania.)

ALEXANDER.

I. Bellucci und P. de Cesaris, *Über die Dichlorpalladosäure*. PdCl_2 verhält sich wie PtCl_4 und AuCl_3 gegen W. Die Lsg. von wasserfreiem PdCl_2 in HCl bildet eine dunkelrote Fl., in der man bekanntlich die unbeständige, nicht isolierbare Chlorpalladosäure, $(\text{PdCl}_4)_2$, vermutet. Beim Eindampfen zur Trockene auf dem Wasserbade liefert diese Lsg. unter fortwährender Abspaltung von HCl wasserfreies PdCl_2 zurück; dampft man aber die salzsaure Lsg. nur bis zur dichten Sirupkonsistenz ein und läßt im Vakuum über KOH stehen, so erhält man das krystallinische Dihydrat, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aus der wss. Lsg. dieses Dihydrats fällt ein Ag-Salz die Verb. $\text{PdCl}_4(\text{OHAg})_2$, danach kommt dem Dihydrat, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die Konstitution einer zweibasischen Dichlorpalladosäure, $[\text{PdCl}_2(\text{OH})_2]_2$, zu. Das zuerst von KANE (Phil. Transactions 1842. 275) beschriebene Hydrat, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bildet eine lange Zeit haltbare, klare, rotbraune, wss. Lsg.; die konz. Lsg. gibt bei

niedriger Temp. mit den entsprechenden Salzlsgg. (Acetaten) unl. Salze der Formel $[\text{PdCl}_2(\text{OH})_2]\text{Me}'_2$. Ag-Salz, $[\text{PdCl}_2(\text{OH})_2]\text{Ag}_2$, amorpher, braunroter Nd., verliert bei 100° nichts an Gewicht, bei 130° nur 2,44% seines Gewichtes. Tl-Salz, $[\text{PdCl}_2(\text{OH})_2]\text{Ti}_2$, sehr ähnlich dem Ag-Salz, aber schneller als dieses sich mit w. W. hydrolysierend, noch leichter hydrolysierbar ist das entsprechende basische Pb-Salz, $[\text{PdCl}_2(\text{OH})_2]\text{Pb}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$. (Gaz. chim. ital. 38. II. 602—14. 24/12. 1908. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Albert Ernest Dunstan, *Der Zähigkeitskoeffizient von Blei- und Zinn-Legierungen.*

Wird ein Draht von Blei, Zinn oder ihren Legierungen über die elastische Grenze hinaus belastet, so streckt sich der Draht wie eine zähe Fl. Man kann daher für jede bestimmte Belastung einen Zähigkeitskoeffizienten bestimmen. Derselbe ist eine hyperbolische Funktion der Zus. der Legierung; der relative Einfluß des Zinns auf die Beweglichkeit des Bleis ist sehr groß, der des Bleis auf die Beweglichkeit des Zinns dagegen klein. Auch von der absoluten Größe der Belastung ist der Zähigkeitskoeffizient abhängig, vor allem bei Legierungen, die weniger als 10% Zinn enthalten. (Philos. Magazine [6] 17. 192—201. Jan. London. Univ. College, Physical Lab.)
SACKUR.

Organische Chemie.

E. Connerade, *Zwei Jahre Fortschritts in organischer Chemie.* Aufzählung der wichtigsten in den Jahren 1906/1907 ausgeführten wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete aliphatischer organischer Verb. (Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 13 bis 66. Januar.)
HENLE.

Georges Baume und F. Louis Perrot, *Dichte des Methans; Atomgewicht des Kohlenstoffs.* Die Bestst. wurden nach der Ballonmethode (vgl. BAUME, Journ. de Chim. physique 6. 1; C. 1908. I. 1141) ausgeführt. Das durch Einw. von W. auf CH_3MgJ dargestellte Methan wurde durch fraktionierte Dest. u. Abkühlen auf den E. weiter gereinigt und von jeder Spur Luft befreit. Das Gewicht eines Normal-liters Methan beträgt bei 0° , 760 mm Druck, auf dem Meeresspiegel und dem 45. Breitengrad im Mittel von 9 Bestst. 0,7168 g. Dieser Wert stimmt mit der von LEDUC berechneten D. des Methans genau überein. Das *At.-Gew. des Kohlenstoffs* ergibt sich aus den Molekularvolumina von LEDUC zu 12,004, aus den Grenzdichten von D. BERTHELOT zu 12,005, aus der Reduktion der kritischen Elemente nach GUYE zu 12,003, im Mittel also zu 12,004. — Das Methan schm. bei -184° zu einer farblosen, beweglichen Fl., deren D. zwischen dem F. und Kp. (-164°) von 0,477—0,466 schwankt. Diese Werte übersteigen also die von MATHIAS mit Hilfe des Gesetzes des geraden Durchmessers berechnete kritische D. des Methans (0,145) um das dreifache. Das Minimalvolumen des Methans ist also niedriger, als ein Drittel seines kritischen Volumens. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 39—42. [4/1.*])
DÜSTERBEHN.

A. Mailhe, *Zersetzung von Alkoholen durch Metalloxyde.* Vf. berichtet über die Verss. von JAHN, IPATIEW, SENDEBENS, LEMOINE u. von SABATIER u. MAILHE, über die bereits im C. a. a. O. referiert worden ist. Vgl. u. a. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1376; 147. 16. 106; C. 1908. II. 389. 580. 675. Nachzutragen ist folgendes. *Methylalkohol* wirkt auf die leicht reduzierbaren Oxyde, wie MnO_2 , WO_3 , MoO_3 , SnO_2 , CuO , NiO etc., in der Weise ein, daß er diese in das niedrigere, nicht reduzierbare Oxyd oder in das Metall überführt, die dann wieder als Katalysatoren

dienen. Diese zers. den Methylalkohol in Aldehyd und H; meistens jedoch wird der entstandene Aldehyd seinerseits wieder in CO und H gespalten. Bei den nicht reduzierbaren Oxyden, ThO_2 , ZnO , TiO_2 , SiO_2 , Cr_2O_3 etc., findet die Spaltung in Aldehyd und H gleich zu Beginn statt. Aber auch in diesem Falle zerfällt der Methylalkohol noch in H und CO. Die Schnelligkeit der Zers. des Methylalkohols schwankt bei derselben Temp. mit den verschiedenen Oxyden. So liefert das CdO bei 350° in der Minute 80 ccm Gas, bestehend aus CO, H u. CO_2 , Chromoxyd, erhalten durch Trocknen des blauen Hydrats, 7,2 ccm Gas. Thoroxyd, ThO_2 , u. das blaue Wolframoxyd geben 4 ccm Gas und SnO entwickelt bis zu 180 ccm Gas in der Minute. (Chem.-Ztg. 33. 18—19. 7/1.; 29—31. 9/1. Toulouse.) DÜSTERBEHN.

H. Rubens und E. Ladenburg, *Das Reflexionsvermögen des Äthylalkohols*. Der A. hat wie das W. im ultraroten Spektrum einige Stellen anomaler Reflexion, die mit den Absorptionsbänden im Zusammenhang stehen (vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 281; C. 1908. I. 1362). Schon dünne Dampfschichten können eine erhebliche Schwächung der hindurchgehenden Strahlung bewirken, wie eine besondere Versuchsreihe, deren Resultate graphisch wiedergegeben sind, zeigt. Bei der Stelle der stärksten Absorption ($9,56 \mu$) ist Alkoholdampf noch erheblich durchlässiger als eine äquivalente Flüssigkeitsschicht. Die Vf. untersuchen die Reflexion des fl. A. nochmals bei tieferer Temp. (ca. -20°), wo die Absorption durch den darüberstehenden Dampf die Resultate weniger beeinflusst. Die erhaltene Kurve ist in ihrem Gesamtverlauf ähnlich wie die früher gefundene, doch erscheint nun die selektive Reflexion weit stärker ausgeprägt; sämtliche Reflexionsmaxima sind nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Bei $2,8 \mu$ wird ein neues Minimum und bei $3,2 \mu$ ein neues Maximum gefunden. Bei $3,03 \mu$ haben W. und alle Alkohole ein Absorptionsmaximum. Der Unterschied gegen Zimmertemp. widerspricht den sonstigen Erfahrungen über den Temperatureinfluß auf die Änderungen der selektiven Eigenschaften der festen Körper im Ultrarot nicht. Wie weit daneben das Fehlen des durch die Absorption bedingten Fehlers mitspielt, ist vorerst nicht zu entscheiden. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 1140—43. 17/12.* 1908. Berlin.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Kurbatow, *Latente Verdampfungswärme des Isoamyläthers*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 766; C. 1908. I. 571.) Vf. bestimmte folgende Konstanten des Isoamyläthers: Spezifische Wärme C_{170}^{170} , 0,572; latente Verdampfungswärme ρ 53,1; TROUTONSche Konstante K 18,8. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1471—74. 3/2. 1909. [11/12. 1908.] Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

W. Kurbatow, *Latente Verdampfungswärme und spezifische Wärme des Naphthalins*. Vf. erhielt für Naphthalin latente Verdampfungswärme ρ 74,7 und die TROUTONSche Konstante K 19,3. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1474—77. 3/2. 1909. [11/12. 1908.] Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

W. Kurbatow, *Latente Verdampfungswärme des Benzoesäureisobutylesters*. Für den Benzoesäureisobutylester, Kp_{760} $242,5^\circ$, bestimmte Vf. dessen spezifische Wärme C_{240}^{240} , 0,483; latente Verdampfungswärme ρ 55,7 und die TROUTONSche Konstante K 19,3. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1477—80. 3/2. 1909. [11/12. 1908.] Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

W. Kurbatow, *Über die latente Verdampfungswärme des Essigsäureanhydrids und über die Bestimmung der Assoziation von Flüssigkeiten*. Für Essigsäureanhydrid erhielt Vf.: Spezifische Wärme C_{188}^{188} , 0,452; latente Verdampfungswärme ρ 22,9

und die TROUTONSche Konstante K 22,9. Demnach soll Essigsäureanhydrid assoziiert sein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1480—87. 3/2. 1909. [11/12. 1908.] Petersburg. Univ.-Lab.)
v. ZAWIDZKI.

W. Kurbatow, *Haben die krystallbildenden Kräfte einen Einfluß auf die Eigenschaften des amorphen Zustandes? Latente Verdampfungswärme des p-Toluidins.* Die F.F. des o- und p-Toluidins liegen sehr weit auseinander. Für o-Toluidin fand LUGININ die latente Verdampfungswärme ρ 95,1 und die TROUTONSche Konstante K 21,6. Für p-Toluidin bestimmte Vf. ρ 91,8 und K 20,6. Hieraus schließt er, daß nur o-Toluidin assoziiert ist, und daß die Krystallisationsfähigkeit einen gewissen Einfluß auch auf die Eigenschaften des fl. Zustandes auszuüben scheint. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1487—92. 3/2. 1909. [11/12. 1908.] Petersburg. Univ.-Lab.)
v. ZAWIDZKI.

W. Kurbatow, *Über die Änderung der Troutonschen Konstante in homologen Reihen.* NERNST (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. I; C. 1906. II. 397) hatte aus theoretischen Gesichtspunkten abgeleitet, daß die TROUTONSche Konstante mit steigendem Kp. homologer Verbb. zunehmen muß. Vf. findet dagegen, daß sie in homologen Reihen einen Maximalwert für Verbb. mit dem Kp. 100—125° erreicht und beim Entfernen von dieser Temp. nach beiden Seiten stetig abnimmt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1493—1501. 3/2. 1909. [11/12. 1908.] Petersburg. Univ.-Lab.)
v. ZAWIDZKI.

A. Gutmann, *Über die Einwirkung von Säuren auf Natriumäthylthiosulfat.* III. Mitteilung; II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1650; C. 1908. II. 32. Wie bei der alkalischen Verseifung von Natriumäthylthiosulfat bildet sich auch bei saurer Verseifung schweflige Säure (im Gegensatz zu BUNTES Angabe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 646), allerdings nicht in der gleichen Menge (1 Mol. SO₂ auf 1 Mol. Ester), sondern auf 3 Mol. Ester im äußersten Falle fast bis zu 1 Mol. SO₂, meist jedoch weniger. Aber sie entsteht immer, ob in konz. oder verd. Lsg., ob bei Ggw. von viel oder wenig Säure. Daneben fand der Vf. Diäthyldisulfid und außerdem wie BUNTE, Schwefelsäure und Mercaptan. Die B. der schwefligen S. erklärt der Vf. so, daß die Verseifung in saurer Lsg. ebenso verläuft wie die in alkal. Lsg., zunächst unter B. von SO₂ und Thioäthylhydroperoxyd, daß aber die schweflige S. in saurer Lsg. auf Thioäthylhydroperoxyd einwirkt unter B. von Sulfat, Mercaptan und Diäthyldisulfid, wozu sie in alkal. Lsg. nicht befähigt ist:

1. $S_2O_3HC_2H_5 + H_2O = SO_2 + H_2O + C_2H_5SOH$;
2. $C_2H_5SOH + SO_2 = C_2H_5SH + SO_2$;
3. $2C_2H_5SOH + SO_2 = (C_2H_5)_2S_2 + H_2SO_4$.

Nach Gleichung 3 (2 Mol. C₂H₅SOH : 1 Mol. SO₂) bleibt ein Teil der schwefligen S. als solche vorhanden. — Daß SO₂ in saurer Lsg. auf Thioäthylhydroperoxyd in der angegebenen Weise wirkt, zeigt der Vf. daran, daß in der bei der alkal. Verseifung des Natriumäthylthiosulfats entstehenden Fl. (enthaltend Na₂SO₃ u. C₂H₅SOH), wenn sie angesäuert und verschlossen einige Zeit erhitzt stehen gelassen wurde, sich eine nicht unbeträchtliche Menge Sulfat gebildet hatte. Aus BUNTES Angaben wurde die *Konstitution der Thioschwefelsäure* als eine Schwefelsäure abgeleitet, in welcher ein Hydroxylsauerstoff durch S ersetzt ist. Die B. von SO₂ und C₂H₅SOH bei der Verseifung ist mit dieser Konstitution aber nur schwer in Einklang zu bringen, vielmehr können die Rkk. der unterschwefligsauren Salze und Ester nur durch Annahme von zwei verschiedenen (isomeren) Formen der Thioschwefelsäure, O₃S^{VI}.S.OH und O₃S^{VI}.O.SH, in einwandfreier Weise erklärt werden.

Der experimentelle Teil enthält den qualitativen Nachweis der bei der Verseifung des Natrium- und Kaliumäthylthiosulfats mit 20%ig. Phosphorsäure entstehende Prodd. und die Zahlen über den quantitativen Verlauf der Rk. Näheres darüber siehe im Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 228—32. 23/1. [4/1.]) BLOCH.

Maurice François, Über die Theorie der Bildung von Monomethylamin durch die Bromacetamidlösungen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 5—9. 1/1. — C. 1909. I. 67.) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise und M. Maire, Synthesen mit Hilfe der gemischten Organozinkverbindungen. β -Ketonalkohole und acyclische α, β -ungesättigte Ketone. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1907. II. 891; 1908. I. 616.) Nachzutragen ist folgendes. Der einfachste Weg zur Darst. der α, β -ungesättigten Ketone besteht in der Einw. der gemischten Organozinkverb. auf die Chloride der ungesättigten SS., jedoch liefert er nur dann gute Ausbeuten, wenn das β -Kohlenstoffatom der S. disubstituiert ist, oder doch wenigstens die α - und β -Kohlenstoffatome je einen Alkylrest tragen, wie dies bei der Tiglinsäure der Fall ist. Auf diese Weise werden in sehr, bzw. recht guter Ausbeute die Ketone $RR'C:CH \cdot CO \cdot R'$ und $R \cdot CH:C(R') \cdot CO \cdot R'$ erhalten. In allen anderen Fällen muß der indirekte Weg über das acetoxylierte Keton eingeschlagen werden, der mit alleiniger Ausnahme der Hydracrylsäure ausgezeichnete Resultate liefert. — Um bei der Verseifung der acetoxylierten Ketone eine gleichzeitige Spaltung des Mol. in Aldehyd und Keton im Sinne der Gleichung: $R \cdot CHO \cdot CHR' \cdot CO \cdot R'' = R \cdot CHO + R' \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R''$ möglichst zu vermeiden, schüttelt man das acetoxylierte Keton 24 Stdn. mit einem geringen Überschuß an 20%ig. wss. Kalilauge. Neben dem gesuchten ungesättigten Keton entsteht in der Regel in minimaler Menge — ausgenommen dort, wo das α -Kohlenstoffatom disubstituiert ist — der korrespondierende Ketonalkohol. Zur Überführung des Ketonalkohols in das ungesättigte Keton genügt es, ersteren einige Augenblicke mit 20%ig. H_2SO_4 zu kochen. — Die β -acetoxylierten Säurechloride sind in der Regel wenig beständige Körper und müssen daher bei einer 50—60° nicht übersteigenden Temp. dargestellt werden. Zur Dest. dieser Säurechloride, die übrigens nicht durchaus notwendig ist, muß ein möglichst gutes Vakuum benutzt werden. — Zur Darst. der Alkylvinylketone sind die obigen Methoden nicht anwendbar.

Experimenteller Teil. Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf den Semiorthoxalsäureester. Zur Darst. des Semiorthoxalsäureesters trägt man allmählich 2 Mol. Pyridin in ein Gemisch aus 1 Mol. Dieblorglykolsäureester und 2 Mol. absol. Ä. ein und zers. die M. nach beendigter Rk. mit W. Ausbeute 70—75%. Durch Einw. von 5 Mol. C_4H_9MgJ auf den Semiorthoxalsäureester erhält man in guter Ausbeute das Äthyl-3-hexanol-3-on-4, Fl., Kp.₁₁ 68°, welches durch Wasserabspaltung Äthylhexenon liefert.

Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf β -Äthoxycrotonsäureester. Aus 1 Mol. Äthoxycrotonsäureester und 3 Mol. C_4H_9MgJ entsteht in mäßiger Ausbeute Methyl-3-hepten-3-on-5, Fl. von angenehmem, etwas stechendem Geruch, Kp. 164°, neben einem Polymeren vom Kp.₁₀ 150°. — Die Kondensation des Orthoameisensäure- und Acetessigesters zwecks Darst. von β -Äthoxycrotonsäureester führt man am besten mit Hilfe einiger Tropfen konz. H_2SO_4 aus.

Darstellung der ungesättigten Ketone mit Hilfe der gemischten Organozinkverbindungen. Darstellung eines α, β -ungesättigten, in β -Stellung nicht substituierten Ketons. Man erhitzt z. B. α -Äthylhydracrylsäure in äth. Lsg. mit 1,5—2 Mol. Acetylchlorid anfangs im Wasserbade unter Rückfluß, später im Vakuum, verwandelt das resultierende Acetoxyderivat durch

Thionylchlorid bei 60° in das korrespondierende Säurechlorid, entfernt den Thionylchloridrückschuß durch Erwärmen im Vakuum auf 30°, löst das Chlorid in Toluol und trägt diese Lsg. bei einer 20° nicht übersteigenden Temp. tropfenweise in überschüss. C_2H_5ZnJ ein. Verwendet man bei der Acetylierung der Äthylhydracrylsäure keinen genügenden Überschuß an Acetylchlorid, so erhält man neben dem Hauptprod., dem *Acetoxymethylhexanon*, $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$, Fl. von schwachem Geruch, Kp.₁₂ 102°, eine mehr oder weniger große Menge der *Verb.* $C_{14}H_{24}O_5 = CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$, Kp.₁₀ 172°, die bei der Verseifung Äthylhydracrylsäure und Methylenhexanon liefert. Dieses *Methylen-3-hexanon-4*, $C_7H_{12}O = CH_2 : C(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$, Fl. von kräftigem, schwach stechendem Geruch, Kp. 137°, entspricht dem obigen Acetoxyderivat. *Semicarbazon*, $C_9H_{18}ON_3$, Krystalle aus A., F. 153°.

Darstellung eines α, β -ungesättigten, in der β -Stellung monosubstituierten Ketons. Man geht z. B. von der α -Äthyl- β -oxybuttersäure aus, acetyliert diese, verwandelt das Acetoxyderivat in das Chlorid und läßt dieses auf C_2H_5ZnJ reagieren. Es entsteht *Äthyl-3-hexanol-2-on-4-acetat*, $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$, Kp.₁₂ 102°, welches beim Verseifen das bereits oben erwähnte *Äthyl-3-hexen-2-on-4*, $C_8H_{14}O = CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$, bewegliche Fl. von durchdringendem, etwas stechendem Geruch, Kp. 167°, liefert. *Semicarbazon*, $C_9H_{17}ON_3$, Krystalle aus verd. A., F. 178° unter Zers.

Darstellung von α, β -ungesättigten, in β -Stellung disubstituierten Ketonen. *Methyl-2-hexen-2-on-4*, $C_7H_{12}O = (CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot C_2H_5$, aus Dimethylacrylsäurechlorid und C_2H_5ZnJ , bewegliche Fl. von angenehmem, etwas stechendem Geruch, Kp. 148°. *Semicarbazon*, $C_8H_{15}ON_3$, Krystalle aus verd. A., F. 162°. — Zur Darst. des Methyl-2-äthyl-3-hexen-2-on-4 geht man vom α -Äthyl- β -oxyisovaleriansäureäthylester, $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2COH \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, dickliche Fl., Kp.₁₀ 84°, aus, welchen man durch Kondensation von Aceton mit Brombuttersäureester in Ggw. von Zn erhält, und behandelt diesen Ester mit der halben Gewichtsmenge P_2O_5 in Ggw. der doppelten Gewichtsmenge Bzl. Den resultierenden α -Äthyl- β, β -dimethylacrylsäureäthylester, $C_9H_{18}O_3$, Fl. von ziemlich angenehmem Geruch, Kp. 167°, — als Nebenprod. entsteht eine geringe Menge eines isomeren Esters vom Kp. 175° — verseift man zur freien α -Äthyl- β, β -dimethylacrylsäure, $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2C : C(C_2H_5) \cdot COOH$, Kp.₁₀ 100°, verwandelt dieselbe in ihr Chlorid, Kp.₁₀ 49°, u. läßt dieses auf C_2H_5ZnJ einwirken. Das *Methyl-2-äthyl-3-hexen-2-on-4*, $C_8H_{16}O = (CH_3)_2C : C(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$, ist eine bewegliche Fl. von schwach stechendem Geruch, Kp. 164°. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{19}ON_3$, Krystalle aus verd. A., F. 117°. — α -Äthyl- β -oxyisovaleriansäure, $C_7H_{14}O_3$, Krystalle aus Bzl., F. 73°. (Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 556—74. Dez. 1908. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

A. Faucon, *Über die Erstarrung der Gemische von Wasser und löslichen Fettsäuren*. Vf. hat die Verss. von GRIMAUX und DE COPPET (Ann. Chim. et Phys. [7] 16. 275; C. 99. I. 534) auf die mit W. in allen Verhältnissen mischbaren Fettsäuren ausgedehnt und gefunden, daß Ameisen-, Essig- und Propionsäure Hydrate nicht bilden. — *Ameisensäure*, F. 8,3°, bildet ein eutektisches Gemisch von der Zus. $HCOOH \cdot 1,14H_2O$ mit dem E. — 48°, *Essigsäure*, F. 16,7°, ein solches von der Zus. $CH_3COOH \cdot 2,40H_2O$ u. dem E. — 27° u. *Propionsäure*, E. — 19,6°, ein solches von der Zus. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH \cdot 0,578H_2O$ mit dem E. — 29,4°. Das Erstarrungsdiagramm der Gemische von Buttersäure u. W. scheint von den anderen abzuweichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 38—39. [4/1.*]) DÜSTERBEHN.

Arthur Lapworth, *Esterhydrolyse und Veresterungstheorien*. Die kürzlich (Proceedings Chem. Soc. 24. 100; C. 1908. II. 1413) aus der Beobachtung, daß die

Anfangsgeschwindigkeit der Ameisensäureäthylesterhydrolyse in Aceton durch HCl innerhalb einer Wasserkonzentration von 4–20%, nahezu unabhängig von dieser ist, bezüglich der Verseifungstheorie von STIEGLITZ gezogene Schlußfolgerung ist falsch, weil außer acht gelassen war, daß das W. möglicherweise das Medium so beeinflusst, daß die eventuelle Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die erhöhte eigene Konzentration u. veränderte Ionisation der Mineralsäure gerade aufgehoben wird. Da die Erhöhung der Alkoholkonzentration die katalysierte Veresterung in Aceton u. W. fördert (vgl. folgendes Ref.), so scheint die Annahme von ACREE und JOHNSON (Amer. Chem. Journ. 38. 344; C. 1907. II. 1889) richtig zu sein, daß W. und A. in die Rkk. als neutrale Komponenten eines komplexen Ions eintreten; daß beide Ionen dieser Verbb. gleichzeitig reagieren, scheint weniger annehmbar zu sein. Bei Rkk. von Carbonylverbb., die unter dem Einfluß von SS. verlaufen, ist es aber nicht notwendig, vorauszusetzen, daß die momentan gebildeten Oxoniumionen reagieren, denn bei der Bromierung des Acetons (Journ. Chem. Soc. London 85. 30; C. 1904. I. 787) wird die Carbonylverb. durch die Mineralsäure verändert, ehe das Brom in Rk. tritt. Etwas Ähnliches kann auch bei der Esterbildung vorliegen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 152–53. 16/6. 1908.) FRANZ.

Edward Fitzgerald und Arthur Lapworth, *Versuche über Bildung und Hydrolyse von Estern, Acetalen und verwandten Verbindungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Anfangsgeschwindigkeit der Hydrolyse des *Methylacetats* in Aceton ist bei Wasserkonzentrationen von 4–30% nahezu unabhängig von dieser. Während der Esterbildung aus Äthylalkohol in Aceton oder Ä. ist die Geschwindigkeit für eine kurze Zeit angenähert der Alkoholkonzentration proportional. A. vermindert die Anfangsgeschwindigkeit der Hydrolyse des Methylacetats in Aceton, doch ist der Einfluß des W. auf die umgekehrte Rk. viel größer, und zwar ist die Veresterungsgeschwindigkeit der Essigsäure bei einer Wasserkonzentration von 4–20%, dieser ungefähr umgekehrt proportional. Dies scheint darauf hinzuweisen, daß die wahre Geschwindigkeit der Hydrolyse eines Esters der Wasserkonzentration proportional ist, u. daß dieselbe dann durch den Einfluß des W. auf das Medium und die Ionisation der katalysierenden HCl vermindert wird. Hiernach muß eine Verminderung der *Veresterungsgeschwindigkeit* durch W. wegen B. von Zwischenprodd. aus A. u. W. ausgeschlossen sein. Während aber kleine Mengen W. die Veresterungsgeschwindigkeit in A. sehr stark herabsetzen, ist der Einfluß von A. auf die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrolyse in Aceton nur sehr gering. (Proceedings Chem. Soc. 24. 153. 16/6. 1908.) FRANZ.

Edward Fitzgerald und Arthur Lapworth, *Esterkatalyse und eine Modifizierung der Theorie der Säuren.* Soll die katalytische Beeinflussung der Veresterung u. Esterhydrolyse durch SS. auf die H⁺-Ionen zurückgeführt werden, so bleibt zur Erklärung der beobachteten Tatsachen (vgl. vorstehende Ref.) nur die Annahme übrig, daß durch Zusatz von W. zur Lsg. einer S. in Aceton oder A. die Zahl der H⁺-Ionen stark vermindert wird. In einer wss. HCl-Lsg. müßte dann die Zahl der H⁺-Ionen außerordentlich gering sein, so daß sie nicht unbedingt nötig für eine Theorie der SS. zu sein scheinen. Nun schließt sich aber die ursprüngliche Vorstellung des H⁺-Ions an die Leitfähigkeit der SS. in wss. Lsg. an, womit ein Unterschied zwischen katalytischen aktiven u. elektrisch positiven H⁺-Ionen als notwendig erwiesen ist: letztere sind wahrscheinlich die komplexen *Hydroxoniumionen*, H₃⁺O; falls die katalytisch aktiven Wasserstoffionen wirklich existieren, hätten sie die einfache Zus. H⁺. Die antikatalytische Wrkg. des W. auf die Katalyse durch SS. ist daher so zu erklären, daß das W. als Base die verfügbare S. durch B. von Oxoniumsalz vermindert. Da die Veresterung bei Abwesenheit von W. sehr wahr-

scheinlich nicht momentan verläuft, so haben auch andere Lösungsmittel einen ähnlichen Einfluß wie W., der von einer Konstanten, dem Wasserwert (vgl. folgendes Ref.), abhängig ist. Aus dem Gesagten ergibt sich eine Kritik der Theorie von GOLDSCHMIDT u. UDBY (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 728; C. 1908. I. 116). — Im experimentellen Teil findet man Messungen von Geschwindigkeiten der Veresterung von *Essigsäure* u. *Phenyllessigsäure* u. der Hydrolyse von *Essigsäureäthylester* in Aceton durch HCl als Katalysator. (Proceedings Chem. Soc. 24. 274. 11/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2163—75. Dez. 1908. New Cross. S. E. GOLDSMITHS College.)

FRANZ.

Arthur Lapworth, *Eine Prüfung des Begriffes des Wasserstoffions bei der Katalyse, Salzbildung und elektrolytischen Leitung*. Kleine Mengen W. vermindern die katalytische Wrkg. von SS. auf die *Bromierung des Acetons* und die *Umlagerung des Hydrazobenzols* in derselben Weise wie auf die *Veresterung* oder auf die *Zers. des Diazoessigsäureäthylesters*. So setzen 0,5% W. im Aceton die Geschwindigkeit der Absorption des Broms in Ggw. von SS. um mehr als die Hälfte herab. Ausgehend von der allgemeinen Annahme, daß die katalytischen Wrkgg. der SS. von den Wasserstoffionen hervorgerufen werden, läßt sich nun ein mathematischer Ausdruck für den Zustand einer S. in einem Medium entwickeln, mit dessen Hilfe gezeigt werden kann, daß die Regeln von OSTWALD und ARRHENIUS über die *Veränderungen der Leitfähigkeit und katalytischen Aktivität mit dem Volumen und dem gemessenen Dissoziationsgrad* ebenso zutreffen, wenn das Medium aus einem Basengemisch besteht oder solche enthält, wie wenn es neutral ist; und ferner, daß bei unendlicher Verdünnung alle SS. in einem bestimmten Medium die gleiche äquivalente katalytische Aktivität haben werden. Überträgt man nun dieses Ergebnis auf die antikatalytische Wrkg. des W. auf Lsgg. von SS. in A. und ähnlichen Medien (vgl. vorstehendes Ref.) unter der Annahme, daß hierbei Oxoniumsalze entstehen, so ergibt sich die Möglichkeit, die Wasserwerte der Lösungsmittel als hydrolytische Konstanten zu bestimmen, die identisch sind mit der Größe r in der Gleichung von GOLDSCHMIDT und UDBY (l. c.).

Deren Annahme aber, daß aus ihrer Gleichung herzuleiten sei, der Alkohol bilde bei der Veresterung die reaktiven Ionen, kann nicht zutreffend sein, da aus dem mathematischen Ausdruck die Gleichwertigkeit von Alkohol und Carbonsäure in dieser Beziehung hervorgeht. Auch die unverhältnismäßig große Steigerung der Veresterungsgeschwindigkeit bei wachsender Menge des Katalysators kann nicht durch irgend eine Rk. bewirkt werden, die einfach von der Menge der komplexen Ionen abhängt, seien diese aus H⁺ und Alkohol oder Carbonsäure gebildet. Letztere Beobachtung könnte vielmehr andeuten, daß eine undissoziierte Verb. des Katalysators wenigstens teilweise an der B. der Endprodd. beteiligt ist. In ähnlicher Weise kann die beschleunigende Wrkg. von neutralen Salzen auf Rkk. in Ggw. von verd. starken SS. erklärt werden.

Zur Best. des *Wasserwertes von Lösungsmitteln* kann man den Einfluß des W. auf die eingangs angeführten katalytischen Rkk. ermitteln oder durch ein tintometrisches Verf. die relativen basischen Affinitäten der Lösungsmittel bestimmen. So wird die rote Farbe der angesäuerten Lsg. von *Aminoazobenzol* in absol. A. durch eine geringe Menge W. abgeschwächt; und da die zur Wiederherstellung der Farbe erforderliche Menge S. der Wassermenge fast proportional ist, so kommt dem Alkohol ein kleiner Wasserwert zu (50 ccm A. entsprechen 0,12 ccm W.). Die Hydrolyse des Aminoazobenzolsalzes in A. ähnelt also der Veresterung in A., womit eine experimentelle Verknüpfung der Prozesse gegeben ist. In Ä., Essigester, Ameisensäureäthylester und Methylalkohol erhält man entsprechende Resultate. B. W. L. Clarke hat eine Reihe solcher Messungen ausgeführt: Mit HCl in A.

wurden die *relativen basischen Affinitäten*, bezogen auf äquimolekulare Mengen, gefunden: *Harnstoff* 17,5; *Wasser* 1,0; *Essigester* 0,05; *Methylalkohol* 0,015; mit *Trichloressigsäure* in Bzl.: *Äther* 0,13; *Alkohol* 0,06; *Aceton* 0,055; *Essigester* 0,05 (zum Vergleich mit der vorhergehenden Reihe gesetzt); *Methylalkohol* 0,02; mit *Trichloressigsäure* in CCl_4 : *Äther* 0,12; *Alkohol* 0,06; *Aceton* 0,045; *Essigester* 0,05 (gesetzt); *Methylalkohol* 0,01.

Nach dem Gesagten kann eine Erklärung der *Säurenatur ohne* den Begriff des *Wasserstoffions* gegeben werden. Denn in Ggw. von Basen hängen die Eigenschaften der SS. nur ab von dem Maße, in dem sie sich mit den anwesenden Basen verbinden, von der Weise, wie sie sich hierbei auf die Basen verteilen, und von dem Dissoziationsgrad der entstehenden Salze. Die Tendenz der Basen und SS., vollkommene Elektrolyte zu bilden, wird „*Propensität*“ genannt. Der jetzige Ausdruck für die Affinität einer S. durch die Dissoziationskonstante schließt zwei Funktionen ein, nämlich die Affinität der S. zum W. und die Dissoziation des Oxoniumsalzes. Würde es aber möglich sein, die Mengen freier und hydratisierter S. in wss. Lsgg. bekannter Konzentration zu bestimmen, dann würde man auch die relativen Stärken, abgesehen von der basischen Stärke des Lösungsmittels, bestimmen können. Für schwache SS. ist, wenn die Molekel in wss. Lsg. nicht hydratisiert ist, die Dissoziationskonstante mit der Propensität zum fl. W. identisch. Die Berechnung des Verlaufes der *Hydrolyse* des Salzes einer schwachen Base mit Hilfe der relativen Propensitäten führt zur Hydrolysenformel von ARRHENIUS. Aus der Dissoziationskonstante des *Harnstoffhydrochlorids* läßt sich berechnen, daß gel. Harnstoff gegen HCl die 71fache Propensität des fl. W. hat. Die basische Affinität des in A. gel. W. ist viermal so groß wie die des fl. W. — Die vortragenen Ansichten sind im wesentlichen nicht neu, abgesehen von der Annahme, daß W. in weniger basischen Medien die Fähigkeit der SS. zur Salzbildung herabsetzt. (Proceedings Chem. Soc. 24. 275. 11/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2187—2203. Dezember 1908.)

FRANZ.

Boris Menschutkin, *Über einige Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Derivaten der Essigsäure und anderer organischer Säuren.* (Ztschr. f. anorg. Chem. 61. 100—12. 3/2. — C. 1906. II. 1719.)

V. ZAWIDZKI.

Boris Menschutkin, *Verbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Harnstoff und Urethan.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 113—18. 3/2. — C. 1906. II. 1840.)

V. ZAWIDZKI.

J. Bishop Tingle und Ernest E. Gorsline, *Untersuchungen über die Claisen'sche Reaktion. III. Weitere Mitteilungen zur Aufklärung des Mechanismus der Reaktion.* (Vgl. Amer. Chem. Journ. 40. 46; C. 1908. II. 873.) Die verschiedenen Theorien über den Mechanismus der Acetessigesterkondensation laufen auf die Frage hinaus, ob Na oder andere Kondensationsmittel direkt mit Essigester oder zuerst mit einer Spur Alkohol reagieren, so daß das so gebildete Natriumäthylat in Wirklichkeit die Kondensation bewirkt. Bei den in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Verss. haben Vf. deshalb zunächst *Essigester* von einem noch nicht erreichten Grad der Reinheit dargestellt. Es zeigte sich, daß mit Hilfe von P_2O_5 u. Ca aufs weitgehendste gereinigter Essigester mit Na ebenso leicht reagiert, wie der in gewöhnlicher Weise gereinigte Ester. Es kann demnach der Einfluß des Na auf den Ester nicht durch Spuren von A. bewirkt werden. Entgegen den Feststellungen verschiedener anderer Autoren wird aus Na und Essigester auch bei Ggw. von Äther Acetessigester gebildet.

Wirken 2 Atome Na auf *Malonsäureäthylester* ein, so wird nur so lange H entwickelt, bis die Hälfte des Metalls zur Einw. gelangt ist. *Dimethylmalonsäure-*

äthylester reagiert mit 4, Chlormalonsäureäthylester dagegen nur mit 1 Atom Na. Die Konstitution des Malonsäure- und des Dimethylmalonsäureäthylesters müssen demnach verschieden sein. Chlormalonsäureäthylester reagiert wie ein Zwischenglied zwischen den beiden. Vff. gedenken, durch weitere Verss. die Konstitution dieser Ester völlig aufzuklären.

Der katalytische Effekt, den Äther und tertiäre Basen auf die CLAISENSche Rk. ausüben, tritt nur in die Erscheinung, wenn die Geschwindigkeit der Rk. eine sehr geringe ist. Aus Benzophenon und Oxalsäureäthylester erhielten Vf. ein Kondensationsprod. Die Tatsache, daß Benzophenon, das weder CH_3CO -, noch RCH_2CO - enthält, in dieser Weise reagiert, zeigt deutlich, daß die NEF-CLAISENSche Hypothese über den Mechanismus der Rk. unzutreffend sein muß.

Verss., Acetaldehyd mit verschiedenen Estern zu kondensieren, verliefen negativ. Der Aldehyd bildet unter dem Einfluß des Na komplexe Polymerisations- oder Kondensationsprodd. Benzophenon vereinigt sich mit 2 Atomen Na. Bei Einw. von W. auf das Na-Derivat werden hauptsächlich Benzhydrol und Benzpinakon gebildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1874—82. Dez. [Sept.] 1908. Toronto. Canada. MC MASTER Univ.)
ALEXANDER.

A. Byk, *Zur Frage der totalen asymmetrischen Synthese*. Vf. weist gegenüber HENLE und HAAKH (vgl. S. 270) darauf hin, daß er schon früher (Ztschr. f. physik. Ch. 49. 649; C. 1905. I. 318) die Forderung aufgestellt hat, bei Verss. totale oder primäre asymmetrische Synthesen durch zirkular-polarisiertes Licht zu bewirken, nur solche Rkk. auszuwählen, die überhaupt erst durch Licht ausgelöst werden (vgl. auch COTTON Ann. Chim. et Phys. [7] 8. 373.) Um ihre Auffassung über eine mögliche primäre Entstehung optisch-aktiver Substanzen gegenüber der vom Vf. (l. c.) vorgeschlagenen als gleichberechtigt hinstellen zu können, dürften HENLE und HAAKH noch nachzuweisen haben: 1. daß der asymmetrischen Kombination Magnetfeld + natürlicher Lichtstrahl bezüglich der asymmetrischen photochemischen Wrkg. der gleiche Grad von Wahrscheinlichkeit zukommt, wie er bezüglich derselben nach dem indirekten Nachweis des Vfa. dem zirkularen Licht zukommt; 2. daß bei deutlicher Herausarbeitung des asymmetr. Charakters des Kraftfeldes Magnetfeld + natürlicher Lichtstrahl in der Tat ein Überschuß von Asymmetrie übrig bleibt, wenn man die Wrkgg. über die einzelnen Punkte der Erdoberfläche und über längere Zeiten summiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 141—42. 23/1. 1909. [16/12. 1903.]
BUSCH.

P. Freundler, *Zur Frage der asymmetrischen Synthese*. Im Hinblick auf die Arbeit von HENLE und HAAKH (vgl. S. 270) weist Vf. auf seinen vor der Französischen Chem. Ges. gehaltenen Vortrag (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 697) hin. Die Grundidee war eine Rk., die sonst nur unter Mitwirkung des Lichtes stattfindet, mit einem rac. Körper im zirkular-polarisierten Licht auszuführen. Als Rk. wurde die von CIAMICIAN entdeckte Umwandlung von o-Nitrobenzaldehydacetalen in o-Nitrosobenzoessäureester gewählt und eine ca. 20% jg. Lsg. von r-Diamylacetal (Kp.₁₁ 186—187°) in r-Amylalkohol der Wrkg. des polarisierten Lichtes (über die Einzelheiten des App. wird später berichtet) 400 Stunden lang ohne Unterbrechung ausgesetzt. Es konnte aber weder im Rohprod., noch im abdest. Amylalkohol eine Spur von Aktivität entdeckt werden, obwohl die chem. Umwandlung wenigstens zum Teil stattgefunden hatte. Ein Vers., bei dem eine Lsg. von Benzil in Amylalkohol untersucht wurde, ergab auch ein negatives Resultat, das jedoch nicht als entscheidend anzusehen ist, da die Löslichkeit von Benzil in Amylalkohol sehr gering, und die Versuchsdauer zu kurz war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 233—34. 23/1. 1909. [22/12. 1908.] Paris.)
BUSCH.

B. L. Vanzetti, *Elektrolytische Zersetzung dicarboxylierter, organischer Säuren (Pimelinsäure)*. (Gaz. chim. ital. 39. I. 46—50. — C. 1908. II. 1774.) ROTH-Cöthen.

C. S. Hudson, *Die Bedeutung gewisser Zahlenbeziehungen in der Zuckergruppe*. Wenn, wie wahrscheinlich, die beiden Formen der wasserfreien Glucose sich von der Lactonformel ableiten, sich also nur durch die Konfiguration des einen Endkohlenstoffatoms unterscheiden, so läßt sich unter Voraussetzung der Gültigkeit des Prinzips der optischen Superposition ihr optisches Drehungsvermögen in folgender Weise zueinander in Beziehung setzen: Es sei die Drehung des asymmetrischen Endkohlenstoffatoms in der einen Form A , die des übrigen Restes B , die des Gesamtmoleküls also $A + B$. Die Drehung der isomeren Form ist dann $-A + B$, die Summe der Drehungen beider $2B$, die Differenz $2A$. Alle Aldehydzucker — Mannose, Galaktose, Arabinose, Milchzucker etc. — enthalten dasselbe Endkohlenstoffatom, welches allerdings nicht immer mit derselben Gruppe wie bei der Glucose verbunden ist; indessen scheint die Verschiedenheit dieses Restes praktisch ohne Einfluß auf das Drehungsvermögen des Endkohlenstoffatoms zu sein u. die Drehung des letzteren also stets A oder $-A$ für die beiden isomeren Formen aller dieser Zuckerarten zu betragen. Bezeichnet man daher die Drehung der anderen asymmetrischen Kohlenstoffatome eines der genannten Zucker mit B' , so ist das molekulare Drehungsvermögen der α - u. β -Form $A + B'$, bezw. $-A + B'$ ihre Summe $2B'$, also verschieden von der Summe für die Glucosen, ihre Differenz aber $2A$, identisch mit der Differenz für die Glucosen. Daraus folgt, daß die Differenz zwischen den Molekularrotationen der α - und β -Formen aller Aldehydzucker und aller ihrer Derivate, in welchen das asymmetrische Endatom nicht substituert ist, nahezu eine konstante Zahl darstellt. An den Beispielen der α - und β -Formen von Glucose, Galaktose, Arabinose und Milchzucker wird gezeigt, daß diese konstante Differenz etwa 16 200 beträgt. In ähnlicher Weise läßt sich ableiten, daß die beiden α - und β -Isomeren derjenigen Derivate der d-Glucose, in denen nur das asymmetrische Endkohlenstoffatom eine Veränderung erlitten hat, Molekularrotationen besitzen müssen, deren Summe gleich der Summe für die beiden Formen der d-Glucose ($2B$) ist. Analoges gilt natürlich für andere Zuckerarten. Auch diese Schlußfolgerung wird durch Zahlenbeispiele bewiesen. Endlich ist auch noch die Differenz der Drehung der beiden Formen der Methylderivate aller Aldehydzucker eine konstante Größe; dasselbe gilt wahrscheinlich für alle anderen Derivate. — Die Gleichgewichtskonstante sämtlicher bekannten mutarotierenden Aldohexosen und Disaccharide, d. h. das Verhältnis der Konzentrationen der β - zur α -Form in der stabilen Lösung, ist etwa gleich 1,5.

Auf Grund der neu erkannten Zahlenbeziehungen im Drehungsvermögen der Zuckerarten schlägt Vf., um mancherlei Unzuträglichkeiten der alten Nomenklatur aus dem Wege zu gehen, vor, die Benennung α und β so zu wählen, daß für alle Zucker, welche genetisch mit der d-Glucose verknüpft sind, die Subtraktion der Drehung der β - von derjenigen der α -Form einen positiven und für alle Zucker, die genetisch mit der l-Glucose zusammenhängen, einen gleichen, aber negativen Wert ergibt. Demnach wäre die bisherige Bezeichnung der Arabinose in der Weise umzuändern, daß die Form mit $[\alpha] = -76^\circ$ α -l-Arabinose, die andere mit $[\alpha] = -184^\circ$ β -l-Arabinose benannt werden müßte. Die Namen der Derivate von Zuckerarten sollen so gewählt werden, daß die Differenz der spezifischen Rotationen ($\alpha - \beta$) gleich u. vom selben Vorzeichen ist, wie die Differenz der beiden Formen des entsprechenden Derivats der Glucose. — Auf Grund der vorangehenden Betrachtungen wird von einigen mutarotierenden Zuckern, von welchen bisher nur eine Form isoliert ist, aus dem Rotationsvermögen der bekannten das Drehungsvermögen der zweiten

Form berechnet, so für α -*d*-Mannose $[\alpha] = +76^\circ$, für α -*d*-Maltose $[\alpha] = +166^\circ$, für α -*d*-Melibiose $[\alpha] = +171^\circ$, für β -*d*-Xylose $[\alpha] = -8^\circ$ und auf einem zweiten Wege (aus dem Drehungsvermögen der Methyl-*d*-glucoside) $[\alpha] = -6^\circ$, für β -*d*-Lyxose $[\alpha] = -111^\circ$, für α -*d*-Fructose $[\alpha] = -77^\circ$. Ferner werden diskutiert die Drehungen der beiden Formen von *d*-Glucose, *d*-Glucosamin, Methyl-*d*-galaktosid und *l*-Rhamnose. — Die Spaltung von Disacchariden mit Hilfe von Enzymen und die Beobachtung der dabei zuerst auftretenden (α - oder β -)Formen der Hexosen bietet eine Möglichkeit, die Konstitution der Disaccharide aufzuklären.

Werden heiße Lsgg. mutarotierender Zucker plötzlich stark abgekühlt u. dann einige Stunden auf der tiefen Temp. erhalten, so ist stets ein thermischer Verzug des Drehungsvermögens zu beobachten, d. h. die Lsg. nimmt erst im Laufe mehrerer Stunden wieder eine konstante Drehung an, weil die Einstellung des Gleichgewichts zwischen α - u. β -Form Zeit erfordert. Die α -Form ist stets die bei höheren Temp. beständigere. Bei der Lävulose wird die allmähliche Einstellung der konstanten Drehung für plötzlich abgekühlte u. plötzlich erhitzte Lsgg. gemessen; der Prozeß folgt der Gleichung unimolekularer Rkk. und hat die gleiche Geschwindigkeit wie die Mutarotation frisch gelöster kristallisierter Lävulose. — Auf Grund der Formel: $R_\alpha = 23\,200 : W - R_\beta$, wird das Drehungsvermögen R_α der unbekanntenen α -Formen von Glucosiden mit dem Mol.-Gew. W aus dem Drehungsvermögen R_β der bekannten β -Form berechnet (die Zahl 23 200 ist die Summe der Molekularrotationen von α - u. β -*d*-Glucose). Aus diesen Zahlen läßt sich dann weiterhin die Drehung des asymmetrischen Endkohlenstoffatoms in den einzelnen sehr verschiedenen Glucosiden berechnen, und somit der Einfluß der mit diesem Atom verbundenen Gruppen auf seine Drehung annähernd feststellen. Es ergibt sich, daß dieser Einfluß wesentlich eine Folge ihres Gewichts ist; die Drehung ändert sich sehr rasch mit dem Gewicht der eingeführten Gruppe, solange dieses klein ist, bleibt dann aber nahezu konstant, wenn das Gewicht sehr groß geworden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 66—86. Jan. 1909. [28/10. 1908.] Washington. Bureau of Chem. U. S. Depart. of Agriculture.)

MEISENHEIMER.

Eugène Fouard, *Über die kolloidalen Eigenschaften der Stärke und über die Einheitslichkeit ihrer Zusammensetzung.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1170—74. 20/12. 1908. — C. 1908. II. 2000.)

LÖB.

Eugène Fouard, *Über die kolloidalen Eigenschaften der Stärke und ihre spontane Gerinnung.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 63—67. 20/1. — C. 1909. I. 68.)

LÖB.

J. J. Blanksma, *Über einige Derivate des 2,3,4-Trinitroanisols.* Erwärmt man das durch Nitrierung von 2,3-Dinitroanisol, $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_2$, mittels HNO_3 und H_2SO_4 zu gewinnende 2,3,4-Trinitroanisol, $C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_3$, Krystalle aus A., F. 155°, mit 2 Mol. alkoh. NH_3 im Rohr auf dem Wasserbade, so entsteht 2,4-Dinitro-3-aminoanisol, $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_2(NH_2)$, gelbe Krystalle aus A. vom F. 167°, die durch Diazotierung und Kochen mit Alkohol in 2,4-Dinitroanisol verwandelt werden. — Mit alkoh. Methylamin reagiert 2,3,4-Trinitroanisol unter B. von 2,4-Dinitro-3-methylaminoanisol, $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_2(NHCH_3)$, gelbe Krystalle aus A. vom F. 130°, die durch Nitrierung mittels $HNO_3 + H_2SO_4$ übergeführt werden in 2,4,6-Trinitromethoxyphenylmethylnitramin, $C_6H(NO_2)_3(OCH_3)^3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$, farblose Krystalle aus CH_3OH , F. 99°. — Kocht man 2,3,4-Trinitroanisol mit alkoh. Anilin, so entsteht 2,4-Dinitro-3-anilinoanisol, $C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2(NHC_6H_5)$, rotbraune Krystalle aus A., F. 152°.

Erhitzt man 2,3,4-Trinitroanisol 3 Stdn. mit wss. Sodalg., so wird die mittelständige NO_2 -Gruppe durch OH ersetzt, u. es resultiert 2,6-Dinitro-3-methoxyphenol,

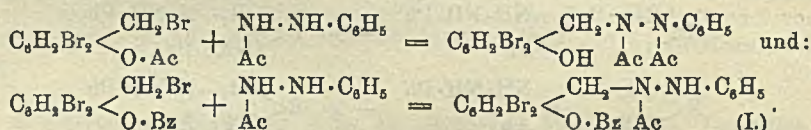
$C_6H_3(OH)(NO_2)_2^{2,6}(OCH_3)^3$, hellgelbe Krystalle aus W., F. 108°. — Durch Erwärmen mit methylalkoh. $NaOCH_3$ wird 2,3,4-Trinitroanisol verwandelt in 2,4-Dinitroresorcindimethyläther, $C_6H_2(OCH_3)_2^{1,3}(NO_2)_2^{2,4}$, farblose Krystalle aus A. vom F. 73°, die sich am Licht rotbraun färben und beim Kochen mit wss. Sodalg. in 2,6-Dinitro-3-methoxyphenol übergehen. (Chemisch Weekblad 6. 85—88. 30/1. Amsterdam.)

HENLE.

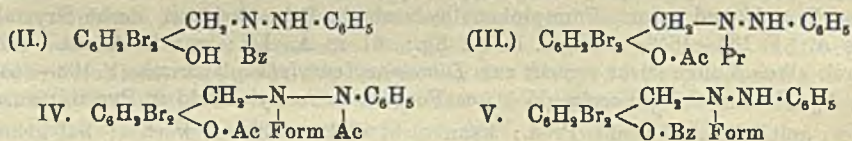
Carl G. Schwalbe, *Die Zersetzlichkeit von Diazolösungen*. Vf. hält gegenüber CAIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2511; C. 1905. II. 617) seine Befunde über Haltbarkeit des diazotierten *p*-Nitroanilins (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2196. 3071; C. 1905. II. 230. 1333) aufrecht, speziell bezüglich der schädlichen Wrkg. der salpetrigen Säure. CAIN vermochte die Diazotierung mit etwa der theoretischen Menge HNO_2 nur infolge Anwendung großer Verdünnung und eines abnorm hohen Überschusses von HCl durchzuführen; in den technischen Lsgg. ist wesentlich mehr HNO_2 . — Die Titration von *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit β -Naphthol in saurer Lsg. ist für die vorliegenden Zwecke genau genug und hat vor allem den Vorteil, daß man nicht Zersetzungsprodd., sondern noch vorhandenes Diazoniumchlorid mißt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 196—99. 23/1. 1909. [17/12. 1908.] Darmstadt. Inst. f. organ. Chemie.)

HÖHN.

K. Auwers, *Über Wanderung und gegenseitige Verdrängung von Säureresten bei acylierten Dibromoxybenzylphenylhydrazinen*. (Vgl. AUWERS, DANNEHL, LIEBIGS Ann. 360. 1; C. 1908. I. 2030.) Die Trägheit des Benzoessäurerestes gegenüber dem Essigsäurerest bezüglich der Wanderungsfähigkeit zeigt sich deutlich in den Reaktionsgleichungen:



Der am α -N haftende Acetylrest hindert das Benzoyl an der Wanderung. Arbeitet man jedoch unter bestimmten Bedingungen, so erzwingt sich das Benzoyl freie Bahn unter Verdrängung des hemmenden Radikals; regelmäßig tritt eine solche Umlagerung ein, wenn ein bestimmtes Verhältnis in der Schwere u. der Bindungsart der beiden Säurereste zueinander gegeben ist. Beim Behandeln des *O*-Benzoat- N_α -acetats des Dibromoxybenzylphenylhydrazins (I.) mit alkoh. KOH, entsteht nicht das N_α -Acetat, sondern stets das N_α -Benzoat (II.). Entweder wird bei der Rk.

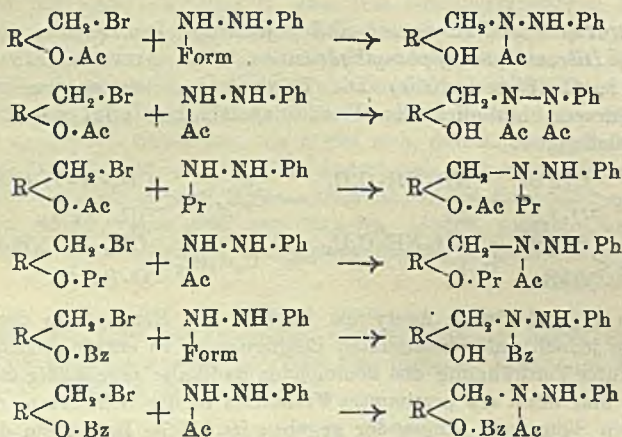


$C_6H_2Br_2 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ O \cdot Pr \quad | \\ \quad \quad \quad Ac \end{array} \right.$ (VI.) das *O*-Benzoyl zuerst abgespalten und verdrängt dann seinerseits das *N*-Acetyl, oder es erfolgt die Wanderung des Benzoyls erst, nachdem das Acetyl verseift wurde. In letzterem Falle müßte man eine starke Abschwächung der Bindung des *N*-Acetyls durch den in der Nähe befindlichen Benzoylrest annehmen; denn das nicht benzoilierte N_α -Acetat wird durch sd. Lauge nicht verändert.

Daß Säurereste sich in ihrer Bindungsfestigkeit beeinflussen können, zeigten Verss. mit den *N*-Derivaten des Dibromoxybenzylphenylhydrazins. Während das N_α - und N_β -Acetat gegen 10%ig, sd. KOH beständig sind, wird aus dem *N,N*-Di-

acetat und der O,N,N-Triacetylverb. schon durch 1%ig., k. KOH das Acetyl am β -N herausgenommen. Bei Einw. von nur 1 Mol. KOH wird das Triacetat nur zum Teil in N_α -Acetat übergeführt. — Die O-Propionyl- N_α -acetylverb. (VI.) liefert beim Verseifen mit Anilin Propionanilid und N_α -Acetat, mit alkoh. KOH dagegen das N_α -Propionylderivat. Ein geringes Übergewicht genügt, um ein Acyl zu befähigen, ein anderes zu verdrängen; Benzoyl sowie Propionyl verdrängen Acetyl, das seinerseits wieder den Formylrest abzuspalten vermag. Das Umgekehrte wurde noch in keinem Falle beobachtet; die Verb. III. wird durch Lauge in das N_α -Propionat übergeführt. — Ob solche Rkk. nur von der Schwere oder auch vom räumlichen Bau der wandernden Acyle abhängen, konnte noch nicht entschieden werden, da die Darst. gemischter Ester mit größeren Resten auf Schwierigkeiten stößt. Ein vorläufiger Vers. deutet darauf hin, daß der Benzoylrest das Önanthyl verdrängt, obwohl dieses die gleiche Zahl von C-Atomen enthält. — Durch Einw. von symm. Formylphenylhydrazin auf das Benzoat des Dibromoxybenzylbromids entsteht das N_α -Benzoat; analog verläuft die Rk. mit der Acetylverb. des Bromids.

Den Einfluß der verschiedenen Größe und der verschiedenen Haftenergie der einzelnen Säurereste ersieht man aus folgenden Versuchsergebnissen:



Experimentelles. (Von H. Dannehl und K. Müller.) *N*-Formiat des symm. Dibrom-o-oxybenzylphenylhydrazins, $C_{14}H_{13}O_2N_2Br_2$, durch Kochen von Dibrom-o-oxybenzylbromid und symm. Formylphenylhydrazin in Bzl.; farblose, derbe Krystalle aus A.; F. 164—165°; mäßig l. in A., Eg.; wl. in Ä., Lg.; unl. in Alkali. Wird durch alkoh. Lauge leicht verseift zum Dibromoxybenzylphenylhydrazin (F. 163—164°). — N_α -Formiat-O, N_β -diacetat (IV.), aus Formiat u. Acetylchlorid in Pyridin; amorphes, gelbliches, alkaliunl. Prod.; kann nicht umkrystallisiert werden; hat keinen scharfen F.; liefert durch Verseifung das N_α -Acetat (F. 183°). — O-Benzoat- N_α -formiat (V.), sehr feine Nadeln aus A.; F. 154° unter Zers.; ll. in h. A., Bzl., Eg.; mäßig l. in Ä.; wl. in Lg.; unl. in Alkali; die Verseifung führt zum N_α -Benzoat (F. 219°). — Durch 8-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von symm. Formylphenylhydrazin und acetyliertem Dibrom-o-oxybenzylbromid in A. erhält man das N_α -Acetat (F. 183°). — Die benzoyleierte Dibromverb. liefert mit symm. Formylphenylhydrazin in A. bei 130° das N_α -Benzoat (F. 219°). — Verseifungsverss. von früher (l. c.) beschriebenen Verb. ergaben folgendes. Keines der beiden isomeren N -Acetate wird durch h. 10%ig. KOH verändert; das N,N -Diacetat liefert, wie die

O,N,N-Triacetylverb., mit 1% ig. alkoh. KOH das N_α -Acetat. Unverändert bleiben auch die N-Benzoate; das O-Benzoat- N_α -acetat geht in das N_α -Benzoat über. — Der Propionylester des Benzolazo-p-kresols gibt beim Erwärmen mit Anilin Propionanilid (Vorversuch). — Digeriert man die O-Propionyl- N_α -acetylverb. (F. 188—189°) (VI.) auf dem Wasserbade 8 Stdn. mit Anilin, so resultiert neben Propionanilid (Blättchen aus wenig sd. W.; F. 104—105°) das N_α -Acetat. Durch Behandeln mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH liefert der Ester vom F. 188—189° das N_α -Propionat (F. 164°).

O-Acetat- N_α -propionat, $C_{18}H_{18}O_3N_2Br_2$, durch 12-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von acetylierter Dibromverb. mit symm. Propionylphenylhydrazin in Bzl.; fettglänzende Blättchen aus A.; F. 173—174°; zll. in Chlf. und Bzl., etwas weniger in Eg.; wl. in Ä., k. Bzl. und Lg.; unl. in wss. Laugen; liefert bei der Verseifung mit alkoh. Lauge das N_α -Propionat (F. 164°); der Propionylrest wird somit nicht durch abgespaltenes Acetyl verdrängt. — O-Benzoat- N_α -propionat, $C_{25}H_{20}O_3N_2Br_2$, durch 8-stdg. Kochen der benzoilierten Dibromverb. mit symm. Propionylphenylhydrazin in Toluol; farblose Nadelchen aus A.; F. 176—177°; zll. in Bzl., Chlf., Eg.; wl. in k. A., Ä., Lg.; wird durch alkoh. KOH zum N_α -Benzoat verseift — Önanthat des Dibrom-o-oxybenzylbromids, $C_{14}H_{17}O_2Br_2$, aus der Dibromverb. u. Önanthylchlorid (aus Önanthylsäure und Thionylchlorid) bei 160°; lange, haarfeine, seidenglänzende, farblose Nadeln aus Methylalkohol; F. 41°; ll. in organischen Mitteln. — Durch Umsetzung mit Phenylhydrazin in Bzl. erhält man hieraus das N_α -Önanthat, $C_{23}H_{24}O_2N_2Br_2$; feine Nadelchen aus Bzl.; F. unscharf bei 146—148°, ll. in Chlf., Eg., etwas weniger in Ä.; wl. in k. A. und Bzl.; swl. in Lg.; löst sich unverändert in wss. Laugen. Liefert bei der Benzoylierung in Pyridin amorphe Prodd. von unscharfem F. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 267—77. 23/1. [11/1.] Greifswald. Chem. Inst.)

JOST.

A. Haller und Ed. Bauer, Über ein allgemeines Verfahren zur Darstellung der Monoalkyl-, Dialkyl- und Trialkylacetophenone (vgl. S. 24). Von den Arylalkylketonen werden nur die Ketone der allgemeinen Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CRR'R''$, in der R, R' u. R'' aliphatische Radikale bedeuten, durch Na-Amid in der bei den Diarylketonen beobachteten Weise, nämlich in Bzl. und das Amid der betreffenden Trialkylelessigsäure gespalten. — Zur Darst. der Trialkylacetophenone ersetzt man nacheinander die drei H-Atome des Acetophenons durch Alkyl unter Zuhilfenahme von Na-Amid. Dies gelingt jedoch glatt nur beim Trimethyl- u. Triäthylacetophenon, während man bei der Einw. von Propyl- u. Allyljodid auf die Prodd. aus Na-Amid u. Acetophenon in der Hauptsache höchst. Kondensationsprodd. erhält. Geht man aber von den höheren Homologen des Acetophenons, so vom Äthyl- und Propylphenylketon aus, so gelingt die Einführung der Propyl-, Allyl-, Isoamylreste etc. mit Hilfe von Na-Amid ohne Schwierigkeit. Die Oxime dieser Ketone lassen sich bei den höheren Homologen nur nach dem Verf. von CRISMER darstellen.

Trimethylacetophenon (Pivalylbenzol), $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$, durch dreimaliges Methylieren von Acetophenon mit Hilfe von Na-Amid oder aus der Na-Verb. des Isopropylphenylketons und Jodmethyl oder Brommethyl, bewegliche Fl. von angenehmem, etwas scharfem Geruch, Kp.₁₃ 103—104°. Oxim, Tafeln, F. 166—167°. — Äthyl-dimethylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$, durch zweimaliges Methylieren von Propylphenylketon oder einmaliges Äthylieren von Isopropylphenylketon, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, Kp.₁₀ 112,5°. Oxim, Nadeln, F. 139°, l. in heißem A. — Propyldimethylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_3H_7$, aus Propyljodid und Isopropylphenylketon, Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, Kp.₁₀ 121 bis 123°. Oxim, Nadeln aus verdünntem A., F. 132—133°. — Methyl-diäthylaceto-

phenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_3$, durch zweimaliges Äthyliren von Äthylphenylketon, Fl. von aromatischem Geruch, Kp_{11} 125—126°. Oxim, F. 121°. — *Triäthylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_3$, durch dreimaliges Äthyliren von Acetophenon oder zweimaliges Äthyliren von Propylphenylketon, sehr angenehm riechende Fl., Kp_{16} 145—146°. Oxim, Nadeln aus verd. A., F. 160—161°. — *Methyläthylpropylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5)C_3H_7$, aus Propyljodid und Methyläthylacetophenon, Fl., Kp_{11} 135—136°. Oxim, F. 99—100°. Das *Methyläthylacetophenon*, Kp_{10} 105—107°, erhält man durch Einw. von 1 Mol. Äthyljodid auf größere Mengen von Äthylphenylketonnatrium. — *Allyldimethylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_3H_5$, aus Isopropylphenylketon und Allyljodid, Fl., von wenig angenehmem Geruch, Kp_{11} 121°. Das Oxim ließ sich nicht erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 70—74. [11/1.*].) DÜSTERBEHN.

M. A. Rosanoff und W. L. Prager, *Studien über Esterifizierung. I. Victor Meyers Esterifikationsgesetz*. Das 1894 von V. MEYER entdeckte Esterifikationsgesetz wird gewöhnlich in der folgenden Form zum Ausdruck gebracht: „Wenn in einer substituierten Benzoesäure beide der Carboxylgruppe benachbarten H-Atome durch Radikale (Halogene, NO_2 -, NH_2 -, CH_3 -, CO_2H - u. OH-Gruppen) ersetzt sind, so kann die entstandene Säure nicht esterifiziert werden“. Es sind schon früher mehrere Ausnahmen von diesem rein empirischen Gesetz bekannt worden. Vff. fanden aber, daß alle diorthosubstituierten SS. mit großer Leichtigkeit durch einfaches Erhitzen mit Äthylalkohol auf höhere Temp. auch bei Abwesenheit katalytischer Agenzien esterifiziert werden können. *1,2,4,6-Tribrombenzoesäure* wird bei 100-stünd. Erhitzen mit absol. A. auf 216° vollkommen in den Äthylester (F. 86°) übergeführt. Bei 97-stünd. Erhitzen auf 183° werden 73% der *1,2,4,6-Trichlorbenzoesäure*, bei 63-stünd. Erhitzen auf 183° 91,5% des α -*Nitrophthalsäuremonoäthylesters*, bei 96-stünd. Erhitzen auf 183° 60,5% der *Mellitsäure* u. bei 63-stünd. Erhitzen auf 183° 89% der *Trimethylsigssäure* esterifiziert. Auch durch langdauerndes Kochen mit A. im offenen Gefäß kann *1,2,4,6-Tribrombenzoesäure* esterifiziert werden.

Die Beobachtung, daß die SS., die bisher als durch A. und HCl nicht esterifizierbar angesehen worden sind, durch A. allein leicht in beliebigem Grade esterifiziert werden können, veranlaßte die Vff., die Geschwindigkeitskonstanten bei der Temp. des sd. Anilins zu bestimmen. Die Einzelheiten der Methode müssen aus dem Original ersehen werden. Es sei nur erwähnt, daß die Esterifizierung nicht, wie gewöhnlich, als monomolekulare Rk. bei Ggw. fremder katalytischer Reagenzien untersucht worden ist, sondern in ihrer natürlichen Form, d. h. als umkehrbare Rk. zweiter Ordnung. Die Bestst. gaben folgende Werte für die Gleichgewichtskonstanten (K) und die Geschwindigkeitskonstanten (k):

	K	k
Essigsäure	4,0	0,000 61 (Zimmertemperatur)
1,2,4,6-Trichlorbenzoesäure	0,105	0,031 183°
1,2,4,6-Tribrombenzoesäure	0,42	0,088 „
1,2,3,5-Tribrombenzoesäure	0,12	0,37 „
1,3,4,5-Tribrombenzoesäure	0,30	0,90 „
Benzoessäure	0,40	0,63 „

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Gleichgewichtskonstanten der diorthosubstituierten Säuren keinerlei Besonderheiten zeigen. So ist die Konstante der *1,2,4,6-Tribrombenzoesäure* durchaus nicht 0, der Wert ist vielmehr annähernd derselbe Wert, wie bei der Benzoesäure selbst, und ist bedeutend größer, als die ent-

sprechenden Konstanten der beiden anderen Tribromsäuren. Diese Konstanten zeigen deutlich, daß die durch die gewöhnliche Form des VICTOR MEYERSchen Gesetzes hervorgerufene Vorstellung, diorthosubstituierte aromatische SS. könnten unter gewöhnlichen Bedingungen nicht oder nur in geringem Grade esterifiziert werden, falsch ist. Diorthosubstituierte SS. können im Gegenteil durch Erhitzen mit A. in größerem Umfange verestert werden, als viele anders konstituierten SS., u. bei Verwendung von viel überschüssigem A. kann, wie bei anderen SS., nahezu eine quantitative Veresterung herbeigeführt werden. Die Geschwindigkeitskonstante der 1,2,4,6-Tribrombenzoesäure ist ca. $\frac{1}{4}$ so groß, wie die der 1,2,3,5-Säure u. nur ca. $\frac{1}{10}$ der 1,3,4,5-Säure. Diese drei Konstanten bringen zahlenmäßig das von V. MEYER beobachtete Phänomen zum Ausdruck und erklären, daß es praktisch möglich ist, diorthosubstituierte SS. von anderen SS. durch Veresterung zu trennen. Andererseits ist 0,088, die Geschwindigkeitskonstante der 1,2,4,6-Tribrombenzoesäure bei 183°, ca. 150-mal so groß, wie 0,000 61, die Geschwindigkeitskonstante der Essigsäure bei gewöhnlicher Temp. Trotzdem wird niemand Essigsäure als bei gewöhnlicher Temp. nicht esterifizierbar bezeichnen oder eine Hypothese stereochemischer Hinderung zur Begründung des langsamen Reaktionsverlaufes aufstellen. Gegen die Hypothese der sterischen Hinderung spricht auch die Tatsache, daß die Geschwindigkeitskonstante der diorthosubstituierten Trichlorbenzoesäure nicht größer, sondern bedeutend kleiner ist, als die der entsprechenden Tribromsäure.

Auf Grund der vorliegenden Verss. muß das Esterifikationsgesetz in der folgenden Form zum Ausdruck gebracht werden: Aromatische Säuren, bei denen eine oder beide der der CO₂H-Gruppe benachbarten Stellungen durch substituierende Gruppen besetzt sind, vereinigen sich mit Alkoholen langsamer, aber nicht in geringerem Grade, als anders konstituierte Säuren.

Die bisher noch nicht beschriebene 1,2,3,5-Tribrombenzoesäure wurde auf die folgende Weise dargestellt: Eine Lsg. von 10 g Anthranilsäure in ca. 200 ccm Eg. wurde allmählich mit einer Lsg. von 8 ccm Br in konz. wss. KBr-Lsg. versetzt. Die sich ausscheidende Dibromaminobenzoensäure ist identisch mit der von HÜBNER (LIEBIGS Ann. 222. 175) auf anderem Wege dargestellten 3,5-Dibrom-2-amino-benzoesäure (F. 225°). Sie wurde entsprechend den von SUDBOROUGH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 514; C. 94. I. 625) für die Darst. der 1,3,4,5-Tribrombenzoesäure gemachten Angaben in die Tribrombenzoesäure übergeführt. Gelbe, krystallinische Substanz (aus verd. A.), F. 193,5°, l. in A., Ä., unl. in W. Ihre Konstitution ergibt sich daraus, daß die bromierte Anthranilsäure durch Diazotieren u. Einw. von alkal. Natriumstannitlg. auf die diazotierte Lsg. in 1,3,5-Dibrombenzoesäure (F. 214,5 bis 215,5°) übergeführt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1895—1907. Dezember. [Juni.] 1908. Worcester. Mass. Chem. Lab. of CLARK Univ.) ALEXANDER.

W. L. Prager, *Studien über Esterifizierung. II.* Nach der Methode, die bei den im vorsteh. Ref. beschriebenen Unterss. angewendet wurde, hat Vf. auch die Esterifizierungskonstanten des α -Nitrophthalsäuremonoäthylesters und einer Reihe

	K.	k	Temp.
Essigsäure	0,001 80	1,48	183°
Propionsäure	0,001 34	0,95	183°
Isobuttersäure	0,001 44	1,07	183°
Trimethyllessigsäure	0,000 978	0,18	183°
Monochloressigsäure	0,155	2,46	80°
Dichloressigsäure	5,14	6,38	80°
Trichloressigsäure	121,0	12,0	80°

aliphatischer SS. bestimmt. Beim α -Nitrophthalsäuremonoäthylester wurden gefunden: $K = 1,58$, $k = 0,20$ bei 183° . Die Konstanten der aliphatischen SS. sind in der obigen Tabelle zusammengestellt.

Diese Resultate zeigen, daß die Hypothese der sterischen Hinderung nicht haltbar ist. Die abweichenden Anschauungen anderer Autoren sind dadurch veranlaßt worden, daß die Esterifizierung gewöhnlich als monomolekulare Rk. bei Ggw. fremder katalytischer Reagenzien untersucht worden ist, und daß deshalb die ermittelten Esterifizierungskonstanten nicht genau vergleichbar und für theoretische Verallgemeinerungen ungeeignet sind.

Vf. zeigt, daß die Verschiedenheit der Geschwindigkeitskonstanten auch die Trennung monoorthosubstituierter aromatischer SS. von anderen SS. gestattet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1908—14. Dez. [Juni.] 1908. Worcester. Mass. Chem. Lab. of Clark Univ.)

ALEXANDER.

Emil Fischer, *Über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. II.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2875; C. **1908**. II. 1428.) Das früher benutzte Verf. zur Darst. der Carbomethoxyverb. durch Schütteln der alkal. Lsg. mit Chlorkohlensäureester führte leicht zum Ziele bei der *p*-Oxybenzoesäure, der Protocatechu- und Gallussäure; dagegen zeigten sich Schwierigkeiten bei der *Salicylsäure*. In Übereinstimmung damit nehmen *Gentisinsäure* und β -*Resorcylsäure*, welche beide ein OH in Nachbarstellung zum CO_2H enthalten, beim gleichen Verf. nur eine Carbomethoxygruppe auf, u. zwar offenbar an der Phenolgruppe, die zu CO_2H in *m*-, bezw. *p*-Stellung steht. — *Carbäthoxysalicylsäure* wurde von FRITZ HOFMANN (Amer. Pat. Nr. 1639, 174 vom 12/12. 1899) durch Einw. von Chlorkohlensäureäthylester auf ein Gemisch von *Salicylsäure* und Dimethylanilin in Benzolsg. dargestellt. Auf dieselbe Weise hat der Vf. Carbomethoxysalicylsäure gewonnen u. ihr Chlorid zu einer neuen Synthese der *Salicylsäure*, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$, benutzt. Auf gleiche Art läßt sich im Monocarbomethoxyderivat der *Gentisinsäure* u. β -*Resorcylsäure* die zweite Phenolgruppe carbomethoxylieren, und die so entstehenden Prodd. können leicht in die Säurechloride verwandelt werden. — Im Gegensatz zu *Salicylsäure* nimmt *o*-*Cumarsäure* auch in wss.-alkal. Lsg. Carbomethoxyl auf und liefert dann das entsprechende Chlorid, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$.

Experimenteller Teil. *p*-*Carbomethoxyoxybenzoyl-p*-oxybenzoesäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (Mol.-Gew. 316,09) = $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$; das Na-Salz entsteht aus 3,65 g wasserhaltiger *p*-Oxybenzoesäure in 23,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH mit etwas W. und 5 g *p*-Carbomethoxyoxybenzoylchlorid in 50 ccm Ä. und 23,3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH unter Schütteln; man zerlegt das wl. krystallinische Na-Salz in h. Essigester mit verd. HCl, bis klare Lsg. entstanden ist; feine, biegsame, meist zu kugligen Aggregaten vereinigte Nadelchen (aus h. Essigester); schm. bei $216\text{--}217^\circ$ (korr.) unter schwacher Gasentw. zu einer opalisierenden Fl.; zwl. in h. Aceton u. Essigester, wl. in h. Bzl. und A., swl. in Ä. und h. W., zwl. in k. verd. Alkalien. Die Alkalisalze sind swl.; gibt bei mehrmaligem Ausschütteln mit ganz verd. NH_3 oder in der Lsg. in 80 Tln. Aceton und mit $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 (3 Mol.) und darauffolgendem Ansäuern und Verdünnen mit viel W. *p*-Oxybenzoyl-*p*-oxybenzoesäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (258,08) = $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$; voluminöse M. von mkr., dünnen Prismen (aus 30 Tln. h. Aceton + W.), schm. bei raschem Erhitzen unter schwacher Gelbfärbung gegen 270° zu einer Fl., die sich unter schwacher Gasentw. an der Oberfläche braun färbt. — *Carbomethoxysalicylsäure*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$ (196,06) = $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$; aus 50 g *Salicylsäure* und 88 g Dimethylanilin in 250 ccm trockenem Bzl. und (nach $\frac{3}{4}$ Stdn.) 34,3 g Chlorkohlensäuremethylester unter Schütteln und Abkühlen bis zum Gefrieren des Bzl. vor jeder neuen Zugabe; Blättchen (aus 4 Tln.

h. Essigester + PAe.), Tafeln (aus 6—7 Tln. Essigester + PAe.); verwachsene, schräg abgeschnittene Tafeln (aus h. W.); F. 135° (korr.) unter Schäumen: sl. in k. A., Aceton und Essigester, ll. in k. Chlf. und Ä. und h. Bzl., l. in k. Na₂CO₃-Lsg., fast unl. in PAe.; wird von Alkalien leicht in Salicylsäure verwandelt; gibt (10 g) beim Schütteln mit 13 g schnell gepulvertem PCl₅ das *Chlorid*, C₉H₇O₄Cl (214,50) = CH₃O₂C·O·C₆H₄·CO·Cl; farblose Fl., Kp._{0,1} 107—110°. Das mit etwas Ä. verd. Chlorid (3,6 g) gibt beim Eintragen in eine gut gekühlte Lsg. von 3,9 g Glykokollester in Ä. salzsauren Glykokollester, der sich abscheidet (gemeinsam mit einem in W. swl. Körper, der sich in Soda nicht löste, beim Erhitzen mit NaOH in Lsg. ging und beim Ansäuern dieser Lsg. Salicylsäure abschied; vielleicht ist der Körper ein Carbomethoxysalicylsäureanhydrid), sowie in Lösung bleibenden Carbomethoxysalicylursäureester, der beim Verseifen mit 1/1-n. NaOH *Salicylursäure*, C₉H₉O₄N (195,08) = HO·C₆H₄·CO·NH·CH₂CO₂H, gab. Die S. wird besser dargestellt, indem man zu einer bis zum Gefrieren abgekühlten Lsg. von 1,45 g Glykokoll in 19,4 ccm 1/1-n. NaOH das aus 3 g Carbomethoxysalicylsäure hergestellte, nicht destillierte, von OPCI₅ befreite Chlorid und 15,4 ccm 1/1-n. NaOH unter Schütteln zufügt. Durch Ansäuern entsteht die Verb. C₁₀H₇O₆N (s. u.). Zur Darst. der Salicylursäure fügt man 6 ccm konz. NaOH (33%) zu, läßt 1 Stde. bei Zimmertemp. stehen und säuert an. — *Verb. C₁₀H₇O₆N* (221,06); glänzende, mkr., dünne Platten (aus 3 Vol. W. und 1 Vol. Aceton), F. 228° (korr.); zll. in h. W., krystallisiert daraus in dünnen Prismen; ll. in Aceton, Essigester und A., swl. in Chlf. u. Bzl., ll. in k., verd. Sodalsg.; wird durch überschüss. Alkalien in Salicylursäure verwandelt, ist wohl das Anhydrid einer Salicylurkohlsäure; in welcher die Kohlsäure mit der Phenolgruppe vereinigt ist.

Monocarbomethoxygentisinsäure, C₉H₈O₈ (212,06) = CH₃O₂C·O·C₆H₃(OH)·CO₂H; aus 10 g Gentisinsäure, gel. in 130 ccm 1/1-n. NaOH, und 6,7 g Chlorkohlensäuremethylester unter Kühlung und Schütteln in einer H-Atmosphäre; farblose, lange Nadeln (aus Aceton + W.), F. 171° (korr.); zll. in h. W., die wss. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ tief violett; sl. in k. A. und Aceton, ll. in k. Ä. und Essigester, zll. in Chlf. und Bzl. — *Dicarbomethoxygentisinsäure*, C₁₁H₁₀O₈ (270,08) = (CH₃O₂C·O)₂·C₆H₃·CO₂H; aus 6 g Monocarbomethoxygentisinsäure, 6 g Dimethylanilin, 50 ccm Bzl., 30 ccm Ä. u. 2,7 g Chlorkohlensäuremethylester mit etwas Bzl. unter Kühlung und Schütteln; dünne Prismen (aus h. Essigester + PAe.), F. 144—145° (korr.) unter Schäumen; sl. in k. A., Aceton, Essigester, ll. in h. Bzl. und Chlf. und h. W., zll. in h. Ä.; die wss. Lsg. gibt mit FeCl₃ keine Färbung; gibt mit PCl₅ das *Chlorid*, C₁₁H₉O₇Cl (288,52); mkr., kleine biegsame, kugelig oder büschelförmig verwachsene Nadelchen (aus h. Lg.), F. 119° (korr.); wird von W. und A. erst beim Erwärmen zers.; ll. in k., organ. Lösungsmitteln. — *Monocarbomethoxy-β-resorcyssäure*, C₉H₈O₈ (212,06) = CH₃O₂C·O·C₆H₃(OH)·CO₂H; aus 10 g bei 100° getrockneter β-Resorcyssäure, 130 ccm 1/1-n. NaOH und 6,7 g Chlorkohlensäuremethylester unter Kühlung u. Schütteln entsteht das Na-Salz der S. (feine Nadelchen), daraus durch verd. HCl die S. selbst; lange Nadeln (aus Aceton + W.), F. 143° (korr.); sl. in k. A., Aceton, Essigester, Ä. und Chlf., ll. in h. Bzl., zll. in h. W.; die wss. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ tiefrot; gibt (6 g) mit 120 ccm Bzl., 6,9 g Dimethylanilin und 2,7 g Chlorkohlensäuremethylester *Dicarbomethoxy-β-resorcyssäure*, C₁₁H₁₀O₈ (270,08) = (CH₃O₂C·O)₂·C₆H₃·CO₂H; feine Nadeln (aus 12 Tln. h. Essigester + w. PAe. oder aus h. A. + W.), schm. gegen 159° (korr.) unter Schäumen; zll. in h. W., ll. in h. A., k. Aceton u. Essigester, zll. in h. Chlf., zwl. in w. Bzl. u. Ä. — *Chlorid*, C₁₁H₉O₇Cl (288,52) = (CH₃O₂C·O)₂·C₆H₃·CO·Cl; derbe, flächenreiche Krystalle oder feine Nadeln oder dünne, lange Blätter (aus h. Lg.), F. 86—87° (korr.), wird von W. und A. erst in der Wärme zers.; sl. in k., organ. Lösungsmitteln, zll. in h. Lg.

Carbomethoxy-o-cumarsäure, $C_{11}H_{10}O_5$ (222,08) = $CH_3O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$; aus 50 g o-Cumarsäure, 610 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH und 31,6 g Chlorkohlensäuremethylester unter Kühlung; feine, biegsame Nadeln (aus h. Aceton + W.), F. 185° (korr.); ll. in h. A., Aceton u. Essigester, l. in w. Chlf., Bzl. und Ä., unl. in PAe., swl. in h. W., l. in verd. Alkalien mit grüner Fluorescenz; gibt mit PCl_5 das Chlorid, $C_{11}H_9O_4Cl$ (240,52); feine, biegsame, zu klumpigen Aggregaten verwachsene Nadelchen (aus h. Lg.); sl. in den gebräuchlichen, organ. Lösungsmitteln; ist empfindlicher als die anderen Chloride und wird von W. und A. schon in der Kälte zers.

In gleicher Art lassen sich Kombinationen der Vanillinsäure mit Glykokoll, p-Oxybenzoesäure und Vanillin herstellen. Weiter lassen sich mittels der Chloride der Carbomethoxyphenolcarbonsäuren Ketone gewinnen (z. B. aus Carbomethoxy-p-oxybenzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ Carbomethoxybenzophenon, das durch Verseifung in p-Oxybenzophenon übergeht. — Aus Tricarbomethoxygalloylchlorid und Quecksilberdimethyl entsteht das entsprechende Tricarbomethoxyderivat des Acetophenons, das sich ebenfalls verseifen läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 215—28. 23/1. 1909. [30/12. 1908.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

BLOCH.

J. Bishop Tingle und H. F. Rolker, *Intramolekulare Umlagerung von Phthalaminsäuren*. III. Früher (TINGLE und CRAM, Amer. Chem. Journ. 37. 596; C. 1907. II. 393; TINGLE und LOVELACE, Amer. Chem. Journ. 38. 642; C. 1908. I. 360) ist gezeigt worden, daß Phthalanilinsäure bei Ggw. von Anilin bei einer ca. 100° unter dem F. liegenden Temp. in Phthalphenylimid, $C_8H_4(CO)_2NC_6H_5$, übergeht. Da auch tertiäre Basen sich wie Anilin verhalten, wurde angenommen, daß die Entwässerung durch Salzbildung veranlaßt wird. Das Verhalten anderer Phthalaminsäuren erwies sich als ähnlich, aber nicht als übereinstimmend mit dem der Phthalphenylaminsäure. Die vorliegende Abhandlung betrifft das Verhalten der Phthalphenylaminsäure, $C_6H_5NHCOC_6H_4CO_2H$, Phthal-o-, -m- und -p-tolylaminsäure, $CH_3C_6H_4NHCOC_6H_4CO_2H$, Phthal-m- u. -p-nitrophenylaminsäure, $O_2NC_6H_4NHCOC_6H_4CO_2H$, und der Phthal- α - und - β -naphthylaminsäure, $C_{10}H_7NHCOC_6H_4CO_2H$. Von diesen SS. sind die beiden Nitrosäuren und die m- u. p-Tolylsäure noch nicht beschrieben worden. Bei den früheren Verss. wurden im allgemeinen S. u. Base $2\frac{1}{2}$ Stdn. oder länger erhitzt, bei den vorliegenden Verss. dagegen meist nur 35 Min. lang, da eine vollkommene Umwandlung der S. in das Imid vermieden werden sollte. Auf diese Weise war es möglich, Zwischenprodukte zu isolieren und in einigen Fällen die relative Bildungsgeschwindigkeit der verschiedenen Imide zu bestimmen. Untersucht wurde der Einfluß der folgenden Amine: Pyridin, Chinolin, Äthylanilin, Diphenylamin, Anilin, α - und β -Naphthylamin, und in den meisten Fällen Benzylamin. Außerdem wurde bei jeder S. das Amin verwendet, dessen Derivat die S. darstellt.

Pyridin reagiert mit allen untersuchten SS. unter B. des substituierten Imids der ursprünglichen S. Die Rk. verläuft relativ langsam, ist aber, wie die früheren Verss. gezeigt haben, bei genügend langer Erhitzungsdauer eine vollständige. Bei der Phthal-p-nitrophenylaminsäure scheint neben dem Imid ein Salz des Pyridins gebildet zu werden. Chinolin verhält sich genau wie Pyridin, wirkt aber etwas langsamer. Auch Äthylanilin gibt, wie Pyridin, bei jeder S. das entsprechende Imid. Bei den angewandten Versuchsbedingungen reagierte es mit Phthal- β -naphthylaminsäure nicht, während die α -Naphthylaminsäure nur sehr langsam umgewandelt wurde. Diphenylamin gab erst nach 10-, bzw. 5-stdg. Erhitzen sehr kleine Mengen von Phthal-p-tolyl- und Phthal- α -naphthylimid. Alle anderen SS. blieben unverändert. Es ist nahezu gewiß, daß bei den genannten SS. die Umwandlung nur durch die lange Erhitzung bewirkt worden ist. Anilin gibt mit

jeder S. Phthalphenylimid neben etwas Phthalphenylaminsäure bei den drei Tolyaminsäuren und etwas *Phthalphenyl-p-tolyldiamid* bei der p-Säure. Mit Phthal- β -naphthylaminsäure reagiert es auch bei 100° nur sehr langsam. α -Naphthylamin bewirkt bei α - oder β -Naphthylamin und bei p-Nitrophenylaminsäure keine Veränderung. Bei allen anderen SS. wird Phthal- α -naphthylaminsäure gebildet, die bei den entsprechenden SS. mit Phthal-m-, bezw. -p-tolyimid gemischt ist. Vergleicht man diese Resultate mit den beim Anilin erhaltenen, so zeigt sich, daß die Phenyl- und Naphthylgruppen in dem System $\text{RNH}_2 \rightleftharpoons \text{R}'\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ gegenseitig ersetzbar sind. Die Geschwindigkeit scheint am größten zu sein, wenn $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_7$ ist. β -Naphthylamin gab in allen Fällen Phthal- β -naphthylaminsäure, mit p-Nitrophenylaminsäure aber erst nach 5-stdg. Erhitzen. Bei der m-Nitrophenylaminsäure wird etwas Phthal-m-nitrophenylimid gebildet. Die beiden Naphthylamine wirken demnach im wesentlichen gleich. o-, m- und p-Toluidin gaben bei den entsprechenden Tolyaminsäuren Phthal-o-, -m- oder -p-tolyimid neben etwas unveränderter S. Das Imidbildungsvermögen dieser Amine ist aber deutlich geringer, als das des Pyridins, Chinolins und Äthylanilins. m- und p-Nitroanilin reagierten mit den entsprechenden Nitrophenylaminsäuren nicht. Beim Benzylamin treten die größten Verwicklungen auf. Mit Phthal-m-tolyl-, -m-nitrophenyl- und - β -naphthylaminsäure scheint es Salze zu bilden. Bei der Phthal-m-nitrophenyl- und - α -naphthylaminsäure wird etwas Phthaldibenyldiamid gebildet. Bei der Phthal- β -naphthylaminsäure entstehen neben dem erwähnten Salze noch mehrere Benzylaminverb., deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Aus der α -Naphthylaminsäure wurde eine Verb. erhalten, die das *Orthosalz*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHC}(\text{OH})(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHC}_{10}\text{H}_7$, zu sein scheint. Durch Kontrollvers. wurde in jedem Falle festgestellt, daß die angewandten Lösungsmittel allein bei der betreffenden Temp. die B. der Imide nicht veranlassen. Bei der Phthalphenylaminsäure, mit der die meisten Vers. nach dieser Richtung hin ausgeführt wurden, wurde festgestellt, daß in 95%igem Alkohol bei 100° in 45 Min. eine vollkommene Umwandlung in das Imid eintritt. Bei 65° werden in 35 Min. 9% der S. umgewandelt. In Aceton reagieren unter entsprechenden Bedingungen nur 1,5%, während in Ä., Bzl. und Toluol keine Veränderung eintritt.

Aus den in der vorliegenden und den früheren Mitteilungen niedergelegten Resultaten ergibt sich, daß die Umwandlung der Phthalaminsäuren in Phthalimide, $\text{RNHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NR} + \text{H}_2\text{O}$, abhängig ist von den folgenden Faktoren: 1. von der Natur der Gruppe R; die Beständigkeit der S. scheint um so größer zu sein, je negativer R ist; 2. von der Temp.; Erhöhung erleichtert die Umwandlung; 3. von der Natur des Amins; dies scheint um so aktiver zu sein, je stärker positiv es ist; und 4. von der Art des Lösungsmittels. Die Resultate bestätigen die schon früher ausgesprochene Hypothese, daß die Umwandlung, so weit sie nicht allein durch die Temp. bewirkt wird, von der B. eines Salzes abhängig ist. Auch der überraschende Einfluß von 95%ig. A. auf die Umwandlung läßt sich am leichtesten durch die Annahme der B. eines Oxoniumsalzes erklären.

Experimentelles. *Phthalaminsäuren* können leicht nach der folgenden allgemeinen Methode erhalten werden: Ein Gemisch aus Phthalsäure oder deren Anhydrid (1,1 Mol.) und Amin (1 Mol.) erhitzt man über freier Flamme auf 200°, oder auf den Kp. des Imids, falls dieser niedriger liegt. Wenn nach 5–10 Min. die Dampfentw. beendet ist, gießt man in eine Schale und läßt in dünner Schicht erstarren. Man erwärmt dann ca. 1 Stde. lang mit 10%ig. NaOH auf dem Wasserbade, filtriert die alkal. Lsg. ab und behandelt den Rückstand noch 2–3-mal in gleicher Weise. Aus der alkal. Lsg. fällt man die Phthalaminsäure mit HCl. *Phthal-m-tolyaminsäure*, Nadeln (aus Bzl.), Platten (aus A.), F. 159–161°, swl. in Bzl., CCl_4 , CHCl_3 , l. in 95%ig. A., sl. in Nitrobenzol. *Phthal-m-tolyimid*, F. 170

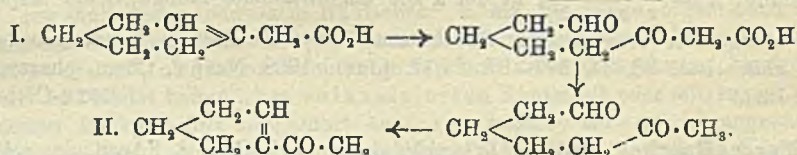
bis 172° (FRÖHLICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2679, gibt F. 153° an). *Phthal-m-tolylaminsaures Benzylammonium*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, F. 157° (aus 95%ig. A.), l. in Xylol, unl. in Bzl. *Phthal-p-tolylaminsäure*, weiße Blättchen (aus 40%ig. A.), F. 160°. *Phthalphenyl-p-tolyldiamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, F. 168° (aus Bzl. oder Methylalkohol). *Phthal-m-nitrophenylaminsäure*, hellgelbes Pulver (aus 40%ig. A.), F. 202°, sl. in k. Sodalg. *Chinolinsalz*, $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, lange, seidenglänzende Fasern (aus Methylalkohol oder Aceton + Lg.), F. 151°. *Benzylaminsalz*, $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, kleine, hellgelbe, rechtwinklige Platten (aus Methylalkohol), F. 168°. *Phthal-p-nitrophenylaminsäure*, F. 186°. *Pyridinsalz* (?), zers. sich bei 140°. *Chinolinsalz*, hellgelbe Krystalle, F. 161°. *Phthal- α -naphthylaminsäure*, F. 189° (PIUTTI, Gaz. chim. ital. 15. 480, gibt F. 185° an). *Orthosalz*, $\text{C}_{35}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, Krystallkörner (aus 95%ig. A.), F. 156—157°, l. in Bzl., unl. in Lg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1882—94. Dez. [Sept.] 1908. Toronto, Ca., MC MASTER Univ.) ALEXANDER.

H. D. Dakin, *Weitere Untersuchungen über die Oxydationsfähigkeit der phenylierten Fettsäuren im tierischen Organismus. III. Synthese einiger Derivate der Phenylpropionsäure*. Im Anschluß an frühere Unters. (Journ. of Biol. Chem. 5. 173—85; C. 1908. II. 1885) stellte Vf. die *Glykokollderivate der Phenyl- β -oxypropionsäure* dar, ebenso das *Cinnamoylglykokoll*. Da die Phenyl- β -oxypropionsäure im tierischen Organismus viel schwerer verbrannt wird als die Phenylpropionsäure, ja sogar beinahe unverändert wieder ausgeschieden wird, versuchte Vf. die Lösung der Frage, ob eine Verb. mit Glykokoll die Vorbedingung für eine Oxydation im Tierkörper ist. Die B. des Cinnamoylglykokolls nach Verfütterung von Phenylpropionsäure erscheint nur unter Annahme der intermediären B. von Phenyl- β -oxypropionsäure oder eines Derivats derselben plausibel, welche nach Zutritt von 1 Mol. H_2O Zimtsäure oder ein Derivat derselben bilden.

Experimenteller Teil. *Cinnamoylglykokoll*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$. 16,6 g *Cinnamoylchlorid* (F. 35—36°) werden geschmolzen und in eine Flasche, die 8,0 g Glykokoll in 80 ccm 10%ig. NaOH-Lsg. gel. enthält, gebracht unter Eiskühlung. Einige ccm Ä. begünstigen die Lsg. des Säurechlorids. Die unter Schütteln erhaltene klare Lsg. wird mit H_2SO_4 angesäuert, der ausgeschiedene Nd. mit wenig Ä. gewaschen und aus h. W. umkrystallisiert. Lange, glänzende Nadeln. F. 192—193°. Ausbeute 75% der Theorie. Swl. in k. W., ll. in h. W., A. und Essigäther, fast unl. in Ä., Chlf. und PAe. Reagiert sauer u. bildet leicht Salze. — *Phenylpropionylglykokoll*. Durch Reduktion einer Lsg. von 0,5 g Cinnamoylglykokoll in 10 ccm W. mit 20,0 g 2%ig. Natriumamalgam und Fälln. mit HCl. F. 114°. — *Phenyl- α,β -dibrompropionylglykokoll*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$. Einz. Lsg. von 10,25 g Cinnamoylglykokoll in 60 ccm w. Eg. wird in der Kälte mit 8,0 g Br in 15 ccm Eg. unter Umschütteln versetzt. Durch Zusatz von Eiswasser wird das Dibromid in quantitativer Ausbeute ausgefällt. F. bei raschem Erhitzen 190—191°. Swl. in Ä. u. k. W., unl. in CS_2 , Chlf. und PAe., ll. in Eg. Harte, durchscheinende Prismen. — *Phenyl- α -brom- β -oxypropionylglykokoll*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$. Durch Kochen von 5,0 g des Dibromids mit 75 ccm W. am Rückflußkühler, Extraktion der erhaltenen Lsg. mit Ä. und Verdampfen des Ä. Nadeln, ll. in W., A. und Ä. F. 87—88°. Ausbeute quantitativ. — *Phenyl- α -brom- β -chlorpropionylglykokoll*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$. Durch Erwärmen von Phenyl- α -brom- β -oxypropionylglykokoll mit konz. HCl. Hexagonale, stark lichtbrechende Prismen. F. 203—204° unter Zers. Durch Kochen mit W. entsteht *Phenyl- α -brom- β -oxypropionylglykokoll*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$. Durch Kochen von Phenyl- α -brom- β -oxypropionylglykokoll mit verd. HCl bis zur B. von öligen Tropfen entsteht *Phenyl- α -brom- β -oxypropionsäure*,

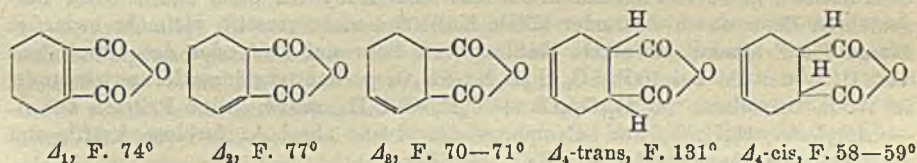
$C_6H_5CHOH \cdot CHBr \cdot COOH$. Krystalle. F. 125° – 126° . Durch Reduktion des Phenyl- α -brom- β -oxypropionylglykokolls (2,5 g) mit Natriumamalgam in schwacher H_2SO_4 -Lsg., Zusatz von H_3PO_4 und Extraktion mit Ä., dem 10% A. zugesetzt sind, entsteht Phenyl- β -oxypropionylglykokoll. Sternförmig angeordnete Nadeln aus W., ll. in W. und A. F. 146 – 147° . (Journ. of Biol. Chem. 5. 303–9. Dez. [20/10.] 1908. New-York. Lab. C. A. HERTER.) БРАМН.

W. H. Perkin jun. und O. Wallach, *Über Δ^1 -Acetylcyclopenten als Oxydationsprodukt der Δ^1 -Cyclohexenessäure*. Vff. bestätigen die Angabe von HARDING, HAWORTH u. PERKIN JUN. (S. 286), daß die aus Δ^1 -Cyclohexenessäure (I.) durch Oxydation mit Permanganat entstehende Verb. $C_7H_{10}O$ Δ^1 -Acetylcyclopenten (II.) (Δ^1 -Cyclopentenmethylketon) ist. Eine weitere Stütze hierfür bietet die Identität des Ketons $C_7H_{10}O$ mit dem Δ^1 -Acetylcyclopenten, das WALLACH u. v. MARTIUS (Inaug.-Dissert. Göttingen. Juni 1908) aus dem Kondensationsprod. des Cyclopentanon mit Brompropionsäureester darstellen konnten. Der in diesem Fall unter der Einw. von Permanganat eintretende Übergang einer ungesättigten, hexacyclischen Verb. in eine ungesättigte, pentacyclische läßt erkennen, daß die Prodd. einer Oxydation mit Permanganat nicht immer einen sicheren Schluß auf die Konstitution der oxydierten Verbb. zulassen. Hier hat man offenbar den folgenden Reaktionsverlauf anzunehmen:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 145–49. 23/1. 1909. [17/12. 1908.] Göttingen. Manchester.) FRANZ.

Gino Abati, *Über die Hydrophthalsäuren. Die Bromadditionsgeschwindigkeit der Tetrahydrophthalsäureanhydride*. VI. Mitteilung. (Forts. von Gaz. chim. ital. 38. I. 161; C. 1908. I. 1780.) Untersucht wurden die folgenden fünf Anhydride:



auf ihre Additionsgeschwindigkeit. Wie die folgende Tabelle zeigt, ergeben sich Beziehungen zwischen der Dauer dieser Additionsrk. und der Dissoziationskonstante der entsprechenden Säuren:

Tage:		Dissoziationskonstante K :	
Anhydrid	A_1	33–34	Säure A_1 0,0590 (OSTWALD) ¹⁾
„	A_2	25–26	„ A_2 0,0581 (ABATI) ²⁾
„	A_4 -trans	20–21	„ A_4 -trans { 0,0118 (OSTWALD)
„	A_2	14–15	„ A_2 0,0130 (ANNA DORN) ³⁾
„	A_4 -cis	2–3	„ A_4 -cis 0,0074 (OSTWALD)
			„ A_4 -cis 0,0062 (ANNA DORN)

¹⁾ BAEBER, LIEBIGS Ann. 269. 163. ²⁾ Gaz. chim. ital. 36. II. 834. ³⁾ Inaug.-Diss. Zürich 1905.

Demgemäß kann man (vgl. auch BAUER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 201; C. 1905. II. 1418) sagen, daß dem Einfluß der Äthylenbindung, die Elektroaffinität der SS. in der Reihenfolge Δ_4 -cis $\rightarrow \Delta_3$ $\rightarrow \Delta_4$ -trans- Δ_3 -cis $\rightarrow \Delta_1$ zu erhöhen, in gleichem Sinne ein Einfluß der Anhydridgruppierung entspricht, der sich darin äußert, die Fähigkeit der Äthylenbindung, Brom zu addieren, zu vermindern. Die Additionsfähigkeit ist verschieden je nach der Natur der zu addierenden Gruppen. Nach den Erfahrungen in der Tetrahydrophthalsäurereihe äußert sich die Natur der ungesättigten Kohlenstoffatome, die die Äthylengruppe bilden, derart, daß die Einflüsse, die die Additionsfähigkeit für ein negatives Element zu vermindern suchen, die Additionsfähigkeit für ein positives Element zu steigern vermögen, und umgekehrt.

Gemeinsam mit MAURO Solimene wurden die Versuche selbst in der Weise durchgeführt, daß als Lösungsmittel sorgfältig gereinigtes Chlf. diente, ferner $\frac{1}{100}$ -n. Br- u. $\frac{1}{100}$ -n. Mol.-Lsgg. der Hydrophthalsäureanhydride verwandt wurden; diese Lsgg. wurden zunächst jede für sich im Thermostaten bei 25° gehalten und dann je 100 ccm der Lsgg. miteinander in äußerlich geschwärzten Gefäßen gemischt. Zur Titration wurden je 10 ccm nach Zusatz von 1 ccm 5%ig. KJ mit $\frac{1}{300}$ -n. Hyposulfit und Stärkelsg. behandelt; die Berechnung der Addition geschah in der schon wiederholt von anderen Forschern angegebenen Weise nach der Gleichung: $k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$, in der x die umgewandelte Menge, a die ursprüngliche Menge der reagierenden Substanzen und t die Zeit in Minuten bedeutet. (Gaz. chim. ital. 38. II. 577—87. 24/12. [Juni.] 1908. Neapel. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Marcel Guerbet, *Über die l-Campholsäure*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 70; C. 1908. II. 710.) Man erhält die l-Campholsäure in einer Ausbeute von 75%, wenn man l-Borneol (l- α -Camphol) mit frisch geschmolzenem KOH im Rohr erhitzt. Farblose Krystalle, F. 106—107°, $[\alpha]_D^{15} = -49.1'$ (1 Mol. gel. in 1 l 95%ig. A.). Gleich in seinen chemischen Eigenschaften der d-Campholsäure; wird wie diese aus ihren alkal. Lsgg. durch CO₂ gefällt. Das Ammoniumsalz dissoziiert bereits beim Verdunsten der wss. Lsg. in der Kälte. Läßt sich nicht direkt esterifizieren, andererseits werden die aus dem Anhydrid oder Säurechlorid hergestellten Ester durch wss. oder alkoh. Kalilauge nicht verseift, vielmehr bedarf es hierzu des Erhitzens mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 150° oder des Überleitens von HCl oder HJ bei 100°. C₁₀H₁₇O₂Na·8H₂O, perlmutterglänzende, verwitternde, in W. ll. Blättchen. (C₁₀H₁₇O₂)₂Cu + C₂H₅·O·C₂H₅, große, grüne Prismen aus Ä. — *Äthylester*, C₁₂H₂₂O₂, aus l-Camphorylchlorid und absol. A., farblose, kräftig und pfefferartig riechende, ölige Fl., Kp. 745 228° (korr.).

l-Campholsäureanhydrid, (C₁₀H₁₇O)₂O, aus der S. und Essigsäureanhydrid, farblose, viereckige Tafeln aus Aceton, F. 57—58°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., unl. in W., wl. in k. A., leichter in h. A. verwandelt sich beim Kochen in absol. A. langsam in den Äthylester. Wird durch sd. wss. Kalilauge allmählich in campholisaures K überführt, rascher durch sd. alkoh. Kalilauge, in diesem Falle aber unter gleichzeitiger B. von etwas Äthylester. — *Campholsäurechlorid*, C₁₀H₁₇OCl, farblose Fl., Kp. 222°, wird durch Erhitzen mit einer Spur P₂O₅ in HCl, CO und i-Campholen zers. — *Amid*, farblose Nadeln aus 60%ig. A., F. 77—78°, wl. in W., ll. in A. u. Ä., wird durch Alkalien sehr schwer, durch SS. sehr leicht hydrolysiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 98—101. [11/1.*])
DÜSTERBEHN.

P. Schidrowitz und H. A. Goldsbrough, *Die Viscosität von Kautschuk und Kautschuklösungen und deren Beziehung zur Stärke, bezw. dem „Nerv“ des Kaut-*

schuks. I. Vorläufige Mitteilung. Zu den Viscositätsmessungen wurden 5 Proben Kautschuk von *Funtumia elastica*, 3 Proben *Plantagenkautschuk* (von *Hevea Brasiliensis*) und eine Probe „*Fine hard Para*“ (*Hevea B.* aus Brasilien) benutzt. Aus den Proben wurden 1—1,5%ige Lsgg. in reinem Bzl. hergestellt, diese Lsgg. auf einen Kautschukgehalt von 0,25, 0,5 und 1% verd. und die Viscosität dieser Lsgg. mit einem OSTWALDschen 2-Kugelvescosimeter bei 20° bestimmt. Von den Proben gaben die von kultivierter *Hevea* im Vergleich mit der brasilianischen *Hevea* und den *Funtumia*proben auffallend niedrige Zahlen. Stellt man die Resultate graphisch dar (Viscosität, bezogen auf Bzl. = 1, in der Koordinate; Konzentration in der Abszisse), so zeigt sich, daß oberhalb einer gewissen Viscosität, dem kritischen Punkt, die Kurven gerade Linien bilden. Die Viscosität ist demnach oberhalb dieses kritischen Punktes direkt proportional der Konzentration der Lsg. Die Viscosität zweier Kautschuksorten kann nicht durch die Best. der Viscosität ihrer Lsgg. bei bestimmter Konzentration ermittelt werden, läßt sich aber annähernd aus 2 Punkten oberhalb des kritischen berechnen. (*Journ. Chem. Soc. Ind.* 28. 3—6. 15/1. 1909. [7/11.* 1908.] London.)

ALEXANDER.

Philip Schidrowitz, *Die Struktur des Rohkautschuks.* HARDY (*Journ. of Physiol.* 24. 169) hat angegeben, daß mit dem Gefriermikrotom hergestellte Schnitte von „gewöhnlichem, schwarzem Kautschuk“ u. Mk. die vielen organischen Gelen gemeinsame Struktur eines offenen Netzes oder feinen, offenen Schwammes zeigen. Es ist zweifelhaft, ob HARDY seine Verss. mit dem unter dem Namen „*black india-rubber*“ im Handel befindlichen vulkanisierten Kautschuk oder mit irgend einem schwarzen Rohkautschuk ausgeführt hat. Von anderen Autoren ist angenommen worden, daß der Rohkautschuk eine strukturlose M. bildet, u. daß die Kügelchen, die im Latex beobachtet werden können, bei der Koagulation oder doch beim Trocknen des koagulierten Kautschuks verschwinden. Nach Verss., die Vf. mit zwei von *Hevea Brasiliensis* und *Funtumia elastica* stammenden Proben ausgeführt hat, lassen sich in dünnen, verschiedenartig hergestellten, durchscheinenden Häutchen von Rohkautschuk bei 900-facher Vergrößerung sehr zahlreiche Kügelchen erkennen, die in Aussehen und Größe den im Latex vorhandenen Kügelchen ähnlich sind. Stellt man aus solchem trockenen Kautschuk 1—5%ige Lsgg. in Bzl. her u. prüft diese im reflektierten Licht mit Hilfe einer LEITZschen Dunkelgrundbeleuchtung und parabolischem Kondensator, also nach dem Prinzip der ultramkr. Methode, so sieht man, daß auch solche Lsgg. Kügelchen von der Art der im Latex vorhandenen enthalten. Läßt man einen Tropfen einer solchen Bzl.-Lsg. auf dem Objektträger eintrocknen, so hat das entstandene Häutchen dasselbe Aussehen, wie ein Tropfen von verd. Latex nach dem Eintrocknen oder nach der durch geeignete Mittel bewirkten Koagulation, nur ist die netzförmige Struktur nicht oder nicht deutlich erkennbar. Die Kügelchen dagegen sind in jedem Falle in großer Zahl sichtbar. Läßt man einen Tropfen von verd. (*Funtumia*) Latex durch Erhitzen zwischen zwei Deckgläsern koagulieren, so sieht man ein Netzwerk aus strukturloser Substanz, in das Ketten von Kügelchen oder einzelne Kügelchen in großer Zahl eingebettet sind. In sehr durchscheinenden Häutchen sind die Kügelchen weniger deutlich erkennbar, als in den mehr opaken. Berührt man ein solches durchscheinendes Häutchen mit einem Glasstab, so wird die berührte Stelle opak, und die Kügelchen werden deutlicher sichtbar. Das gleiche tritt ein, wenn man ein durchscheinendes Häutchen mit verd. S_2Cl_2 -Lsg. behandelt. Das klare Häutchen ist wahrscheinlich eine feste Lsg. der Kügelchen, während das opake Häutchen ein nicht zurückführbares Gel darstellt. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 28. 6. 15/1. 1909. [7/12.* 1908.]

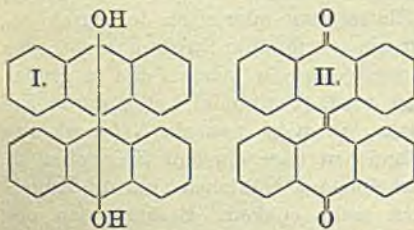
ALEXANDER.

P. Carré, *Über die alkalische Reduktion des o-Nitrodiphenylmethans*. Die Reduktion des o-Nitrodiphenylmethans durch Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lsg. liefert nur 15–20% o-Hydrazol, in der Hauptsache aber o-Aminodiphenylmethan. Das nach den Angaben von GERGY u. KÖNIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2402) dargestellte und durch Rektifikation im Vakuum gereinigte o-Nitrodiphenylmethan bildet eine schwach gelbliche, wenig riechende Fl. vom Kp., 183–184°. Man löst 50 g des o-Nitrodiphenylmethans in 1000 ccm 95%ig. A., gibt 50 g Natronlauge hinzu, trägt in die sd. Fl. 90–100 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein, filtriert, sammelt das sich beim Erkalten abscheidende o-Hydrazodiphenylmethan u. isoliert aus der Mutterlauge das o-Aminodiphenylmethan. — o-Hydrazodiphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, weiße Blättchen, F. 148–149°, fast unl. in k. A., wl. in h. A. und den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Pyridin. Das aus diesem Hydrazoderivat durch Oxydation mittels HgO entstehende o-Azodiphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, existiert in 2 Modifikationen; die α -Modifikation krystallisiert aus Eg. in roten Nadeln, die bei 116–117° schm. u. dabei in die β -Modifikation, Blättchen vom F. 124–125°, übergehen. Durch Krystallisation der β -Modifikation aus Eg. wird die α -Modifikation regeneriert, durch Krystallisation der α - oder β -Modifikation aus A. ein Gemisch der beiden Modifikationen erhalten. Das o-Azodiphenylmethan ist in A. leichter l., als die Hydrazoverb., swl. in Bzl. u. Ä.

Dibenzyl-2-2-diamino-4-4-diphenyl, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NH_2) \cdot C_6H_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, durch Umlagerung der Hydrazoverb. mittels verd. Säuren, weiße Nadeln aus A., F. 136°, zl. in A. und Aceton. $C_{26}H_{24}N_2 \cdot H_2SO_4$, weiße Nadeln aus 5%ig. H_2SO_4 , F. 255° unter Zers., unl. in k. W., l. zu 0,01% in sd. 5%ig. H_2SO_4 , wird durch k. W. langsam, durch sd. W. rasch zers. $C_{26}H_{24}N_2 \cdot 2HCl + H_2O$, weiße Nadeln aus 5%ig. HCl, F. 214° unter Zers., fast unl. in k. W., wl. in sd., salzsäurehaltigem W., zl. in salzsäurehaltigem A., wird durch W. zers. — o-Aminodiphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, schwach gelbliche Prismen aus Ä., F. 52°, ll. in A. und Ä., Kp., 190–191°, Kp., 172–173°. $C_{12}H_{13}N \cdot HCl$, weiße Nadeln aus 2–3%ig. HCl, F. 137° unter Zers., wird durch sd. W. zers. Phenyl-1-o-diphenylmethan-2-thioharnstoff, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, weißes Krystallpulver, F. 133°, ll. in A., wl. in Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 101–3. [11/1.*]) DÜSTERBEHN.

Hans Meyer, *Über neue Reduktionsprodukte des Anthrachinons*. Die von KINZLBERGER & Co. bewerkstelligte Reduktion des Anthrachinons mit Zinkstaub u. Lauge bei höherer Temp. unter Druck führt glatt zur Enolform des Dianthranols (I.). Die Verb. existiert anscheinend in 2 Formen, deren eine dunkelbraune, glänzende Krystalle bildet, während die andere schwach gelb ist; F. ca. 230°; ll. in k., wss. Alkalien mit rotgelber Farbe; die Lsg. wird durch den Luftsauerstoff getrübt, durch SS, auch CO_2 , wieder gefällt. Die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit verschiedenen Oxydationsmitteln, am besten HNO_3 , bordeauxrot. — Diacetylverb., gelbliche Nadeln, F. 273°; liefert mit HJ und P Anthracendihydrür, mit CrO_3 in Eg. Anthrachinon. — Der Dimethyläther entsteht aus der alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat, F. 245°; gibt ebenfalls durch Reduktion Dihydroanthracen, durch Oxydation Anthrachinon.

Mit schwächer wirkenden Oxydationsmitteln, wie $FeCl_3$ in Eg., alkal. $KMnO_4$ oder J-KJ-Lsg., reagiert Dianthranol unter B. eines Zweikernchinons des Anthracens,

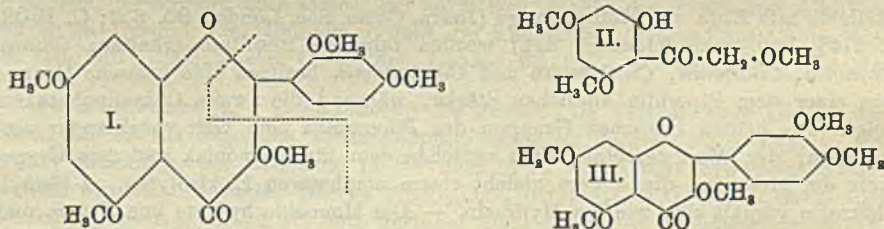


des *Bianthrone* (II). Dieses ist sehr stabil, citronengelb, am besten aus Acetophenon oder Tetrachloräthan-Lsg. zu reinigen; gibt in der Hitze grüne Lsgg. und wird auch durch Druck vorübergehend grün. Mit konz. H_2SO_4 zeigt es schon ohne HNO_3 die obige Farbenrk. Durch Oxydation entsteht Anthrachinon, durch Reduktion Dianthranol. — Für die bisher als Dianthranol bezeichnete Verb. schlägt Vf. den Namen *Dianthron* vor. Dianthranol geht durch andauerndes Erhitzen mit HCl-haltigem A. in Dianthron über, letzteres liefert umgekehrt mit alkoh. KOH Dianthranol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 143—45. 23/1. 1909. [17/12. 1908.] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.)
HÖHN.

E. Léger, *Über das Aloesol, ein komplexes Phenol, dargestellt aus gewissen Aloearten.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1163—70. 20/12. 1908. — C. 1908. II. 2013.)
DÜSTERBEHN.

E. Lippmann, *Mein Anteil an der Synthese des Indigos aus Phenylglycin.* Der Vf. weist nach, daß er diese Synthese gleichzeitig mit HEUMANN und vollkommen unabhängig von ihm durchgeführt hat. (Chem.-Ztg. 33. 52. 14/1. [6/1.] Wien.)
BLOCH.

J. Herzig und Br. Hofmann, *Über vollkommen methylierte Flavonolderivate.* Während sich tetraalkyliertes Fisetin glatt mit alkoh. KOH bei Wasserbadtemp. spalten läßt (vgl. Monatshefte f. Chemie 14. 39; C. 93. I. 653), mußte diese Zers. bei allen bisher untersuchten Alkyläthern der Flavonole im Rohr vorgenommen werden, so daß nur das eine Spaltungstück (in der Regel Dialkylprotocatechusäure) nachgewiesen werden konnte, während der andere Teil nicht rein isoliert werden konnte. Anscheinend war diese leichte Zersetzlichkeit dadurch bedingt, daß die zum Carbonyl o-ständige OH-Gruppe nicht methyliert war. Vollkommen methylierte Flavonolderivate spalten sich glatt mit alkoh. Kali und lassen sich auf diese Weise sicher und eindeutig charakterisieren. — *Pentamethylomorin*, $C_{15}H_{20}O_5(OCH_3)_5$ (I.), entsteht aus *Morin* mit Diazomethan nur in geringer Menge, in guter Ausbeute dagegen mit einem großen Überschuß von NaOH (16 Mol. in Partien zu je 4 Mol.) u. Dimethylsulfat; weiße Nadeln (aus A.), F. 154—157°. Die farblose, alkoh. Lsg. färbt sich mit KOH gelb. Gelb l. in H_2SO_4 und HCl; die HCl-Lsg. scheidet beim Stehen einen gelben Nd. ab, der im Vakuum HCl abgibt und sich mit W. sofort unter Rückbildung von Pentamethylomorin zers. Mit $SnCl_4$ entsteht ein intensiv gelber Nd.



Bei längerem Erwärmen mit alkoh. Kali auf dem Wasserbad zers. sich Pentamethylomorin unter Aufnahme von $2H_2O$ in *Trimethylo-o-oxyfisetol* und *Dimethylo-β-resorcylsäure*; ersteres scheidet sich nach dem Abdestillieren des A. aus der wss.-alkal. Lsg. mit CO_2 ab, während die Äthersäure in Lsg. bleibt u. mittels Mineralsäuren isoliert werden kann. — *Trimethylo-o-oxyfisetol* (*Methoxymethyl-2,4-dimethoxy-6-oxyphenylketon*), $C_8H_8O_4(OCH_3)_3$ (II), derbe, weiße Krystalle (aus A.), F. 102—104°.

Gibt die Spanreaktion des Phloroglucins. — *Oxim*, $C_6H_5O_2N(OCH_3)_3$, weiße Nadeln (aus verd. CH_3OH), F. 147—149°. — *Methyläther* (*Methoxymethyl-2,4,6-trimethoxyphenylketon*), $C_9H_9O(OCH_3)_4$, entsteht mit Alkali und Dimethylsulfat; weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 49—52°; unl. in Alkali. — *Quercitrin* liefert mit einem großen Überschuß von Alkali u. Dimethylsulfat (12 oder 16 Mol.) direkt nur wenig Pentamethylderivat, da dieses sowohl mit SS., als auch mit Basen lösliche, gelbe, additionelle Oxoniumverb. eingeht; nach einiger Zeit scheidet es sich aber in mäßiger Ausbeute aus. — *Pentamethylquercitrin*, $C_{18}H_{15}O_2(OCH_3)_5$ (III.); weiße Nadeln (aus A.), F. 148—150°. Mit alkoh. KOH auf dem Wasserbad entsteht glatt *Trimethyl-o-oxyfisetol* und *Dimethylprotocatechusäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 155—59. 23/1. 1909. [19/12. 1908.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

E. Baud, *Über die wässerigen Pyridinlösungen*. (Vgl. GOUY, Ann. Chim. et Phys. [8] 9. 75; C. 1906. II. 1547.) Vf. hat die E.E., Volumkontraktionen, das Brechungsvermögen, die Lösungs- und Bildungswärmen der wss. Pyridinlsgg. bestimmt. Es ergab sich, daß die wss. Pyridinlsgg. mindestens 2 Hydrate, eines mit 2, das andere mit etwa 6 Mol. Wasser auf 1 Mol. Pyridin, bilden. Diese Hydrate sind bei gewöhnlicher Temp. in ihren Lsgg. dissociiert, wie aus der abgerundeten Form der thermischen Kurven und aus der beträchtlichen Veränderung der Lösungswärme des reinen Pyridins im umgekehrten Verhältnis zur Temperatur hervorgeht. Das wasserreichste Hydrat ist das unbeständigste und am weitgehendsten dissociiert, weshalb es auch die meisten Bestat. nur wenig beeinflusst. Es besteht eine auffällige Übereinstimmung zwischen der Kurve der Volumkontraktionen und derjenigen der Bildungswärmen, bezogen auf 100 ccm Gemisch. Nun messen aber die Bildungswärmen die in einem konstanten Volumen enthaltene Hydratmenge. Die Kontraktion scheint daher mit der Verb. der beiden Fl. in engem Zusammenhang zu stehen. — Die Best. der E.E. ergab ferner ein eutektisches Gemisch von der Zus. $C_5H_5N \cdot 0,9H_2O$. — Die Lösungswärme des reinen Pyridins in ca. 200 Mol. W. vermindert sich entsprechend der Gleichung $Q = 2,800 \text{ Cal.} - 0,044 \times (t - 12,5^\circ)$ mit steigender Temp. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 96—98. [11/1*]) DÜSTERBEHN.

Victor Herbert Veley, *Die Affinität einiger Alkaloide zu Chlorwasserstoff*. Die Arbeit beschäftigt sich mit den Affinitäten der Stickstoffatome oder Aminogruppen solcher Alkaloide, welche bei einem Gehalt an mehr als 1 N nur mit 1 HCl beständige Salze bilden, und deren Dichlorhydrate nur unter besonderen Bedingungen oder gar nicht in fester Form zu erhalten sind. Nach der colorimetrischen Methode mit Hilfe von Methylorange (Journ. Chem. Soc. London 93. 652; C. 1908. I. 2148) (vgl. auch folgendes Ref.) wurden folgende Resultate erhalten: *Chinin*, *Chinidin*, *Cinchonin*, *Cinchonidin* und *Cinchonamin* besitzen eine basische Gruppe von einer dem Piperidin ähnlichen Stärke, während die zweite Chinolincharakter zeigt. Die beiden basischen Gruppen des *Pilocarpins* sind weit voneinander verschieden; der Wert der einen liegt zwischen dem für Ammoniak und dem Grenzwert der Methode, die andere gleicht einem amphoterem Elektrolyten. *4-Methylglyoxalin* verhält sich wie ein Hydrazin. — Die Monochlorhydrate von *Bruцин* und *Strychnin* zeigen keine Hydrolyse; doch ist Bruцин stärker basisch als Strychnin, da nur letzteres durch NH_3 aus seinen Salzen frei gemacht wird; in beiden Alkaloiden entspricht die zweite basische Gruppe ungefähr den Betainen; für diese Gruppe ist aber Bruцин nur etwa halb so stark wie Strychnin. Unter der Voraussetzung, daß dem Chlorhydrat des *Gelsemins* die Formel $C_{49}H_{83}O_{11}N_5 \cdot 2HCl$ zukommt, konnte an Lsgg. dieses Dichlorhydrats keine Hydrolyse nachgewiesen werden, doch sind die weiteren 3 N zu keiner Salzbildung befähigt. (Proceedings

Chem. Soc. 24. 234—35. 28/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2114—22. Dez. 1908.) FRANZ.

Victor Herbert Veley, *Bestimmung der Affinitätskonstanten von Basen mit Hilfe von Methylorange*. Die Anwendung des früher (Journ. Chem. Soc. London 93. 652; C. 1908. I. 2148) beschriebenen Verf. auf zahlreiche cyclische Basen liefert Resultate, die mit denen nach anderen Methoden (Katalyse des Methylacetats, Rohrzuckerinversion, Leitfähigkeit) ermittelten übereinstimmen. Die für mehrere *Affinitätskonstanten* experimentell bestimmte Abhängigkeit von der Temp. kann durch die ESSONsche Gleichung $k_T k_{/T} = (T_1/T)^m$ ausgedrückt werden, so daß die elektrolytische Dissoziation in bezug auf die Temp. von anderen Rkk. nicht zu unterscheiden und daher als chemischer Vorgang anzusehen ist. Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich ferner zeigen, daß auch die Neutralisations- und Dissoziationswärmen Exponentialfunktionen der absoluten Temp. sind. In einem Anhang wird darauf hingewiesen, daß LUNDÉN (Meddel. K. Vetensk. Nobelinst. 1. Nr. 12 [1907]) in einer Unters. über den Einfl. der Temp. über die innere und freie Energie der elektrolytischen Dissoziationen von SS. u. schwachen Basen zu einer ähnlichen Formulierung gelangt ist.

Aus den *Hydrolysenkonstanten* der Chlorhydrate von: *Anilin, Monomethylanilin, Dimethylanilin, Monoäthylanilin, Diäthylanilin, o-Chloranilin, m-Chloranilin, p-Chloranilin, m-Bromanilin, p-Bromanilin, Benzylamin, o-Toluidin, m-Toluidin, p-Toluidin, Dimethyl-o-toluidin, Dimethyl-p-toluidin, m-4-Xylidin, p-Xylidin, ψ -Cumidin, Phenylhydrazin, o-Aminophenol, p-Aminophenol, o-Anisidin, p-Anisidin, o-Phenetidin, p-Phenetidin, Methyläthylädimethylaminomethylcarbinolbenzoat, $C_6H_5CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, Dimethylädimethylaminomethylcarbinolbenzoat, Methylisoamylädimethylaminomethylcarbinolbenzoat, Phenylmethylädimethylaminomethylcarbinolbenzoat, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, Diaminophenol, Phenylentetramethyldiamin, 2,4-Tolylendiamin, 2,5-Tolylendiamin, 3,4-Tolylendiamin, Benzidin, α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, Pyridin, Piperidin, Coniin, α -Picolin, Chinolin, Tetrahydrochinolin, 2-Oxychinolin, 2-Methylchinolin, Isochinolin lassen sich folgende Regelmäßigkeiten ableiten: Die Ordnung der Affinitätskonstanten von isomeren Benzolderivaten ist stets $p > m > o$; die Ersetzung von H durch Br hat einen geringeren Einfluß als eine solche durch Cl; die Ersetzung von H durch HO-, CH_2O -, C_2H_5O - in p-Stellung erhöht die Konstante, hat aber in o-Stellung nur geringen Einfluß; die Einführung von KW-stoffresten erhöht vielfach die basische Konstante, doch sind auch Ausnahmen gefunden worden; eine NH_2 -Gruppe, die an C tritt, vermindert, eine solche, die an N tritt, erhöht die Konstante; Addition von H an Pyridin oder Chinolin erhöht die Konstante. (Proceedings Chem. Soc. 24. 238. 28/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2122—44. Dez. 1908.) FRANZ.*

John A. Schaeffer, *Doppelfluoride des Titans*. Im Verlauf einer Unters. des Titans hat Vf. die folgenden *Alkaloiddoppeltitanfluoride* dargestellt, u. zwar in der Weise, daß Lsgg. der Alkaloide in HF oder in A. mit Titanfluorwasserstofflsgg. versetzt wurden. *Chinintitanfluorid*, $(C_{20}H_{24}O_2N_2) \cdot (H_2TiF_6)_2 \cdot H_2O$, weiße, samtartige Krystalle (aus A.), ll. in W. mit geringer Opalescenz. — *Strychnintitanfluorid*, $(C_{21}H_{23}O_2N_2) \cdot H_2TiF_6 \cdot 3H_2O$, kleine, glänzende Nadeln (aus W.), sl. in h. W. — *Chinidintitanfluorid*, $(C_{20}H_{24}O_2N_2) \cdot H_2TiF_6 \cdot 4H_2O$, große, rhombische Krystalle, die an der Luft verwittern, ll. in W. — *Brucintitanfluorid*, $[(C_{23}H_{26}O_2N_2)_2 \cdot H_2TiF_6] \cdot 13H_2O$, cremefarbige Krystalle (aus W.). — *Cinchonidintitanfluorid*, $(C_{19}H_{22}ON_2) \cdot H_2TiF_6 \cdot 2H_2O$, weiße Nadeln (aus 95%ig. A.), ll. in W. und h. A., wl. in k. A. — *Narkotintitanfluorid*, $(C_{23}H_{26}O_2N_2) \cdot H_2TiF_6 \cdot 3H_2O$, farblose Krystalle, ll. in A., l. in W., HF. — *Cinchonintitanfluorid*, $(C_{19}H_{22}ON_2) \cdot H_2TiF_6$, weiße Krystallmasse, sl. in

W., unl. in absol. A. — *Narceintitanfluorid*, $(C_{23}H_{17}O_8N)_2 \cdot H_2TiF_6 \cdot 5H_2O$, farblose Nadeln (aus W.). — *Morphintitanfluorid*, $[(C_{17}H_{15}O_8N)_2 \cdot H_2TiF_6]_3 \cdot 5H_2O$, gut entwickelte, gelblichweiße Nadelchen, ll. in W. mit gelber Farbe. — *Kodeintitanfluorid*, $[(C_{18}H_{21}O_8N)_2 \cdot H_2TiF_6]_4 \cdot 3H_2O$, weiße Nadeln, ll. in A. und h. HF, swl. in k. HF, W. — *Papaverintitanfluorid*, $[(C_{20}H_{21}O_4N)_2 \cdot H_2TiF_6]_4 \cdot 3H_2O$, kleine, gelbe Prismen (aus A.), sll. in W. u. A. — *Apomorphintitanfluorid*, $(C_{17}H_{17}O_8N)_2 \cdot H_2TiF_6 \cdot 4H_2O$, tiefrote Krystalle (aus A.). — *Anilintitanfluorid*, $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot H_2TiF_6 \cdot H_2O$, rosafarbige Nadeln, ll. in W. und A. — Piperin und Santonin scheinen keine Doppelfluoride zu geben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1862—65. Dezbr. 1908. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) ALEXANDER.

K. Schwantke, *Die Krystallformen und die gegenseitigen krystallographischen Beziehungen der Ephedrin-, Damascenin- und Aconitingruppe. Pseudoephedrin, natürliche Base.* Rhombisch, 0,84492:1:1,8598. Ausgezeichnete basische Spaltbarkeit. Außerordentlich biegsam. — *Umgelagertes Pseudoephedrin.* Rhombisch, 0,84142:1:1,8563. Nach der Basis tafelförmig. Vollkommen identisch mit der natürlichen Base. — *Ephedrinhydrojodid*, $C_{10}H_{15}NO \cdot HJ$. F. 155—156°. Rhombisch, hemiedrisch, 0,73703:1:0,28643. — *Pseudoephedrinhydrojodid*, $C_{10}H_{15}NO \cdot HJ$. F. 172°. Rhombische (holoedrische) Tafeln, 0,60282:1:1,3722. — *Methylephedrinmethyljodid*, $C_9H_{10}(OH)N(CH_3)_2$. F. 199°. Rhombisch, hemiedrisch, 0,97926:1:0,76088, Sphenoid. — *Methylpseudoephedrinmethyljodid*, $C_9H_{10}(OH)N(CH_3)_2$. F. 205°. Rhombisch, holodrisch (bipyramidal), 0,64227:1:1,2088. Die Messungen sind nicht sicher.

Damasceninhydrochlorid, $C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl + H_2O$. F. 193—197°. Triklin (pinakoidal), 0,66527:1:0,45318, $\alpha = 89^\circ 51' 18''$, $\beta = 103^\circ 30' 52''$, $\gamma = 89^\circ 11' 54''$. Nadeln, nach {011} vollkommen, nach {011} weniger gut spaltbar. — *Damasceninhydrobromid*, $C_9H_{11}NO_3 \cdot HBr + 2H_2O$. F. 104—106°. Monoklin (prismatisch), meist schlecht tafelig ausgebildet, 2,7575:1:2,4825, $\beta = 100^\circ 6'$. — *Damasceninhydrojodid*, $C_9H_{11}NO_3 \cdot HJ + 2H_2O$. Dem Bromid isomorph. F. 112—115°. Monoklin (prismatisch), 2,7519:1:2,4372, $\beta = 99^\circ 27'$. Deutliche Spaltbarkeit nach dem Vertikalprisma. — *Das umgelagerte Damascenin*, $C_9H_{11}NO_3 + 3H_2O$. F. 143—144°. Monokline (prismatische) sechseckige Tafeln, 0,8464:1:1,2857, $\beta = 91^\circ 40'$. Das Krystallwasser wird sehr leicht abgegeben. — *Hydrochlorid des umgelagerten Damascenins*, $C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl + H_2O$. F. 209—211°. Triklone (pinakoidale) Tafeln oder Nadeln, 0,66860:1:0,45532, $\alpha = 89^\circ 32' 43''$, $\beta = 103^\circ 36'$, $\gamma = 89^\circ 51' 56''$. Vollkommene Spaltbarkeit nach {011} u. {011}. — *Hydrobromid des umgelagerten Damascenins*, $C_9H_{11}NO_3 \cdot HBr + H_2O$. F. 204—206°. Triklone (pinakoidale) Tafeln bis Nadeln, 0,66867:1:0,45670, $\alpha = 91^\circ 30' 7''$, $\beta = 102^\circ 31' 30''$, $\gamma = 89^\circ 40' 41''$. Spaltbarkeit nach {011} und {011}. — *Hydrojodid des umgelagerten Damascenins*, $C_9H_{11}NO_3 \cdot HJ + H_2O$. F. 179°. Triklone (pinakoidale) Nadeln, 0,75742:1:0,69457, $\alpha = 108^\circ 25' 7''$, $\beta = 105^\circ 17' 20''$, $\gamma = 98^\circ 30' 48''$. Gute basische Spaltbarkeit.

Aconitin. Rhombisch (bipyramidal), 0,54492:1:0,38917. — *Aconitinhydrobromid*, $C_8H_7NO_{11} \cdot HBr + 2,5H_2O$ oder $C_8H_4NO_{11} \cdot HBr + 2,5H_2O$. F. 206—207°. Rhombische (bipyramidale), dünne Tafeln nach der Basis, 0,86455:1:1,3095. — *Aconitinhydrochlorid*, $C_8H_7NO_{11} \cdot HCl + 2,5H_2O$ oder $C_8H_4NO_{11} \cdot HCl + 2,5H_2O$. F. 152—153°. Rhombische (bipyramidale) Tafeln nach der Basis, isomorph dem vorigen, 0,87488:1:1,3040. — *Methylpikraconitin*, $C_{32}H_{47}NO_{10}$ oder $C_{32}H_{45}NO_{10}$. F. 210—211°. Rhombische (bipyramidale) Tafeln, 0,99572:1:1,31416. — *Äthylpikraconitin*, $C_{34}H_{49}NO_{10}$ oder $C_{34}H_{47}NO_{10}$. F. 188°. Rhombische (bipyramidale) Säulen nach den Domen, 0,97952:1:1,2700. — *Aconitinhydrochlorid*, $C_23H_{11}NO_9 \cdot HCl + 2H_2O$. F. 176,5°. Monokline, hemimorphe, dicke Tafeln, 0,63461:1:1,0374, $\beta = 90^\circ$. Holoedrische Krystalle werden als Ergänzungszwillinge gedeutet. Der Habitus

und das optische Verhalten entspricht dem rhombischen System, gegen dasselbe spricht aber das Auftreten der Pyramidenflächen. — Aus dem erfolgten Nachweis der kristallographischen Identität des englischen und deutschen Aconitins ergibt sich endgültig die vollkommene Identität beider Substanzen, die chemisch nicht einwandfrei zu erweisen war. Die kristallographische Unters. chemisch dargestellter Körper ist also für deren vollständige Kenntnis notwendig. (Ztschr. f. Kristallogr. 46. 73—115. 26/1. Berlin.)
ETZOLD.

Fritz Pregl, *Notiz über die Monaminosäuren des Paramucins*. Die Hydrolyse von 43 g *Paramucin* mittels HCl lieferte folgende Prod.: Glykosamin, Diaminosauren in Spuren, Leucin, Alanin, Prolin, Phenylalanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin, Tryptophan. Das Präparat enthielt bleischwärenden Schwefel. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 229—32. 23/12. [30/11.] 1908. Graz. Inst. f. angew. mediz. Chemie d. Univ.)
RONA.

M. Siegfried und O. Pils, *Zur Kenntnis der allmählichen Hydrolyse des Glutins*. Vff. legten sich die Frage vor, ob, wenn bei weiterer Hydrolyse das Glykokoll aus dem Glutokyrin abgespalten wird, dann ein Zerfall in letzte Spaltprodd. überhaupt stattfindet, oder ob, wie bei den Kyrinen aus Casein, Fibrin, Hämoglobin, das Arginin, Lysin und die Glutaminsäure in Verb. erhalten bleiben. Zur *Darst. des Glutokyrin- β -sulfates* wurden 500 g Ledergelatine mit 5 l. von 1 Teil W. und 2 Teilen 25%iger HCl 4 Wochen bei 38° digeriert, die Reaktionsfl. zunächst mit 10%iger, dann mit 50%iger Phosphorwolframsäure kalt ausgefällt, das abgesaugte Phosphorwolframat mit 5%iger H_2SO_4 Chlorfrei gewaschen. Der Nd. wurde in W. unter NH_3 -Zusatz bei 30—40° gel., mit $Ba(OH)_2$ zersetzt, das Filtrat mit etwas Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbad zum Sirup eingedampft, dieser in wenig 10%iger H_2SO_4 gel., die Lsg. mit 50%iger H_2SO_4 bis zur Congork, dann mit dem gleichen Volumen der so erhaltenen Lsg. 10%iger H_2SO_4 vermischt, nach Zusatz des gleichen Volumens 99%igen A. in 99%igem A. tropfenweise verrührt (auf je 40—45 ccm der mit A. verd. Sulfatlsg. 1 l. A.) Das ausgeschiedene Sulfat mit 99%igem A. SO_4 frei, dann mit Ä. gewaschen, im Vakuum getrocknet, dann 15 mal durch Lösen in W., bzw. 5%ig. H_2SO_4 und Fälln in A. umgefällt. Über zwei weitere etwas abweichende Darstellungen, cf. Original. Die Analysen beweisen, daß bei den drei verschiedenen Darst. und häufigem Umfällen des Sulfates Prodd. konstanter Zus. erhalten werden. Zus. im Mittel in % C 32,2, H 6,1, N 16,8, S. 9,9. — Auch das aus dem umkristallisierten Phosphorwolframat erhaltene Sulfat besitzt die gleiche Zus. wie das Ausgangsmaterial. — Das *Glutokyrin- β -sulfat* ist optisch inaktiv oder ganz schwach linksdrehend. Gibt schwache Biurettrk. Kaliumquecksilberjodid gibt schwache Opalescenz. Mercurisulfat in 5%iger H_2SO_4 , Sublimat, Metaphosphorsäure fällen nicht. — Die Sulfate verschiedener Darst. und Umfällungen lieferten übereinstimmend etwa 86% durch Phosphorwolframsäure fällbaren N bei der vollständigen Hydrolyse. Zur Unters. der *Spaltungsprodd.* des Glutokyrin- β -sulfates wurden 10 g Sulfat mit der Mischung von 100 ccm W. und 50 g konz. H_2SO_4 12 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, die Lsg. nach Verdünnen mit 200 ccm W. mit 20 ccm 10%iger und 150 ccm 50%iger Phosphorwolframsäure ausgefällt. Als Spaltungsprodd. wurden nachgewiesen Arginin, Lysin, Glutaminsäure. Glykokoll war bei der Spaltung des Glutokyrin- β -sulfates in nachweisbaren Mengen nicht entstanden. Der Quotient $\frac{CO_2}{N}$ bei der Carbaminrk. ist 1:2,9, etwa halb so groß, wie der der Spaltungsprod. Über die Bedeutung dieses Befundes, cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 215—228. 23/12. [27/11.] 1908. Leipzig, Chem. Abt. des physiolog. Inst. d. Univ.)
RONA.

Adolf Oswald, *Neue Beiträge zur Kenntnis der Bindung des Jods im Jodthyreoglobulin nebst einigen Bemerkungen über das Jodothyrin*. Die Zerlegung des in der Schilddrüse vorkommenden Jodthyreoglobulins wurde mittels Trypsin bewirkt, nachdem eine Aufspaltung mit konz. SS. und Alkalien, sowie mit Pepsinsalzsäure keine Erfolge gehabt hatte. Das Jodthyreoglobulin (49,8 g mit einem J-Gehalt von 0,209 g) wurde in frischem Zustand in 3 l 0,8%ig. Sodalslg. unter Zugabe von frischem Pankreasgewebe und Toluol 3 Wochen bei 37° stehen gelassen. Nach dieser Zeit waren beinahe $\frac{3}{4}$ des Jods durch die Wrkg. des Trypsins als Jodid in Freiheit gesetzt. Nur 0,058 g waren organisch gebunden an einen Körper, der mit dem BAUMANNschen Jodothyrin die Ähnlichkeit hat, daß er in Alkalien l., in SS. unl., in 96%ig. A. teilweise l. ist. Die jodhaltige Substanz fällt mit Phosphorwolframsäure und AgNO₃. Glyoxalrk. positiv, MILLONs Rk. negativ. Beim Schmelzen ist Geruch nach Skatol wahrnehmbar. — Bei der Zers. des Jodthyreoglobulins mit Ba(OH)₂ bleibt auch nur ein ganz geringer Teil des J in organischer Bindung in Gestalt eines noch nicht definierten, in S. l. Körpers, der durch Phosphorwolframsäure fällbar ist und den Indolkern enthält. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 115—30. 17/12. 1908. Zürich. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

Physiologische Chemie.

M. Mücke, *Der Baumwollenbaum, Kapok (Eriodendron anfractuosum D. C.)*. Eine monographische Darst. der botanischen Merkmale und der Kultur des Kapokbaumes, der Ernte u. der Reinigung des Kapoks u. der mikroskopischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kapokwolle u. des Kapoköles. (Der Pflanze 4. 289—300. 14/11. 1908.) MACH.

L. Ehrmann, *Kalkreiche und kalkarme Pflanzen*. Vf. weist darauf hin, daß man aus dem *Kalkbedürfnis* von auf Zuckerrohrfeldern freiwillig wachsenden Pflanzen einen Rückschluß auf den Kalkgehalt des Bodens ziehen kann, und gibt eine von RUSSEL veröffentlichte Zusammenstellung über den Kalkbedarf einer Anzahl der in Betracht kommenden Pflanzen wieder, welche Tabelle in der zweiten Mitteilung noch durch Angaben von DE VILMOBIN vervollständigt wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 248. Okt. 327—28. Nov. 1908.) MEISENHEIML.R.

W. Ruhland, *Die Bedeutung der Kolloidalnatur wässriger Farbstofflösungen für ihr Eindringen in lebende Zellen*. Der Vf. weist nach, daß die basischen, wie die Sulfosäurefarbstoffe in wss. Lsg. alle Abstufungen der Kolloidität zeigen. Die basischen Farbstoffe zeigen nach den bisherigen Verss. einen mehr kristalloiden, die sulfosauren Farbstoffe mehr einen kolloiden Charakter. Daß der Grad der Kolloidität entscheidend oder mitbestimmend für die Aufnahme der Farbstoffe in lebende Zellen ist, ließ sich nicht unzweifelhaft feststellen. Da die Diomose auch durch die Größe der gelösten Moleküle mit entschieden wird, darf angenommen werden, daß diese oder die Größe der *Ultramikronen* bei den Farbstoffen im allgemeinen oder durchweg unter einer gewissen kritischen Grenze bleibt. Alle hochkolloidalen Farbstoffe durchdringen leicht die Dialysemembran, wie sie in genügender Konzentration u. bei entsprechender Temp. einwirken. Bei den basischen und den Sulfosäurefarbstoffen ist keine klare Beziehung zur Kolloidität ersichtlich, da manche kolloidale Farbstoffe mit besonderer Leichtigkeit von den Zellen aufgenommen werden, während echt gelöste Farbstoffe dazu nicht befähigt sind. Die gegen die OVERTONSche Hypothese von der Lipoidnatur der Plasmahaut in einer früheren Arbeit (Jahrb. f. wiss. Bot. 46. 1—54.) auf Grund von diosmotischen

Verss. mit Farbstoffen vorgebrachten Tatsachen, werden durch den früher allgemein unberücksichtigt gebliebenen Faktor der Kolloidalnatur vieler Farbstoffe nicht in Frage gestellt.

Bezüglich der Verss. von HÖBER und KEMPNER (Biochem. Ztschr. 11. 105—20; C. 1908. II. 530) und HÖBER u. CHASSIN (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 76—80; C. 1908. II. 1882) äußert sich Vf., daß kein zwingender Grund vorliegt, von einer sicheren Gesetzmäßigkeit zu sprechen, da sich den von den genannten Autoren benutzten Farbstoffen eine Anzahl anderer gegenüberstellen lassen, deren Lsgg. trotz ihres ebenso hochkolloidalen Zustandes mit großer Leichtigkeit in die Zellen eindringen. Die Bezeichnung *physiologische Permeabilität* im Gegensatz zu physikalischer hält Vf. nur für solche Fälle für gerechtfertigt, bei denen es sich nachweisbar um eine regulatorisch entstandene Durchlässigkeit handelt. Vf. warnt davor, aus dem Verhalten der Sulfosäurefarbstoffe allzu weite Schlüsse zu ziehen, da, abgesehen von Besonderheiten der Zellmembran, auch kleine spezifische Verschiedenheiten in den statischen Eigenschaften der Protoplasten vorliegen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 772—82. 28/1. 1909. [11/12. 1908.] Dahlen-Berlin. K. K. Biolog. Anst.)

BRAHM.

Wilhelm Kinzel, *Lichtkeimung. Weitere bestätigende und ergänzende Bemerkungen zu den vorläufigen Mitteilungen von 1907 und 1908.* Vf. vervollständigt seine früheren Angaben (vgl. S. 451) durch Mitteilungen über 108 verschiedene Samenarten, vorzugsweise von alpinen Spezies und einer Reihe von Waldpflanzen stammend. Auch die Samen einiger Wasserpflanzen, in W. eingesenkt, wurden zur Prüfung herangezogen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 654—65. 19/12. [3/11.] 1908.)

BRAHM.

Henri Piéron, *Über den gegenseitigen Einfluß der Respiration und des Zustandes bei manchen Actinien.* Die Schwankungen im Gehalt an gelöstem O bilden wichtige Faktoren für die Rkk. des Verschlusses und der Entfaltung bei *Actinia equina* L., wie sie auch bei ihrer Entfernung aus Meerwasser und dem Wiedereinbringen in Meerwasser beobachtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1407 bis 1410. [21/12.* 1908].)

LÖB.

P. Nolf, *Über den Ursprung des hämolytischen Komplements und die Natur der Hämolyse durch Serum.* Nachdem die Unters. zahlreicher Organextrakte vom Hunde gezeigt hatte, daß in diesen Extrakten das hämolytische Komplement nicht enthalten ist, nachdem weiterhin nachgewiesen war, daß Emulsionen von Lymphocyten vom Hunde in NaCl der Hämolyse entgegenwirken, daß also die Leukocyten das Komplement nicht erzeugen können, ergab sich die Frage, ob nicht vielleicht der Ursprung des hämolytischen Komplements in der Leber zu suchen sei. Zur Prüfung dieser Frage ließ man das Serum des Blutes von Kaninchen, deren Leber durch Anlegung einer ECKSchen Fistel und Abbinden der Arteria hepatica außer Funktion gesetzt oder ganz exstirpiert worden war, auf ausgewaschene rote Blutkörperchen vom Huhn und vom Rind einwirken, welche letztere zuvor mit überschüssigem, normalem, auf 56° erwärmtem Hundeserum behandelt waren. In allen Fällen zeigte sich eine starke Abnahme der hämolytischen Wrkg. des Serums; dagegen zeigte das Serum von einem Kaninchen, welchem alle Baucheingeweide mit Ausnahme der Leber exstirpiert worden waren, keine Verminderung seines Hämolysevermögens. Auf Grund dieser Erscheinungen und unter Berücksichtigung der zwischen dem Verschwinden des Komplements und dem des Fibrinogens unter gleichen Umständen obwaltenden Analogien kann man annehmen, daß das hämolytische Komplement in der Tat in der Leber erzeugt wird. Sein Verschwinden

nach Ausschaltung der Leber beruht einerseits auf einer Sistierung der Neubildung, andererseits auf einer gesteigerten Fixierung durch die eigenen roten Blutkörperchen des Tieres. Zwischen *Hämolyse* und *Koagulation* besteht eine weitgehende Analogie. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 748—72. 15/12. [10/10.*] 1908. Lüttich. Physiol. Inst.) HENLE.

J. Straus, *Über das Vorkommen einiger Kohlenhydratfermente bei Lepidopteren und Dipteren in verschiedenen Entwicklungsstadien.* In Lepidopterenlarven ist vom Vf. neben den gewöhnlichen Kohlenhydratfermenten: *Diastase*, *Maltase*, *Invertin*, regelmäßig auch *Raffinase*, häufig *Lactase*, in zwei Fällen auch *Inulinase* gefunden worden. Die 10 Tage alten Puppen von *Bombyx mori* zeigen im Gegensatz zu den Larven keine Inulinase mehr. Beachtenswert ist ferner die Abnahme von Diastase und Maltase im Laufe der fortschreitenden Puppenentwicklung bei *Bombyx mori*. Schmetterlinge dieser Puppen haben wieder die Fähigkeit, Glykogen zu spalten, die vorher den Puppen, in den letzten Tagen wenigstens, abgeht. Sonst zeigen die untersuchten Imagines die gleichen Fermentwrkgg. wie die Puppen. Die Reaktion im Darm der Larven war fast stets alkalisch, im künstlichen Hungerzustand nahm die Alkaleszenz zu; sie nimmt mit der Weiterentwicklung vom Larven- zum Puppenstadium ab. (Ztschr. f. Biologie 52. 95—106. 31/12. 1908. München. Physiolog. Inst.) RONA.

George Fahr, *Über den Natriumgehalt der Skelettmuskeln des Frosches.* In einer Versuchsordnung, bei welcher die Muskelfasern in ihrem osmotischen Verhalten so gut wie unbeschädigt geblieben sind, zeigt Vf., daß die Muskelfasern des Frosches als natriumfrei anzusehen sind. (Ztschr. f. Biologie 52. 72—82. 31/12. 1908. Würzburg. Physiolog. Inst.) RONA.

Georg Sommer, *Versuche zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Muskels.* Die thermischen Längenänderungen des Muskels sind sehr klein, verglichen mit jenen, die innerhalb physiologischer Grenzen durch mechanische Beanspruchung entstehen. Die Richtung der thermischen Längenänderung ist bald positiv, bald negativ. Ein und derselbe Muskel kann zu verschiedenen Zeiten entgegengesetzte Richtungen der thermischen Längenänderung aufweisen. Die im isolierten Muskel bei seiner Tätigkeit auftretenden Erwärmungen sind ausschließlich auf die stattfindenden chemischen Umsetzungen zu beziehen. (Ztschr. f. Biologie 52. 115—29. 31/12. 1908. Würzburg. Physiol. Inst.) RONA.

Rudolf Höber und Heinrich Waldenberg, *Über den Einfluß von Salzen starker organischer Basen auf den Ruhestrom und die Erregbarkeit von Froschmuskeln.* Salze starker organischer Basen (die der quaternären *Ammoniumbasen*, des *Piperidins*, *Guanidins* und *Trimethylsulfins*) wirken auf den Ruhestrom und die direkte Erregbarkeit von Froschmuskeln in ganz ähnlicher Weise wie die Salze starker anorganischer Basen, der Alkalien (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 120. 493; C. 1908. I. 549); speziell auf den Ruhestrom wirken die organischen Salze in der Weise, daß sie je nach dem begleitenden Anion teils einen regulären, teils einen inversen Ruhestrom erzeugen, teils auch elektrisch indifferent sind. Sie ähneln am meisten den Caesiumsalzen. Ihre Wrkg. ist im allgemeinen eine reversible. Ebenso wie bei den anorganischen Salzen läuft auch bei den organischen die Wrkg. auf den Ruhestrom mit der Wrkg. auf die Erregbarkeit parallel, d. h. je mehr ein Salz die Erregbarkeit herabsetzt, um so stärker positiv macht es im allgemeinen die mit ihm in Berührung kommende Muskelsubstanz. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 126. 331 bis 350. 19/1. Zürich. Physiol. Inst.) RONA.

Lawrence J. Henderson und K. Spiro, *Zur Kenntnis des Ionengleichgewichts im Organismus. I. Teil. Über Basen- und Säuregleichgewicht im Harn.* Vff. bestimmen zunächst die Ionisationskonstanten der β -Oxybuttersäure ($K = 2 \times 10^{-5}$) u. die der Acetessigsäure ($K = 1,5 \times 10^{-4}$) und stellen dann eine Kurve auf, die das Säuren-Basengleichgewicht im Harn und im Blut wiedergibt. Sie weisen nach, in welchem Umfange die normale Acidität des Harnes ein sehr wirksames Mittel darstellt, den Verlust von Alkali bei Carnivoren zu verhüten. Unter der Voraussetzung der Korrektheit der vorhandenen Messungen der Harnacidität wird gezeigt, daß die Niere die Fähigkeit besitzt, etwa die Hälfte des Alkalis zurückzuhalten, das im Körper in der Form von Salzen der diabetischen Säuren vorkommt. (Ztschr. f. Biologie 15. 105—13. 24/12. [27/10.] 1908. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.)

RONA.

K. Spiro und Lawrence J. Henderson, *Zur Kenntnis des Ionengleichgewichts im Organismus. II. Teil. Einfluß der Kohlensäure auf die Verteilung von Elektrolyten zwischen roten Blutkörperchen und Plasma.* Nach der Beobachtung von ZUNTZ wächst beim Einleiten von CO_2 ins Blut die titrierbare Alkaleszenz des Plasmas; beim Durchleiten von Luft an Stelle des CO_2 nimmt sie wieder ab. Vff. weisen nun nach, daß mit Hilfe von verschiedenen Substanzen, die eine inaktive Alkalireserve darstellen, dieses Phänomen in künstlich heterogenen Systemen nachgeahmt werden kann. Bezüglich der Versuchsanordnung u. der theoretischen Diskussion muß auf das Original verwiesen werden. (Biochem. Ztschr. 15. 114—22. 24/12. 1908. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.)

RONA.

Albrecht Bethe, *Über die Natur der Polarisationsbilder, welche durch den konstanten Strom am Nerven hervorgerufen werden können. (Vorläufige Mitteilung und zugleich Erwiderung auf die Arbeit von J. Seemann in Ztschr. f. Biologie 51. 310.)* Die Verss. des Vf. machen es immer wahrscheinlicher, daß die Polarisationsbilder eine an die spezifische Funktion des Nerven geknüpfte Grundlage besitzen. Mit Hilfe nicht flüchtiger Narkotica läßt sich der Nachweis führen, daß die Stärke des mit einem Strom von bestimmter Größe in einer bestimmten Zeit hervorrufenen Polarisationsbildes proportional dem Grade der Narkose abnimmt. Salze, die den Nerven irreversibel ohne stärkere Strukturveränderungen schädigen, verhindern die Ausbildung des Polarisationsbildes vollkommen; ebenso so verd. NH_3 -Lsgg., daß eben gerade noch Unerregbarkeit eintritt. Nerven in RINGERScher Lsg. auf $46-47^\circ$ erwärmt, geben kein Polarisationsbild mehr. Quere Durchströmung der normalen Nerven gibt nicht die geringste Färbbarkeitsveränderung der Aohsencylinder. Ztschr. f. Biologie 52. 146—52. 31/12. 1908. Straßburg. Physiolog. Inst.) RONA.

C. Gerber, *Basiphile Labfermente.* Es tritt eine Beschleunigung der Koagulierung der Milch auch auf Zusatz von KOH oder NaOH ein, wenn man mit wenig calciphilen Labfermenten, z. B. mit dem Saft von *Maclura aurantiaca* L., arbeitet. 5 ccm roher Milch gerinnen in Ggw. von 0,5 ccm des genannten Saftes bei 42° in 11 Minuten 10 Sekunden ohne NaOH-Zusatz, dagegen in 1 Minute 50 Sekunden, wenn 45 Millemol. NaOH pro l zugegen sind. Bei gekochter Milch ist der Zeitunterschied noch größer. Wie bei den neutralen K- und Na-Salzen kalkfallender SS. beobachtet man auch hier, daß die beschleunigenden Dosen zwischen verzögernden liegen. Die vorhergehende verzögernde Wrkg. beruht in gewisser Weise auf einer Abnahme des Mineralgehalts durch Ausfällung von Ca-Phosphat, die spätere auf einer Veränderung des Labs durch zu große Alkalimengen. Das sehr calciphile Kälberlab verhält sich den Alkalien gegenüber völlig verschieden; es tritt hier nur die anfängliche verzögernde Wrkg. zutage. Die tierischen Labfermente verhalten sich im allgemeinen wie das Kälberlab, einige indessen, z. B. diejenigen der zahn-

füßigen Crustaceen (*Carcinus menas* P. und *Platycarcinus pagurus* L.) folgen dem Maclurab.

Die Koagulierung der rohen Milch wird in Ggw. der basiphilen Labfermente durch schwache Dosen von HCl nur wenig beschleunigt, durch mittlere Dosen der S. aber stark verzögert. Bei gekochter Milch ist dagegen von Anfang an eine mäßige Beschleunigung zu konstatieren, die mit der Säuremenge zunimmt, aber niemals mit der starken Beschleunigung durch die wirklich calciphilen Labfermente, wie Kälberlab, zu vergleichen ist. — Die Wrkg. der SS. auf die Caseinbildung schließt sich derjenigen der Basen in einer Weise an, daß sich die Labfermente in 2 extreme Typen scheiden lassen, in die oxyphilen (Kalb, Schwein) und die basiphilen (Maclura, zehnfüßige Crustaceen). Zwischen diese reihen sich die zahlreichen Labfermente nach ihrem Verhalten gegen die verschiedenen Mineral- und organischen SS. ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 56—58. [4/1.*]) DÜSTERBEHN.

Signe und Sigval Schmidt-Nielsen, *Quantitative Versuche über die Destruktion des Labs durch Licht. III. Mitteilung.* (Vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 481; C. 1906. II. 1134.) Die Abschwächung des Labs durch Licht ist eine monomolekulare Rk. Ihre Reaktionsgeschwindigkeit ist wie andere photochemische Rkk. von der Temp. wenig abhängig, indem die Temperaturkonstante etwa 1500 beträgt. Von Faktoren, die für den Wert der Destruktion maßgebend sein können, ist in erster Linie die Durchsichtigkeit des verwendeten Kühlwassers hervorzuheben. Die Rk. findet gewiß nur in den oberflächlichen vom Lichte zuerst betroffenen Schichten statt. Dies erklärt sich daraus, daß die Reaktionskonstante mit steigender Konzentration fällt, wie auch daraus, daß bei wachsendem Flüssigkeitsvolumen in der Versuchskammer die Reaktionskonstante ebenfalls fällt. 96% der Gesamtwrkg. stammt von den Strahlen zwischen 220 u. 250 $\mu\mu$ u. 4% von den Strahlen 250—313 $\mu\mu$. Die sichtbaren Strahlen dagegen bewirken nur etwa 0,3% der Gesamtwrkg. Eine Sensibilisierung (mit Eosin) findet nicht nur für die sichtbaren, sondern auch für die ultravioletten Strahlen statt. Die ersteren sind aber etwa 15 mal leichter sensibilisierbar als die letzteren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 233 bis 254. 23/12. [30/11.] 1908. Kopenhagen. Lab. des Finsens med. Lysin.) RONA.

Aristides Kanitz, *Über die gleichgrundlegende Bedeutung extrem großer Temperaturkoeffizienten für das Entstehen und für die Dauer des Lebens.* Unter Hinweis auf die Mitteilung von J. LOEB (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 411; C. 1908. II. 1191) u. auf die vom Vf. selbst (Ztschr. f. Elektrochem. 1907. 707) wird die Temp. als bestimmender Faktor für den Anfang des Lebens angenommen. (Ztschr. f. Biologie 52. 139—41. 31/12. 1908.) RONA.

Alfred Rosendahl, *Verminderter Luftdruck tötet nicht durch Sauerstoffmangel.* Die Ergebnisse der an Ratten u. an Kaninchen gemachten Verss. (cf. Original) sind unvereinbar mit der Theorie, nach der die Dyspnoe in verd. Luft von Sauerstoffmangel herrühren soll. (Ztschr. f. Biologie 52. 16—40. 31/12. 1908. Bern. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

E. B. Hart, E. V. McCollum und J. G. Fuller, *Über die Rolle des anorganischen Phosphors bei der Ernährung von Tieren.* Durch eingehende Verss. an wachsenden Schweinen untersuchten Vff. die Frage, ob anorganische Phosphate, besonders Di- und Tricalciumphosphate, die organischen Phosphorverb. vertreten können. Bei schwach phosphorhaltigem Futter erreichten die Schweine, die anfänglich 40—50 Pfund wogen, ein Gewicht von 75—100 Pfund, genau so wie Tiere, die mit phosphorreicher Nahrung gezogen waren, nahmen dann aber

bald an Gewicht ab. Wurde P in anorganischer Form gereicht, so entwickelten sich die Tiere genau wie solche, die mit organischem P ernährt wurden. Präzipitiertes Calciumphosphat zeigte dieselben Erfolge wie rohes Tricalciumphosphat. Phytin verhielt sich wie die anorganischen Phosphate. Die Unters. der wichtigsten Organe und Gewebe von Tieren, die bei niedriger Phosphorkost gezogen waren, zeigten ein konstantes und normales Verhältnis von Ca zu P. Der Aschengehalt der Knochen der Tiere betrug nur die Hälfte des bei normal ernährten Tieren gefundenen, oder solchen, denen Phosphor in anorganischer Form gereicht war. Bei Phosphorhunger entnimmt der Organismus dieses Element dem Knochengestüt. Der tägliche Bedarf an Phosphor eines 50 Pfund schweren wachsenden Schweines beträgt mindestens 3 g. Durch die vorliegenden Unterss. wurde kein Beweis für die Synthese der Nucleoproteide oder anderer organischer P-Verbb. erbracht. (Amer. Journ. Physiol. 23. 246—77. 1/1. Wisconsin. Agricultural Experm. Stat. Chem. Lab.)

BRAHM.

Louis Gaucher, *Über die Magenverdauung des Caseins*. Aus seinen Verss. an Fistelhunden zieht Vf. folgende Schlüsse. 1. Casein geht vom Magen ins Duodenum zuerst in fl. Form, dann als Käsestoff. Es wird im Magen niemals peptonisiert. 2. Die Koagulation der Milch ist keineswegs notwendig, und, wenn sie eintritt, geschieht es weder, um im Magen zurückgehalten, noch einer peptischen Verdauung unterworfen zu werden. 3. Bei Mangel der Magenmobilität oder krampfartigem Verschluss des Pylorus bildet das geronnene Casein eine sich verhärtende M., welche wie ein unverdaulicher Stoff entweder vom Magen verweigert und erbrochen wird oder zerstückelt durch den Pylorus in den Darm gelangt, wo er durch Reizung der Muskulatur Diarrhoen veranlaßt. So erklären sich die beiden Formen der Intoleranz gegen Milch: Erbrechen u. Diarrhoe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 53—56. [4/1.*].)

LÖB.

Ugo Lombroso, *Kann das nicht in den Darm sezernierende Pankreas auf die Nährstoffresorption einwirken?* Durch diese Verss. bestätigt sich der vom Vf. vertretene Standpunkt, daß das Pankreas auf die Nährstoffresorption einwirkt, selbst wenn sein Sekret in keiner Weise in den Darm gelangen kann. Die Verss. wurden an zwei mit Dauerfistel des Processus uncinatus versehenen Hunden ausgeführt. Das übrige Pankreas war exstirpiert. Auf diese Weise wurde das ganze Sekret des im Körper erhaltenen Pankreasstückes außerhalb des Darmes ergossen. Die Nährstoff- (Eiweiß-, Fett-) Resorption zeigte sich trotz des Fehlens dieses Sekrets nicht wesentlich gestört. Auch bei schwerer Glykosurie ging die Resorption gut von statten. Die Verwertung der aufgenommenen Nahrung erwies sich demnach unabhängig von einer bestehenden Störung des Kohlenhydratstoffwechsels. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 99—114. 17/12. 1908. Greifswald. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

E. Granström, *Zur Frage über den Einfluß der Säuren auf den Calciumstoffwechsel des Pflanzenfressers*. Die an Kaninchen ausgeführten Unterss. zeigen, daß die Calciumausscheidung durch den Harn schon unter dem Einfluß des Hungers oder einer sauren Asche und sauren Harn gebenden Nahrung beträchtlich (um das 3—4fache) ansteigt. Die Ca-Ausscheidung im Kot nimmt in allen Fällen des Hungers, der Weizengraupenfütterung und der HCl-Vergiftung beträchtlich ab; nur bei Phosphorsäurevergiftung war eine Zunahme der Ca-Ausscheidung durch den Kot zu beobachten. — Die Phosphorsäureausscheidung durch den Kot nimmt bei der Weizengraupenfütterung stark ab, und der größere Teil der Phosphorsäure wird durch den Harn ausgeschieden. Bei der Phosphorsäurevergiftung wird die Phosphorsäureausscheidung durch den Kot ebenso wie durch den Harn vermehrt, die Ausscheidung der Phosphorsäure geht aber viel langsamer vor sich als die Ausscheidung

des Chlors. Eine Ca-Entziehung unter dem Einfluß der Salzsäure und der Phosphorsäure ist in einigen Verss. deutlich, in anderen nicht klar zu erschen, wenn sie auch sehr wahrscheinlich vorhanden ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 195—214. 23/12. [25/11.] 1908. Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.) RONA.

Dow B. Joseph, *Der hemmende Einfluß des Magnesiums auf einige toxische Wirkungen des Eserins*. Veranlaßt durch die Verss. von MELTZER u. AUER (Amer. Journ. Physiol. 17. 313—20; C. 1907. I. 575) stellte Vf. Verss. an, welche die *Wrkg. der Mg-Salze* auf den durch *Eserin* erzeugten Tremor aufklären sollten. Es gelang der Nachweis, daß Mg-Salze denselben aufheben. Magnesiumverbb. können in gewisser Beziehung als Antidot gegen Eserin gelten. Dagegen haben Mg-Salze keinen Einfluß auf die durch Eserin erzeugte *Myosis*. (Amer. Journ. Physiol. 23. 215—25. 1/1. ROCKEFELLER Institute for Medical Research, Departm. of Physiology and Pharmacology.) BRAHM.

D. E. Jackson, *Die verlängerte Anwesenheit von Adrenalin im Blut*. Vf. konnte durch seine Verss. nachweisen, daß durch Übertragung von 15—40 cem Blut eines mit *Adrenalin* behandelten Hundes auf einen zweiten eine deutliche Blutdrucksteigerung beobachtet werden konnte. Dieselbe Erscheinung trat in derselben Stärke auf, wenn das Blut dem Hund injiziert wurde, dem es entnommen war. Die *Wrkg.* bleibt aus, sobald das Blut der Tiere entnommen wird, wenn der Blutdruck wieder normal geworden ist. Adrenalin konnte bei dem zweiten Hunde nicht mehr nachgewiesen werden, wenn zwischen der Transfusion des Blutes und der Adrenalininjektion ein größerer Zeitraum als 1 Min. lag. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Amer. Journ. Physiol. 23. 226—45. 1/1. Indiana. Univ. Lab. of Physiology and Pharmacology.) BRAHM.

M. Chanoz, *Änderungen der Potentialdifferenz bei der Berührung zweier wässeriger Lösungen von Elektrolyten unter der Wirkung des kontinuierlichen Stromes*. Im Anschluß an seine Verss. über die Polarisation des Menschen unter der *Wrkg.* des Stromes (S. 35) untersucht Vf., ob in einer Kette: $MR \mid M'R' \mid MR$, die bezüglich der Konzentrationen symmetrisch ist, durch den Stromdurchgang eine Asymmetrie in den Kontakten 1 und 2 hervorgerufen wird. Er findet, daß der Durchgang eines kontinuierlichen Stromes durch den Kontakt zweier wss. Lsgg. der Elektrolyten MR und $M'R'$ imstande ist, die Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Fl. zu verschieben. Diese Änderung hängt nach Intensität u. Zeichen nicht nur von der Natur der Lsgg., sondern auch von dem Sinne des Stromwegs durch den betrachteten Kontakt ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 33—36. [4/1.*]) LÖB.

S. Baglioni, *Zur Kenntnis der physiologischen Wirkung des Kephelopodengiftes*. Das *Kephelopodengift* übt nicht nur auf Krebse, sondern auch auf Wirbeltiere (Frösche) seine *Wrkg.* aus, nur hat die *Wrkg.* bei den Crustaceen eine unvergleichlich kürzere Latenzzeit. Es ist ein Gift des Zentralnervensystems und ruft klonische Zuckungen hervor, denen als sekundäre Folge eine Lähmung der zentralen Mechanismen nachfolgt. Die Raschheit, mit der das Kephelopodengift auf Krebse einwirkt, ist keine spezifische Eigenheit dieses Giftes, denn *Phenolderivate* entfalten an denselben Tieren ebenso rasch ihre Gift $wrkg.$ Die vollständige Übereinstimmung der *Wrkg.* des Kephelopodengiftes einerseits und der *Phenolderivate* andererseits an Krebsen macht die Annahme wahrscheinlich, daß der Speichel des Octopus seine Gift $wrkg.$ für Krebse einem in ihm enthaltenen *Phenolderivate* verdankt. (Ztschr. f. Biologie 52. 130—38. 31/12. 1908. Neapel. Physiolog. Abt. der Zoolog. Station.) RONA.

Robert A. Hatcher, *Die Absorption, Ausscheidung und Zerstörung des Strophantins*. Vf. teilt neue Beobachtungen mit über die Schnelligkeit der *Absorption des Strophantins*. Je kleiner die per os gegebene Strophantindose ist, um so mehr hält die Ausscheidung mit der Absorption Schritt. Hierdurch erklärt sich das Auftreten von toxischen Symptomen erst bei Gaben, die die subcutan toxisch wirken um das 5fache übertreffen. Die Absorption beim Menschen verhält sich ähnlich wie beim Hund. Nach subcutaner Injektion an Ratten wird das Strophantin sehr rasch durch die Eingeweide, langsamer durch die Nieren ausgeschieden. Wenn auch das Strophantin zum Teil im Verdauungskanal zerstört wird, ist dort die Größe der Zerstörung im Magen und den Eingeweiden des Hundes ungenügend für die Erklärung der mangelnden Absorption bei toxischen Dosen, wenn genügend hohe Dosen injiziert werden. Strophantin läßt sich aus dem Magen und den Eingeweiden des Hundes und der Ratte extrahieren und kann durch seine physiologische Wrkg. an Katzen erkannt werden. Diese Prüfung gestattet noch den Nachweis von Strophantindosen (0,0001 g), die sich chemisch nicht mehr nachweisen lassen. Vf. hält die Administration von Strophantin oder Strophantus per os für ungeeignet. (Amer. Journ. Physiol. 23. 303—24. 1/1. New-York City CORNELL Univ. Medical College Pharmacolog. Lab.)

BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Kayser und A. Demolon, *Einfluß der Lüftung auf die Bildung von flüchtigen Produkten bei der alkoholischen Gärung*. Die Verss. wurden z. T. in langhalsigen, nahezu völlig gefüllten, z. T. in weithalsigen, nur zu $\frac{1}{8}$ gefüllten, flachen Kolben angestellt. Als Versuchsmaterial dienten einerseits 2 Hefen, eine Weinhefe und eine deutlich aerobe Ananashefe, andererseits Malzwasser mit 15,76% Zucker. Die eine Hälfte der Kolben wurde nach einem Monat, die andere nach 6 Monaten analysiert. Bei der ersten Reihe (nach 1 Monat) war deutlich der Einfluß der Lüftung auf die Aldehydbildung, vor allem bei der Weinhefe, zu erkennen; in den langhalsigen Kolben oxydierte die Ananashefe stärker, als die Weinhefe. Bei der zweiten Reihe (nach 6 Monaten) hatte sich die Aldehydmenge nicht nur nicht vergrößert, sondern sie war bei der Ananashefe sogar völlig verschwunden. Wenn in den Weinen die Aldehydmenge mit dem Alter zunimmt, so rührt dies nach TRILLAT daher, daß sich mehr oder weniger fixe Verbb., vor allem mit dem Farbstoff, bilden, in denen sich der Aldehyd anhäufen und vor der späteren Oxydation schützen kann.

Der *Aldehyd* tritt hier als Zwischenprod. der Oxydation auf, die weiterhin, vor allem in den weithalsigen Kolben bei der Ananashefe, zur Essigsäure führt. Die gebildete Essigsäure verschwindet ihrerseits in gewissen Fällen (bei starker Lüftung) wieder vollständig, ohne daß Ester entstehen; wahrscheinlich dient sie hier nach dem Verschwinden des Zuckers der Hefe als Kohlenstoffquelle. Ein Zusatz von $HgCl_2$ zur Gärungsfl. schützt den A. und die S. gegen Verbrennung und begünstigt die Esterbildung; daher entspricht ein Maximum an Aldehyd einem Minimum an Estern. In bezug auf die B. höherer Alkohole verbielten sich die beiden Hefen ganz verschieden; die B. war in den weithalsigen Kolben am stärksten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 103—5. [11/1.*.]

DÜSTERBEHN.

H. Van Laer, *Neue Untersuchungen über die schleimigen Gärungen* (vgl. Ann. Inst. Pasteur 14. 82). Die Eigenschaft des *Bacillus viscosus Bruzelliensis*, Bierwürze fadenziehend zu machen, ist in hohem Maße von der Reaktion des Kulturmediums abhängig. Ganz geringe Mengen Natronlauge fördern sie sehr stark, Säuren können sie geradezu aufheben, auch wenn sie in so kleinen Quantitäten

zugesetzt werden, daß sie auf die „säurebildende“ Tätigkeit des Mikroben noch keinen nachteiligen Einfluß ausüben. Die fadenziehend gewordene Würze wird nach einiger Zeit wieder klar und dünnflüssig; man kann dann durch Zugabe von etwas Natronlauge die *schleimige Gärung* von neuem einleiten, ebenso durch Eintragen von etwas Kreide. Die durch Natronlauge hervorgerufene zweite Gelatinierung der Fl. verschwindet nach einiger Zeit auch wieder, bei Ggw. der Kreide dagegen bleibt sie erhalten; die Schleimbildung ist im letzteren Falle besonders stark. Die Erklärung dieser Erscheinungen ist die, daß die von dem Bacillus selbst gebildeten SS. der Schleimbildung entgegenwirken und schließlich auch die koagulierten Kohlenhydrate, welche das Fadenziehen veranlassen, wieder lösen. Neutralisiert man die SS. mit Natronlauge, so setzt die Schleimbildung von neuem ein und hält so lange an, bis die Fl. abermals sauer wird; neutralisiert man mit Kreide, so bleibt die Fl. neutral und infolgedessen auch fadenziehend, bis die ganze Kreide aufgelöst ist. — Aus den schleimigen Kulturen des Bacillus viscosus wird durch Aceton ein stark aschehaltiger Nd. gefällt; die Asche scheint bei der Koagulation zu der schleimbildenden Substanz ebenfalls eine wichtige Rolle zu spielen, ähnlich wie bei der Casein- u. Fibringerinnung. Der Nachweis eines die Schleimbildung veranlassenden Enzyms *Viscase* gelang nicht; die durch Aceton abgetöteten Bakterien erwiesen sich als unwirksam. Trotzdem hält Vf. die Existenz der *Viscase* für wahrscheinlich. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 902—21. [7/11.* 1908.] Inst. superieur de brasserie de Gand.) MEISENHEIMER.

Orla Jensen, *Die Hauptlinien des natürlichen Bakteriensystems*. (Vgl. S. 304.)

Vf. geht bei der Einteilung der Lebewesen außer auf Form, Sporenbildung und die kulturellen Eigenschaften auch auf ihre Auf- und Abbauprozesse ein. Die Arbeit, die bei der *echten Gärung* ausgeführt wird, zerfällt in 3 Phasen: Die Aufnahme der Energiequellen, deren Spaltung oder Oxydation und die Ausscheidung der Gärungsprod. Der Abbauprozess muß in allen Fällen, in welchen die Energieversorgung der Zellen die Absicht des Abbaues ist, im Protoplasma selbst stattfinden. Anders bei der „*unechten Gärung*“, die in einfachen hydrolytischen Spaltungen besteht, welche meistens nur die Überführung der Nährstoffe in eine für die Zelle leichter aufnehmbare Form bezwecken. Dieser „Veränderungsprozeß“ ist in der Regel ein extrazellulärer Vorgang. Vornehmlich sind es die Bakterien, welche von komplizierten Verb. leben, die Ektoenzyme erzeugen, während die autotrophen Organismen nur Endoenzyme nötig haben. An Stelle der Ektoenzyme treten hier in vielen Fällen gewisse SS., welche auf die anorganischen Nährstoffe lösend wirken, so z. B. bei den nitrifizierenden Bakterien N_2O_3 , bei den Schwefelbakterien H_2SO_4 und bei den Pflanzen CO_2 .

Vf. gibt eine Übersicht über die wichtigsten echten Gärungen und behandelt zuerst die Oxydationsprozesse u. dann die Spaltungsvorgänge. Das Wesentlichste bei diesen Gärungen ist die Wärmemenge, welche dabei freigemacht werden kann; Vf. hat deshalb überall die *Wärmemenge* berechnet, wobei vorausgesetzt wird, daß

Oxydation des H	3,83 Cal.	Nitritation	0,40 Cal.
Oxydation des CH_4	2,75 „	CH_4 -Gärung	0,35 „
Oxydation des H_2S zu H_2SO_4	2,05 „	Propionsäuregärung	0,32 „
Physiolog. Kohlenhydratverbrennung	1,97 „	Gewöhl. Buttersäuregärung	0,23 „
Oxydation des CO	1,68 „	Bernsteinsäuregärung	0,23 „
Essigsäuregärung	1,47 „	Nitritation	0,22 „
Oxydation des H_2S zu Schwefel	1,24 „	Milchsäuregärung	0,19 „
Denitrifikation	0,76 „	NH_3 -Gärung	0,07 „
		Desulfuration	0,06 „

sich die l. Stoffe — so speziell auch CO_2 , — in gel. Zustande befinden. Als Einheit sind kg-Cal. per g reagierenden Stoffen gebraucht; der berechneten Anzahl von Cal. ist nur ein gewisser relativer Wert zuzuschreiben, denn die Gärungen verlaufen nie ganz nach den aufgestellten Gleichungen. In der obigen Zus. der bakteriellen Gärungen sind dieselben nach der Wärmetönung geordnet.

Die Gärungen, durch welche am meisten Energie gewonnen wird, sind Oxydationsprozesse. Nach diesen kommen die Reduktionsvorgänge (Propion- und die verschiedenen Buttersäuregärungen) u. zuletzt die reinen Spaltungsprozesse (Bernstein- und Milchsäuregärung). Nächst der Oxydation des H , CH_4 und H_2S ist die vollständige Kohlenhydratverbrennung der stärkste Energie liefernde Prozeß. Je größer die synthetische Tätigkeit der Bakterien ist, desto mehr Energie bedürfen sie.

Nach diesen Ausführungen über die Biologie der Bakterien geht Vf. auf die Einteilung in Systeme ein. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 22. 305—46. 14/1. Kopenhagen. Dän. Polytechnikum.) PROSKAUER.

H. Calmette und C. Guérin, *Über einige Eigenschaften des auf der Galle gewachsenen Tuberkelbacillus*. Um die verschiedenen Wandlungen des Tuberkelbacillus auf seinem Wege durch den Verdauungsapparat kennen zu lernen, haben Vf. den Rindertuberkelbacillus auf Rindergalle gezüchtet und an diesen Kulturen spezielle Eigenschaften festgestellt. Er wird leicht von der Darmwand resorbiert und ruft Schädigungen mit schneller Verkalkung hervor, wie sie niemals mit gewöhnlichen Glycerinkulturen beobachtet sind. Intravenös Rindern injiziert, ruft er Tuberkulose mit Fieber hervor. Tuberkelbacillen von Menschen, die auf menschlicher Galle sehr schnell wachsen, vermehren sich nur schwierig auf Rindergalle, Tuberkelbacillen von Vögeln überhaupt nicht. Das Verf. ist vielleicht brauchbar, um die drei Typen von Tuberkelbacillen zu unterscheiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1456—59. [28/12.* 1908.]) LÖB.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Anton Burr, *Studien über Buttermilch*. Von großem Einfluß auf den Geschmack der Buttermilch ist die Behandlung des Rahms u. die Art und Reinheit der Rahmsäuerung. Fehler im Betriebe, die Butterfehler nach sich ziehen, verursachen meist auch abweichenden Geruch und Geschmack der Buttermilch. Aus süßem Rahm stammende Buttermilch wird häufig rasch ranzig und bitter schmeckend, wahrscheinlich infolge der Tätigkeit von Bakterien und nicht einer Oxydation oder Spaltung von Buttermilchfett.

Die D. unverwässerter Buttermilch liegt bei 15° zwischen 1,032 und 1,035 und soll nicht unter 1,030 fallen. Der Säuregehalt frischer, unveränderter Buttermilch dürfte im allgemeinen von dem Säuregehalte des Rahms, bezw. der fettfreien Rahmfl. abhängig sein. Der Säuregehalt der in der rohen Butter noch enthaltenen Buttermilch ist meist größer als der der im Fasse verbleibenden Buttermilch, ebenso ist er größer in der fettfreien Rahmfl. als in der zugehörigen fettfreien Buttermilch. Demnach ist zu schließen, daß das Butterfett saure Stoffe aus dem Rahm aufnimmt. Die Sera von Rahm und Buttermilch stimmen in ihrem Aschengehalt, der Brechung, D. und Säuregrad gut überein. Zwischen dem Säuregehalt des Rahms und der dazu gehörigen Buttermilch scheint sicher nur die Beziehung zu herrschen, daß er im Rahm fast stets kleiner ist als in der Buttermilch, hierfür ist von wesentlicher Bedeutung der Fettgehalt des Rahms und die Menge der in der Buttermilch verbliebenen CO_2 . Es folgen Angaben über die Zus. der Buttermilch und ihrer

Asche (vgl. Original!). Unverwässerte Buttermilch enthält nahezu dieselbe Menge Proteinstoffe und, wenn sie süß ist, auch Milchzucker, wie Vollmilch.

Der Fettgehalt der Buttermilch hängt in der Hauptsache, abgesehen von Wasserzusatz, ab von der Beschaffenheit des Rahms, der Temp., bei der gebuttert wird, der Dauer der Butterung, der Art des Butterfasses u. der Menge des Rahms, die auf einmal verarbeitet wird. Süßrahmbuttermilch ist im allgemeinen fettreicher als Sauerrahmbuttermilch; je fettreicher der Rahm ist, um so mehr Fett enthält auch die Buttermilch. Auch die Größe der Fettkügelchen dürfte von Bedeutung sein, insofern sich größere leichter ausbuttern lassen als kleinere.

Zum Schlusse begründet Vf. die Notwendigkeit eines Wasserzusatzes während des Butterns, der durch Magermilch nicht ersetzt werden kann, und führt verschiedene Begriffsbestat. für Buttermilch an. Wegen aller Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Milch-Ztg. 38. 2—5. 2/1. 13—16. 9/1. 27—29. 16/1. 40—42. 23/1. Kiel.) RÜHLE.

Gerhard Werncken, *Weitere Beiträge zur Theorie der Milchgerinnung durch Lab*. Die Unterss. zeigen, daß die Reibungsunterschiede zwischen Casein- und Paracaseinlsgg. nicht bedeutend sind. Bei den Versuchen mit Milch liegen die Differenzen innerhalb der Fehlergrenzen. — Nach längerer Zeit nach Labzusatz findet sich zwar eine deutliche Abnahme der Ausflußzeit, diese findet sich aber auch teilweise bei den Proben ohne Labzusatz. Da jedoch auch bereits nach kurzer Einw. des Labextraktes Tryptophanrk. zu konstatieren ist, erscheint es wahrscheinlich, daß die Abnahme der Viscosität in der Hauptsache durch tryptische Verdauung bedingt ist. Zugunsten der Annahme einer verdauenden Wrkg. spricht auch, daß, nachdem die Labwrkg. stattgefunden hat, die Ausflußzeiten doch noch fortwährend abnehmen. (Ztschr. f. Biologie 52. 47—71. 31/12. 1908. Würzburg. Physiolog. Inst.) RONA.

B. Martiny, *Zur Bewertung des Rahms*. Anleitung zur Berechnung des Preises von Rahm auf Grund des jeweiligen Milchpreises oder Butterpreises u. Folgerungen, die sich hieraus auf die Führung des Betriebes einer Milchwirtschaft ergeben. (Milch-Ztg. 38. 25—27. 16/1. Gr.-Lichterfelde.) RÜHLE.

Jul. Mayer, *Über französische Weißweine*. Vf. bestätigt die von FIEHE (Chem.-Ztg. 32. 1105; C. 1908. II. 2026) gemachte Beobachtung der von unsern Weinen stark abweichenden Zus. vieler französischer Naturweine. Besonders kommt hierbei das Verhältnis Extrakt zu Gesamtsäure in Betracht, das oft die bei uns angenommene Grenze 5:1 weit überschreitet, so daß in solchem Falle der Verdacht eines (in Frankreich erlaubten) Zusatzes von Weinsäure nahe liegt. Hinzu kommt, daß das deutsche amtliche Verf. zur Best. der freien Weinsäure nach den FIEHEschen Vergleichsanalysen (l. c.) etwa um $\frac{1}{6}$ höhere Werte als das französische Verf. von BERTHELOT-FLURIEU gibt. Vf. untersuchte 11 französische Weine auf Citronen- und Oxalsäure, ohne solche nachweisen zu können; dafür enthielten diese Weine, mit Ausnahme eines Weines, 0,121—0,738 Linksäpfelsäure; die 3 säurereichsten Weine, mit 1,539, 1,329 und 1,254 freien SS., enthielten davon entsprechend 0,738, 0,628 u. 0,465. Da es sich um anscheinend fertige Weine geringer Lagen handelte, so war nach den an unseren Weinen oft gemachten Erfahrungen anzunehmen, daß erhebliche Mengen Äpfelsäure nicht mehr vorhanden sein würden. Der Befund erklärt indes die hohen Gesamtsäurezahlen ganz unverfänglich, und es sind die Weine bestimmt als unverfälscht anzusprechen.

Werden solche Weine umgegoren, so ist es nötig zu wissen, ob hierbei die Äpfelsäure in Milchsäure u. CO₂ zerfallen ist oder nicht. Im ersteren Falle werden

für Extrakt u. S. in den verbesserten Weinen Werte erhalten, die niedriger ausfallen, als nach der Zus. des ursprünglichen Weines zu erwarten war, u. es kann der Verdacht entstehen, daß die Weine beim Umgären überstreckt worden wären. Die Best. der Linksäpfelsäure, die nach einem noch nicht veröffentlichten Verf. von MÖSLINGER vorgenommen wurde, gestattet ferner, indem nach MÖSLINGER die Säurebilanz gezogen wird, einen Einblick in die Menge der zurzeit nicht definierbaren SS. Die 11 untersuchten französischen Weine enthielten davon noch 0,057 bis 0,397. Der Gehalt an Bernsteinsäure wurde erfahrungsgemäß zu 1% des A. angenommen. Die Unterss. zeigen ferner, daß hoher Alkoholgehalt nicht in allen Fällen den Zerfall der Äpfelsäure verhindert und umgekehrt. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 15—18. 15/1. 1909. [19/12. 1908.] Landau, Pfalz.) RÜHLE.

A. Sanna, *Kognak, erhalten aus Alkohol von Kaktusfeigen*. Bereits 1900 hat Vf. (Annuario della R. Scuola Enologica di Cagliari 5. 67) darauf hingewiesen, daß man aus der Frucht der Kaktusfeige (*Opuntia Funa*. Mill.) einen sehr guten Alkohol gewinnen kann. Das mittlere Gewicht der Feige ist 104 g, die Schale beträgt 37%, Samen 4,2, Albuminoide 6,75, Cellulose 1,342 u. Fett 0,2758%. Die Schalen enthielten 65,84% W., 2,81% Asche und 31,35% organische Substanzen, die entschälte Feige 63,32% W., 0,902 Asche und 35,758% organische Substanzen; der Saft enthielt 15,54% Extrakt, 0,102 Acidität, 0,692 Asche u. 11,2 Zuckerstoffe; die Asche der ganzen Frucht bestand aus 38% K_2O , 5,63 MgO , 23,9 CaO , 14,32 P_2O_5 , 2,1 SiO_2 u. 0,3 Fe_2O_3 . Zur Alkoholgewinnung wurden die völlig zerstoßenen Feigen in rohen Leinwandsäcken zunächst vorsichtig, dann stärker gepreßt, die erhaltene rote Fl. darauf nach Zusatz von 2% in voller Gärung befindlichem Most und 2‰ wss. Weinsäure gären gelassen, wobei man plötzliche Temperaturveränderungen vermeiden muß. Sogleich, wenn die stürmische Gärung beendet, destilliert man auf dem Wasserbade u. erhält aus 196 kg Feigen 122 l Fl., bzw. 16 l 45°ig. farblosen, guten Alkohol, d. h. 5,98% Ausbeute. Dieser Alkohol wurde durch wiederholte Dest. angereichert und aus einem 58°ig. Alkohol durch vierjähriges Lagernlassen unter geeigneten Bedingungen ein Kognak gewonnen, der den echten Kognaks organoleptisch und chemisch völlig entsprach. Er zeigte einen Gehalt von 54,9% A. und enthielt an Verunreinigungen auf 100 ccm absol. A. 195,0 Säuren, 14,3 Aldehyde, 9,59 Furfurol, 163,2 Ester, 220,42 höhere Alkohole; Unreinheitskoeffizient (Summe der SS., Aldehyde, Furfurol, Ester u. höheren Alkohole) 593,51; Oxydationskoeffizient (Verhältnis von SS. und Aldehyden in 100 Tln. der gesamten Verunreinigungen) 35,2. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 550—61. Juli 1908. Chem. Lab. d. Techn. Inst. von Casale Monferrato.) ROTF-Cöthen.

Rich. Kržizan, *I. Beobachtungen bei gekupferten Erbsenkonservern*. An der Innenwand einer Konservenbüchse, in der 3 Monate lang Büchsenerbse bei Zutritt von Luft aufbewahrt worden waren, zeigten sich 2—3 cm über dem Schimmel, mit dem sich die Erbsen bedeckt hatten, teils farblose, teils blaue Krystalle, die sich bei näherer Prüfung als Na_2CO_3 (neben etwas $NaHCO_3$) und als phosphorsaures Kupferoxydammoniak erwiesen. Ersteres dürfte aus $NaHCO_3$, das bei der Herst. der Konserven verwendet worden war, gebildet worden sein, letzteres aus der beim Kupfern der Gemüse entstehenden Verb. des Cu mit Proteinphosphorsäure, aus der das Cu beim Faulen zusammen mit gleichzeitig entstandenem NH_3 abgeschieden wurde. Es ist aber auch möglich, daß die geringen, in den Nährgeweben enthaltenen Mengen Phosphorsäure mit dem $CuSO_4$ in Rk. getreten sind.

II. *Über Manilacrème*. Das Erzeugnis war eine Nachmachung der in der Regel aus Milchrahm oder Eiern mit Zusätzen, wie Zucker, Mandeln, Wein etc., hergestellten Zubereitungen, und bestand aus Zucker, weißem Leim, Alaun, Wein-

säure, Rhodamin B u. Himbeeräther. Der Leim besaß 12,07% Asche, wovon allein 10,42% aus ZnO bestanden.

III. *Über gekupferte Gelatine.* 2 Proben, zu Speisезwecken dienende Gelatine enthielten 0,014 und 0,026% Cu. Die eine hatte eine lichtbraune, die andere eine grünliche Farbe. Durch einen Vers. wies Vf. nach, daß, wenn auch die gefundenen Mengen Cu entsprechenden Mengen Kupfersulfat nicht imstande sind, ihre wss. Lsg. merklich zu bläuen, so doch beim Eingießen dieser Lsg. in eine Gelatinelsg. sofort eine deutliche Blaufärbung auftritt, die auch nach dem Austrocknen der Gelatine bleibt. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 31—34. 30/1. 1909. [24/11. 1908.] Prag. K. K. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ. Vorstand: Prof. Dr. F. HUEPPE) RÜHLE.

H. W. Cowles jun., *Nachweis der Verwendung von Schale bei Herstellung von Tomatensauce (Tomato catsup).* Das Fleisch der Tomate gibt nach dem Kochen normalerweise mit Bleisubacetat einen dicken, weißen Nd., wogegen die sorgfältig von Fleisch befreite Schale nach der Behandlung mit sd. W. mit genanntem Reagens keinen Nd. liefert. Vermutet man also, daß zur Herst. von Tomatensauce Schale mitverwandt wurde, so verd. man eine Probe mit dem dreifachen Volumen W., filtriert und fügt einige Tropfen Bleisubacetatlsg. (D. 1,25) hinzu. Bei Abwesenheit eines Nd. kann man mit Sicherheit auf die Verwendung von Schale schließen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 44. Januar.) HENLE.

Hugo Kühl, *Untersuchungen einiger Schalenfrüchte und -samen auf Fett- und Stickstoffgehalt.* Samen der *Arachis hypogaea* aus den deutschen Kolonien enthielten im Durchschnitt 48,86% Fett, 5,18% N entsprechend 32,41% Protein; Samen von *Bertholletia excelsa* Hb (*Para-* oder *Vuvianüsse*) 62,73% Fett, 2,59% N = 16,2% Protein; *Haselnüsse* von *Corylus tubulosa* Wild., und zwar die eiförmig länglichen *Giovaninüsse* 56,04% Fett, die mehr runden *Neapolitaner* 60,22% Fett, beide 2,47% N = 15,44% Protein; *Walnüsse* (*Juglans regia*): Deutsche Nüsse 56,78% Fett, 3,12% N = 19,49% Protein, französische 60,71% Fett, 2,82% N = 17,63% Protein. (Pharmaz. Ztg. 54. 58. 20/1.) HEIDUSCHKA.

C. Griebel, *Über die Moosbeere und ihren Nachweis in eingemachten Preiselbeeren.* Morphologische und mikroskopisch-anatomische Beschreibung beider Vacciniumarten. Die Moosbeeren und Preiselbeeren lassen sich im ganzen Zustande u. auch in Zubereitungen oder Gemischen miteinander leicht, infolge der Unterschiede ihrer äußeren Erscheinung und ihres anatomischen Baues, namentlich der Samenschale, unterscheiden. Auch in chemischer Hinsicht scheinen beide Arten verschieden zu sein. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 65—73. 15/1. 1909. [16/11. 1908.] Berlin. Staatl. Anst. zur Unters. von Nahrungs- u. Genußm. sowie Gebrauchsgegenständen f. d. Landespolizeibezirk.) RÜHLE.

Edmund Eldau, *Bericht des vereidigten Stadtchemikers des Städtischen Laboratoriums in Lourenço-Marques.* Nachtrag zu Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1456; C. 1908. II. 432. Es werden die Maßregeln gegen die Pest besprochen, in Zusammenhang damit Rattenvertilgungsmittel, Weinkontrolle, Milch, Brot etc. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2415—16. 20/11. [Juli.] 1908.) BLOCH.

Medizinische Chemie.

P. Ehrlich, *Über den jetzigen Stand der Chemotherapie.* (Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 31. Oktober 1908). Der Vortrag beginnt

mit der Charakteristik der gegenseitigen Stellung von *Pharmakologie* und *experimenteller Therapie*; erstere untersucht das Verhalten der pharmakologischen Agenzien zum normalen Organismus, letztere dagegen erzeugt auf experimentellem Wege Krankheiten und prüft an den erkrankten Tieren die Wrkg. der Pharmaka.

Von bestimmendem Einfluß auf die Richtung der Unterss. des Vortragenden waren seine Beobachtungen bei vitalen Farbstoffinjektionen. Es ließ sich hierbei makroskopisch und mikroskopisch leicht verfolgen, wie sich ein bestimmter *Farbstoff im Organismus* verteilt, und es ergaben sich je nach der Konstitution des Farbstoffs die verschiedensten Lokalisationen. So besitzt das Methylenblau eine besondere Affinität zur Nervensubstanz. So werden vom Vortragenden neurotrophe, lipotrophe etc. Farbstoffe unterschieden, je nachdem sie sich im lebenden Organismus im Nervensystem, Fettgewebe etc. aufspeichern. Diese Verteilung („Distribution“) eines Agens ist natürlich für seine therapeutische Wrkg. von größter Bedeutung; es kann auf das Gehirn nur wirken, wenn es neurotrop ist, auf einen Parasiten nur, wenn es parasitotrop ist. Rein parasitotrop, nicht organotrop sind die vom Organismus produzierten Schutzstoffe, und deshalb ist die Serumtherapie, wo sie anwendbar ist, jedem andern Aktionsmodus überlegen. Wo sie indessen nicht anwendbar ist, muß die Chemotherapie an ihre Stelle treten. Die von dieser benutzten Mittel sind aber nicht nur parasitotrop, sondern zugleich organotrop; es ist deshalb nötig, zur Verwendung solche Mittel auszusuchen, bei welchen die parasitotrope Wrkg. die organotrope derartig überwiegt, daß eine Abtötung der Parasiten ohne erhebliche Schädigung des Organismus möglich ist.

Der Vortragende erläutert das Wirken der experimentellen Chemotherapie eingehend an dem wichtigen Kapitel der Arsenwrkg. Gegen die *Trypanosomen*, die Erreger der menschlichen Schlafkrankheit sowie verheerender Tierseuchen, war eine Arsenverb. des Anilins, das *Atoxyl*, in die Therapie eingeführt worden, dessen Eigenschaften aber nicht voll befriedigten, so daß das Bedürfnis nach einem heilkräftigeren u. weniger toxischen Mittel bestehen blieb. Durch die vom Vortragenden und seinen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen wurde zunächst festgestellt, daß das Atoxyl nicht, wie man bis dahin annahm, Metaarsensäureanilid, sondern das Na-Salz der *p-Aminophenylarsinsäure* (*Arsanilsäure*) darstellt. Auf Grund dieser Erkenntnis wurden dann nach den synthetischen Methoden der organischen Chemie sehr viele Verbb. hergestellt, welche alle einen organisch gebundenen Arsensäurerest enthielten. Alle diese Verbb. wurden biologisch geprüft, und es wurden dabei Prodd. von 20fach geringerer bis 70fach größerer Toxizität als derjenigen des Arsanilats beobachtet. Als stark entgiftet gegenüber dem Arsanilat und doch von gleichem Heilwert erwies sich bei vielen Tierspezies das *acetylarsanilsäure Natrium* (*Arsacetin*) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})(\text{ONa})$; es bietet überdies den Vorteil, daß seine Lsgg. beim Sterilisieren im Autoklaven bei 130° keine Zers. erleiden.

Sowohl beim Arsanilat, wie beim Arsacetin zeigt sich nun ein völliges Versagen der Wrkg., wenn sie mit dem parasitenhaltigen Blute im Reagensglase statt im Organismus zusammentreffen. Hierfür wurde die folgende Erklärung gefunden: Nicht Arsanilat und Arsacetin selbst besitzen die trypanociden Eigenschaften, sondern Körper, welche aus ihnen durch die Reduktionskraft der tierischen Gewebe entstehen, und welche das Arsen nicht mehr in fünf-, sondern in dreiwertigem Zustande enthalten. Es wurden nun die verschiedenen Arsensäurederivate auf chemischem Wege reduziert und je nach der Art des Reduktionsverfahrens in Verbb. vom Typus $\text{R} \cdot \text{AsO}$ oder $\text{R} \cdot \text{As} : \text{As} \cdot \text{R}$ übergeführt. Diese Reduktionsprodd. zeigen nun auch im Reagensglase eine ganz kolossale abtötende Wrkg. auf Trypanosomen. Aber auch in vivo ist ihre Wrkg. stärker als die der entsprechenden *Arsensäure-*

verb., und zwar besteht ein Parallelismus der Wrkgg. in vivo und in vitro für die reduzierten und die nichtreduzierten Verb.

Den Mechanismus der Wirkungsaktion erklärt der Vortragende durch die Vorstellung, daß im Protoplasma der Trypanosomenzellen gewisse Gruppierungen vorhanden sind, die imstande sind, sich mit dem dreiwertigen Arsen zu verbinden („Arsenoceptoren“).

Bei Anwendung der meisten trypanociden Mittel im Tierexperiment werden die im Blute vorhandenen Parasiten zwar zum größten Teil abgetötet, aber einzelne Keime entziehen sich der Vernichtung und rufen nach einiger Zeit einen Rückfall hervor. Im Verlaufe wiederholter gleichartiger Behandlung erhält man schließlich Trypanosomen, die überhaupt nicht mehr von dem angewandten Mittel angegriffen werden („arzneifester Stamm“). Es konnten bisher gegen alle trypanociden Mittel mit Ausnahme der arsenigen Säure arzneifeste Stämme erzielt werden. Wird ein normales Tier mit einem z. B. arsanilatfesten Stamm infiziert, so geht es selbst bei stärkster Behandlung mit Arsanilat genau zur selben Zeit ein, wie ein Kontrolltier ganz ohne Behandlung mit Arsanilat. Die Arzneifestigkeit der Trypanosomen ist auf eine biologische Veränderung zurückzuführen. Diese ist nicht vorübergehender Art, sondern vererblich; sie ist ferner insofern spezifisch, als sich die Festigkeit immer auf einen Typus chemischer Verb., nicht auf eine einzelne chemische Verb. erstreckt, dagegen nicht auf Verb. von einem anderen Typus. So ist ein fuchsinfester Stamm auch resistent gegen gewisse andere Triphenylmethanfarbstoffe, nicht aber gegen Arsenikalien und nicht gegen Trypanrot (einen Azokörper), ein arsanilatfester Stamm ist auch resistent gegen viele andere Derivate der Phenylarsinsäure, nicht aber gegen Fuchsin und gegen Trypanrot etc. Andererseits kann man auch Stämme züchten, die gleichzeitig gegen alle drei Typen resistent sind. Ein solcher Stamm von dreifach maximaler Festigkeit ist ein wertvolles analytisches Hilfsmittel zur Erkennung neuer Heilstofftypen; werden die dreifach festen Trypanosomen von einem neuen Mittel zum Absterben gebracht, so gehört das neue Mittel weder dem Fuchsin- noch dem Trypanrot-, noch dem Arsanilattypus an.

Diese Spezifität kann in plausibler Weise nur auf chemischem Wege durch Annahme des Vorhandenseins bestimmter, von einander unabhängiger Aviditäten (Chemoceptoren) in den Trypanosomen erklärt werden. Indessen ist die nächstliegende Annahme, daß jede Festigkeit auf Verlust der entsprechenden Chemoceptoren in dem Trypanosomenstamm beruhe, nicht haltbar; denn der feste Stamm ist nur im Organismus fest gegen das Heilmittel, im Reagensglase wird er davon abgetötet. Allerdings verlangt er zur Abtötung auch hier weit größere Mengen des Agens als die gewöhnlichen Parasiten. Die Chemoceptoren sind also bei dem festen Stamm nicht verschwunden, wohl aber ist ihre Avidität bedeutend verringert. Daß im Organismus diese Avidität gleich Null erscheint, ist so zu erklären, daß der Tierorganismus selbst eine bestimmte Anziehung auf das injizierte Heilmittel ausübt, die der Avidität der Trypanosomen gegenübersteht; bei geringer Avidität der Trypanosomen wird schließlich der Verteilungskoeffizient für den Organismus unendlich groß, d. h. die Trypanosomen ziehen von dem injizierten Agens gar nichts mehr an. So erklärt es sich auch, daß man z. B. einen arsanilatfesten Stamm beliebig oft sowohl durch normale, wie durch arsanilatbehandelte Tiere passieren lassen kann, ohne daß sich an der Festigkeit des Stammes etwas ändert.

Es hat sich nun gezeigt, daß eine spezifische Festigkeit (z. B. diejenige gegen den Arsanilattypus) sukzessive gesteigert werden kann, die betreffende Avidität also sukzessive eine Einziehung erfahren muß. So wird ein gegen Arsanilat fester Stamm noch zur Abtötung gebracht, wenn *Arsenophenylglycin* auf ihn einwirkt, ein gegen letzteres gefestigter Stamm noch, wenn eine Antimonylverb. (Brechweinstein) und ein auch hiergegen gefestigter Stamm noch, wenn arsenige Säure auf

ihn einwirkt. Gegen letztere konnte bisher keine Festigung erzielt werden; doch kann die arsenige Säure allein wegen zu starker Toxizität als trypanocides Agens nicht gebraucht werden.

Der therapeutische Wert eines Agens der Arsenklasse wird nicht allein durch den arsenhaltigen Rest bedingt, sondern auch die paraständigen Gruppen beeinflussen die Wrkg. Die Amino- und die Hydroxylgruppe scheinen die Heilwrkg. zu begünstigen, vielleicht indem sie sich an der Verankerung des Heilstoffes an den Parasiten beteiligen. Andere (z. B. gewisse chromophore) Gruppen können dagegen durch ihren Eintritt in das Molekül einer sonst wirksamen Verb. diese gänzlich unwirksam machen, vermutlich indem der haptophore Farbkomplex, nicht der arsenhaltige Komplex die Distribution der Verb. im Organismus bestimmt.

Der Vortragende bringt seine Anschauungen in Beziehung zu der biologischen Annahme, daß in den Zellen isolierte elementare *Lebenseinheiten* (nach HERTWIG „*Bioblasten*“) vorhanden sind. Durch ein Agens mit mehreren verankerungsfähigen Gruppen könnten verschiedenartige Bioblasten miteinander verkoppelt und dadurch in ihrer sonst freien Beweglichkeit beeinträchtigt werden. Davon abgesehen würde aber auch schon die bloße Vereinigung eines Bioblasten mit dem Agens eine Schädigung des ersteren erklären können.

Der Vortragende geht dann noch auf die Frage ein, welcher Art die Verbindung des Heilmittels mit dem Chemoceptor sein könnte, und gelangt unter anderem zu einer Erklärung für den Mechanismus der antagonistischen Wrkg. von *Alkaloiden*, wie z. B. Atropin und Pilocarpin.

Als in praktischer Beziehung verheißungsvolles Ergebnis der chemotherapeutischen Arbeiten charakterisiert der Vortragende zum Schluß die Entdeckung des Arsenophenylglycins und seiner therapeutischen Eigenschaften; es hat sich im Tierversuche vollkommen bewährt; selbst wenn es sich für die menschliche Therapie nicht bewähren sollte, so ist doch der Weg gezeigt, der zum Ziele führen muß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 17—47. 23/1. 1909. [31/10. 1908].) PRAGER.

F. Nagelschmidt und F. L. Kohlrausch, *Die physiologischen Grundlagen der Radiumemanationstherapie*. Die Radiumemanation kann von der Lunge, sowie vom Magen- und Darmkanal resorbiert werden, nicht von der Haut aus. Der größte Teil dieses Gases verläßt den Körper wieder durch die Ausatemungsluft in relativ kurzer Zeit. Ein geringerer Teil wird durch die Faeces wieder ausgeschieden, sehr wenig kann in Leber und Galle deponiert werden. Solange sich Emanation im Körper befindet, sendet sie Strahlen aus, die in den Geweben zur Wrkg. gelangen können und vollkommen den Radiumstrahlen selbst äquivalent sind. Der Ausfall der Urinunterss. war negativ. (Biochem. Ztschr. 15. 123—63. 24/12. [19/11.] 1908. Berlin. Finsenkl.) RONA.

A. Thiroux und L. Teppaz, *Behandlung der Baleri beim Pferde mit Auripigment*. Nachdem die Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 651; C. 1908. II. 1890) die günstige Wrkg. von Auripigment im Verein mit Atoxyl bei den Trypanosomiasen der Pferde beobachtet hatten, finden sie nunmehr, daß bei der Balerikrankheit der Pferde auch das Aceripigment allein ein sicheres Heilmittel ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 115—16. [11/1.*].) LÖB.

Pharmazeutische Chemie.

O. Tunmann, *Aufgaben und Ziele der Pharmakophysiologie*. Vf. sucht Klarheit zu schaffen über die Zwecke und die Ziele der Pharmakophysiologie 1. für die

Anatomie und 2. für die Morphologie der Drogen, 3. für die Zellinhaltsstoffe, und 4. zeigt Vf. die Bedeutung derselben für die Praxis. Die Pharmakophysiologie hat die Aufgabe, die Arzneipflanzen zu veredeln, und die pharmakophysiologischen Untersuchungsergebnisse müssen für das praktische Leben nutzbar gemacht werden. (Pharm. Zentralhalle 50. 1—10. 7/1.) HEIDUSCHKA.

M. Buysman, Heil- und Nutzpflanzen der Javanen. Es werden folgende Heil- und Nutzpflanzen besprochen: 1. *Euchresta horsfieldii* Benn. 2. *Abelmoschus esculentus* W. A. 3. *A. moschatus* Mih. 4. *Abroma angusta* L. 5. *A. fastuosa* R. Br. 6. *Abrus pulchellus* Wall. 7. *A. precatorius* L. 8. *Abutilon atropurpureum* Bl. 9. *A. bistum* Lam. 10. *A. indicum* G. Don. 11. *Acacia concinna* D. C. Soll in der Frucht Saponin, in der Rinde etwas Alkaloid enthalten. 12. *A. Furnesiana* W. Der Stamm schwitzt viel Gummi aus. 13. *A. Hooperiana* Zipp. Hat eßbare Blätter. 14. *A. Intra* W. 15. *A. leucophloea* W. Soll Bassoragummi, nach LINDLEY das Koeteragummi des Handels liefern; in Britisch-Indien soll ein Gift aus dem Holze destilliert werden. In der Rinde finden sich 20,8% Gerbstoff. 16. *A. pennata* W. Die Rinde soll 8,8% Gerbstoff enthalten. 17. *A. tenerrima* Jnuch. Enthält in der Rinde ein giftiges Alkaloid (Herzgift). 18. *A. tomentosa* Bth. 19. *Acalypha densiflora* Bl. 20. *A. hispida* Burm. 21. *A. indica* L. 22. *Acer laurinum* Hassk. 23. *Achyranthes aspera* Lam. Besitzt eine kalireiche Asche. 24. *Acorus terrestris* Rumph. 25. *Acronychia arborea* Bl. 26. *Actinodaphne angustifolia* Nees. 27. *A. glabra* Bl. 28. *A. glomerata* Nees. 29. *A. macrophylla* Nees. 30. *A. procera* Nees. 31. *A. sphaerocarpa* Nees. 32. *Adamia cyanea* Wall. 33. *Adelia neriifolia* Wt. 34. *Adenanthera microsperma* Tg. B. 35. *A. paronina* L. 36. *Adenocrepis javanica* hq. Die Rinde wird zum Rotfärben und auch als Seife verwendet. 37. *Adhatoda Betonica* Nees. 38. *A. Vasica* Nees. 39. *Aechmandra Blumeana* M. J. ROEMER. Die Früchte werden wie Gurken gegessen. 40. *A. indica* Wight. (Apoth.-Ztg. 23. 581—82. 12/8. 1908; 24. 43—44. 16/1. 1909. Nongko-Djadjin.) HEIDUSCHKA.

S. Artault de Vevey, Die Roßkastanie. Vf. berichtet zunächst über eine Reihe von physiologischen Verss. mit Argyrin = Argyrenetin, dem Spaltungsprod. des Argyrescins von FRÉMY, welches ein sehr stark, aber auch unsicher wirkendes Arzneimittel ist. Dies *Argyrin* oder *Argyrenetin* besitzt die Eigenschaften des FRÉMYschen Saponins; hell gelblich graues, harziges Pulver, Geruch lakritzenartig, Geschmack anfangs süß, später intensiv bitter, wl. in k. W., leichter in h. W. zu einer stark schäumenden Fl., l. in allen Verhältnissen in A., unl. in Ä. und schwefelsäurehaltigem W., schm. beim Erhitzen und verbrennt mit stark rußender Flamme. Sämtliche Lsgg. opalisieren und fluoescieren; Alkalien erleichtern die Lsg. in W. Der Staub des Argyrins reizt stark zum Niesen, ruft Leibschmerzen und allerlei Beschwerden hervor. Die wss. und alkoh. Lsgg. des *Argyrescins* von FRÉMY scheiden beim Erkalten eine gelatinöse M. ab, die sich in der Hitze von neuem verflüssigt. Die Angabe, daß *Argyrescin* sich aus verd. alkoh. Lsg. nach einiger Zeit in mkr. silberweißen Krystallen abscheidet, ist falsch; es handelt sich hier einfach um Gipkrystalle. Das *Argyrescin* ist l. in konz. H₂SO₄; die Angabe, daß diese Lsg. sich auf Zusatz von W. rot färbt, ist ebenfalls unzutreffend, da eine derartige Färbung nur in Ggw. von Verunreinigungen auftritt. Durch die SS. wird das *Argyrescin* gemäß der Gleichung: C₅₄H₈₆O₂₄ = C₄₈H₆₂O₁₉ + 2C₆H₁₂O₆ in *Argyrenetin* und Glucose gespalten. — Die besten Resultate erhielt Vf. mit der aus gleichen Gewichtsmengen 75%ig. A. und frischem Fruchtfleisch der Roßkastanie bereiteten Alkoholatur, die alle Jahre erneuert werden muß. Diese Alkoholatur ist ein spezifisches Mittel gegen alle Arten von Krampfadern, speziell gegen Hämorrhoiden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 696—704. Dez. 1908.) DÜSTERBEHN.

Roger Douris, *Über Thiodine*. (Vgl. C. 1907. I. 1449.) M. WEISS (Wiener med. Wochenschrift) schrieb dem von ihm dargestellten Thiodine die Konstitution $SC(NH \cdot C_2H_5)(NH_2 \cdot C_2H_5J)$ zu. Zu seiner Darst. erhitzt man Thiosinamin (Allylthioharnstoff) in molekularen Verhältnissen mit Äthyljodid 20—25 Min. unter Rückfluß und erhält so farblose Krystalle vom F. 69° , die all. sind in W., weniger l. in A., und deren wss. Lsg. schwach sauer reagiert. Da mit konz. HNO_3 auf dem Wasserbade nicht Oxydation des S zu H_2SO_4 , sondern nur Oxydation zu Äthansulfosäure eintritt, so ist C_2H_5 direkt am S gebunden, und das Thiodine ist ein Derivat des Isothioharnstoffes, entweder das *Jodhydrat des Iminoallylthiocarbaminsäureäthyläthers*, $C_2H_5 \cdot S \cdot C(:NH \cdot HJ) \cdot NHC_2H_5$, oder das *Jodhydrat des Allyliminothiocarbaminsäureäthyläthers*, $C_2H_5 \cdot S \cdot C(NH_2 \cdot HJ)(:NC_2H_5)$. — Das Pikrat bildet gelbe Krystalle, welche bei 114° sintern u. bei 123° schm. — Das Chlorhydrat der Base (das *Chloräthylat des Thiosinamins*), $C_6H_{11}N_2S \cdot HCl$, entsteht aus Thiodine u. $AgCl$ und bildet farblose, sehr hygroskopische Krystalle, seine Platinchloridverb. bildet Krystalle. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 629—31. Nov. 1908. Ecole sup. de Pharm. de Paris.) BLOCH.

Jean Fricotel, *Über die Schwankungen des Alkaloidgehaltes in einigen Extrakten*. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von RIBAULT (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 495; C. 1908. II. 1625) hat auch Vf. eine mehr oder weniger rasche Abnahme des Alkaloidgehaltes bei einer Reihe von Extrakten, die nach der Vorschrift des Codex vom Jahre 1884 dargestellt worden waren, festgestellt. Diese Abnahme des Alkaloidgehaltes beschränkt sich aber nicht auf die Solanaceenextrakte, sondern trifft auch bei den Cicuta-, Aconitum- und Opiumextrakten zu. Bei den weichen Extrakten nimmt der Alkaloidgehalt sowohl in festverschlossenen, als auch in offenen Gefäßen mit der Zeit infolge von Zers. der Alkaloide ab. Diese Erscheinung macht sich bei den aus gereinigten Säften hergestellten Extrakten, sowie bei den Belladonnawurzel- und Hyoscyamussamenextrakten gleich nach ihrer Herst. bemerkbar, weil neben der Zers. der Alkaloide eine Zunahme des Wassergehaltes auftritt, welche eine weitere Abnahme des Alkaloidgehaltes hervorruft. Bei den Extrakten aus Datura- und Cicutasamen verläuft diese Erscheinung dagegen normal, weil die Schwankungen im Wassergehalt nahezu gleich Null sind. Andererseits wird die Erscheinung bei den Aconit- und Opiumextrakten anfangs dadurch verzögert, daß in der ersten Zeit der Wassergehalt der Extrakte abnimmt. In den trockenen Extrakten findet eine derartige Abnahme des Alkaloidgehaltes nicht statt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 687—91. Dez. 1908.) DÜSTERBEEN.

Wippern, *Über Sirupus Thymi*. Auf folgende Weise erhält man ein haltbares Prod.: 900 g Herb. Thymi D. A.-B. konzentriert werden mit 700 g A. und 200 g Glycerin durchfeuchtet und bedeckt einige Stdn. beiseite gestellt, mit 3 kg W. vermengt und bei zweimaligem täglichen Durchkneten 4—5 Tage bedeckt stehen gelassen. Dann preßt man ab, filtriert die Kolatur (ca. 3 kg) und löst darin kalt oder durch schwaches Erwärmen in bedeckter Schale so viel Zucker, daß das Gesamtgewicht des Sirups = 6,3 kg ist. Dieser Saft entspricht einem Thymianaufguß 1:7. Dem fertigen Sirup wird noch Ölzucker (aus 20 g Zucker und genau 9 Tropfen Ol. Thymi aeth.) zugesetzt. (Apoth.-Ztg. 24. 25—26. 9/1.) HEIDUSCHKA.

John Lothian, *Mitteilung über Ichthyol-Resorcinseife*. Vf. beobachtet, daß sowohl beim Waschen mit überfetteter Ichthyol-Resorcinseife und h. W. sich unl. Partikeln abscheiden, als auch beim Lösen dieser Seife in h. W. sich ein anscheinend unl. Salz bildet. Ichthyol gibt mit gel. Resorcin keine Rk., bei Ichthyolsalicylsäureseife bleibt das Ichthyol gel. Vf. ist der Meinung, daß das Ichthyol auf das Resorcin

einwirkt. Das Ichthyol lag nicht als NH_4^- , sondern als Na-Salz vor. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 801. 19/12. [16/12.*] 1908. Edinburgh.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturrechemie.

D. Prianschnikow, Zur physiologischen Charakteristik der Ammoniumsalse.

Durch weitere Verss. konnte Vf. bestätigen, daß die *Ausnutzung von Phosphorit* in Sandkulturen durch Einführen von Ammoniumsulfat als partieller Ersatz von Natronsalpeter wesentlich beeinflußt wird. Vf. glaubt, daß die *physiologische Acidität der Ammoniumsalse* bei der Steigerung der P_2O_5 -Aufnahme durch Ammoniumsulfat bei Ggw. verschiedener Mengen CaCO_3 eine wichtige Rolle spielt. Durch Beigabe von NaNO_3 zum $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wird die schädliche Wrkg. des letzteren gänzlich aufgehoben, durch Einführung von NH_4NO_3 wird dies nur zum Teil erreicht. Bei zunehmender Menge von CaCO_3 nimmt der Gehalt an P_2O_5 ab. Ohne den Kalk sind die Pflanzen mit P_2O_5 übersättigt, jedoch fällt die Ernte wegen der s. Rk. der Nährslg. niedrig aus. Daher erklärt sich die günstige Wrkg. der kleinen CaCO_3 -Gaben und der Phosphorsäurehunger der Pflanzen bei zu großen Kalkgaben. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26 u. 716—24. 28/1. 1909. [6/11. 1908.]) BRAHM.

K. Andrlík und J. Urban, *Der Nährstoffverbrauch der Rübe im 1. Vegetationsjahre und seine Beziehung zum Zuckergehalte der Wurzeln. Nachtrag.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 31. 149—78; 32. 559—75; 33. 83—94; C. 1907. I. 496; 1908. II. 436. 1952) teilen Vff. ausführliche Versuchsergebnisse mit, die wiederum bestätigen, daß der *Nährstoffverbrauch* der Rübe von der Menge der im Boden vorhandenen, der Pflanze zugänglichen Nährstoffe, der Menge der Ndd. und dem Charakter des Samens abhängig ist. Der Nährstoffverbrauch war sehr verschieden, und ist der wirklich unerläßliche Bedarf von dem Luxusverbrauch zu unterscheiden. Im Mittel beträgt ersterer nach HOFFMANN auf 100 dz. Rüben an P_2O_5 , N u. K_2O 17,8, 39,2, 30,4 kg, nach WILFERTH 15,5, 40,0, 33,3 kg. Vff. fanden nachstehende Werte: 16,3, 34,9, 42,1 kg. Nur in seltenen Fällen sind diese günstigen Verhältnisse vorhanden, meistens wird die Rübe bei Luxusverbrauch gezüchtet, der um 7,5, 28,8 und 42,1 kg häufig höher ist. Auch das gegenseitige Verhältnis von Nährstoffen ist keine konstante Größe. Auf 1 Teil P_2O_5 entfielen 2,16 bis 7,39 Teile N und 2,71 bis 5,21 Teile K_2O . Optimal beträgt dieses Verhältnis auf 1 Teil P_2O_5 , 2,15 Teile N und 2,59 Teile K_2O . Nach den Erfahrungen der Vff. empfiehlt es sich, nicht zu starke Düngergaben zu benutzen, damit nicht die Rübenqualität leidet. In der Praxis lassen sich die Nährstoffe auf billigere Weise ersetzen, da das Rübenkraut 50—60% der Nährstoffe der Ernte ersetzt, wenn man es direkt auf dem Felde als Dünger beläßt oder indirekt als Mist, Jauche oder Schlamm wieder zuführt. Je nach den verschiedenartigen Einflüssen in der Frage des Nährstoffverbrauches wird der ermittelte und der unerläßliche Verbrauch sich verschieden darstellen, bedingt durch den während der Vegetation überwiegenden Einfluß. Ähnlich liegen auch die Bedingungen bezüglich des gegenseitigen Verhältnisses der Nährstoffe, in welchem sie die Rübenpflanze in ihrem Organismus aufgespeichert hat. Jener Verbrauch u. jenes Nährstoffverhältnis sind in Betracht zu ziehen, die ausgiebige Ernten und hoch zuckerhaltige, an Kali und N arme Rüben erzeugt haben. Bei Züchtung zuckerreicherer Rüben muß das Verhalten derselben auf den Verbrauch und das gegenseitige Verhältnis der Nährstoffe genau verfolgt werden unter Berücksichtigung des individuellen Charakters der einzelnen Rüben. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 221—40. Januar. Prag. Versuchsstat. f. Zuckerindustrie.) BRAHM.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Ssamojlow, *Zur Frage nach den Wachstumspolyedern der Isostrukturkörper.* (Vgl. C. 1908. I. 832.) Isostrukturstoffe zeigen dieselbe Pseudosymmetrie, u. jeder ihrer einfachen Formen soll dieselbe Bedeutung bei den Wachstumspolyedern zukommen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 1311—14. 3/2. 1909. [29/12. 1908.] Moskau.) V. ZAWIDZKI.

W. N. Hartley, *Lithium in radioaktiven Mineralien.* (Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 127—35. — C. 1908. II. 1286.) BLOCH.

E. T. Allen und W. P. White, *Diopsid und seine Beziehungen zu den Calcium- und Magnesiumsilicaten.* Die Fortsetzung der (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 21. 89; 22. 385; C. 1906. I. 955; 1907. I. 749) begonnenen Studien galt dem Diopsid. Bei der Synthese erwies es sich als schwer, reine Magnesia zu erhalten, da alle Proben mindestens 0,5% CaO enthielten. Am reinsten war schließlich ein von BAKER u. ADAMSON hergestelltes „basisches Carbonat“ mit nur 0,07% CaO. Die Synthese von Diopsidsubstanz durch Zusammenschmelzen der Konstituenten war leicht. Die Darst. größerer Krystalle aus geschmolzenem Calciumchlorid konnte nicht in HCl-Gas vorgenommen u. vollendet werden, da dieses Zers. in Calciumchlorid, Tridymit und Magnesiumpyroxen bewirkt. — Bezüglich der Resultate schreiben Vf. folgendes: 1. Die Endglieder des Systems CaSiO_3 — MgSiO_3 sind enantiotrop. Beim ersten liegt der Inversionspunkt bei 1190°. Die α -Form, Pseudowollastonit, ist in der Natur unbekannt, die β -Form ist Wollastonit. Die β -Form des Magnesiumsilicats ist der in Meteoriten u. in Verwachsung mit Enstatit vorkommende Magnesiumpyroxen (Klinoenstatit, TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 26. 1; C. 1907. II. 627), der bei 1365° in eine rhombische, in der Natur nicht vorkommende Form übergeht. — 2. Es gibt in dem System nur eine stabile, mit dem Diopsid identische Verb., $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3$, mit F. 1380° u. D. 3,275. — 3. Ein Eutektikum zwischen Diopsid und Pseudowollastonit tritt auf bei 60% Diopsidgehalt u. 40% CaSiO_3 (F. 1348°). Ein zweites hat 68% MgSiO_3 :32% CaSiO_3 , ist zusammengesetzt aus 95,5% eines Mischkrystals (62,5 Diopsid u. 37,5 Mg-Silicat) u. 4,5% α - MgSiO_3 u. hat F. 1375°. — 4. Das System weist 6 feste Lsgg. auf, von denen aber nur 2 mehr als 3 oder 4% der schwächer vertretenen Komponente enthalten, nämlich: a) β -Calciumsilicat (Wollastonit) bildet eine gesättigte Lsg. mit etwa 17% Diopsid (8% MgSiO_3), wenn die Krystallisation bei etwa 1050° eintritt. Wollastonit kann also $\frac{17}{88} = 20\%$ seines eigenen Gewichts lösen. b) Diopsid löst ungefähr 60% seines eigenen Gewichts. Diese Lsg. mit 66,5% MgSiO_3 :33,5% CaSiO_3 ist dem Diopsid selbst sehr ähnlich, ihr F. ist nur 3° niedriger, die D. u. die optischen Eigenschaften weichen nur wenig ab. — 5. Die Kurve der spezifischen Volumina besteht aus drei gut gesonderten Ästen, der erste enthält die Volumina der mechanischen Mischungen von Pseudowollastonit (α - CaSiO_3) u. Diopsid, der zweite das der festen Lsgg. von Magnesiumpyroxen (β - MgSiO_3) in Diopsid, der dritte die Volumina der Gemische der oben erwähnten gesättigten Mischkrystalle und des freien Magnesiumpyroxens. Das Volumen der festen Lsgg. ist größer als die Volumensumme der Konstituenten. Bei der Zus. des Diopsids weist die Kurve ein scharfes Minimum auf. — Bezüglich der von WRIGHT u. LARSEN angestellten optischen Unterss., der Ätzfigurenstudien, der Einrichtung eines Mikroskops für Beobachtungen bei hohen Temp., der Best. der Eutektika u. Inversionspunkte sei auf das Original verwiesen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 27. 1—47. Januar. Carnegie Institution of Washington.) ETZOLD.

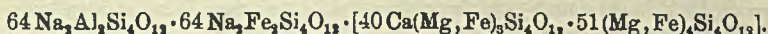
F. Zambonini, *Die morphotropischen Beziehungen zwischen Enstatit, Diopsid, Hedenbergit, Ägirin und Spodumen*. Nach ihren Formeln [in der angegebenen Reihenfolge: $MgSiO_3$, $CaMg(SiO_3)_2$, $CaFe^{II}(SiO_3)_2$, $NaFe^{III}(SiO_3)_2$, $LiAl(SiO_3)_2$] sind sich die fünf Metasilicate chemisch ähnlich, besitzen auch nabestehende kristallographische Konstanten u. Analogien in den Formelreihen (der gewöhnlich als rhombisch beschriebene Enstatit steht zum sicher monoklineu künstlichen Magnesiummetasilicat im Verhältnis der Polysymmetrie), sie bieten daher ein vortreffliches Material für morphotropische Unterss. Auf die sehr spezielle kristallographische Unters. und Beschreibung kann nicht eingegangen werden, erwähnt sei nur, daß, wenn man die beiden Untergruppen Diopsid-Hedenbergit, Ägirin-Spodumen aufstellt, in beiden sich folgende merkwürdige Eigenschaft zeigt: dem größeren Molekularvolumen entsprechen höhere Werte für das Mol.-Gew., für D., für die topischen Parameter u. für das molekulare Brechungsvermögen. (Ztschr. f. Krystallogr. 46. 1—72. 26/1. Neapel.)

ETZOLD.

O. H. Erdmannsdörffer, *Über die systematische Stellung der Harzer Keratophyre*. Die systematische Stellung der Harzer Keratophyre und Diabase wurde strittig, als die Keratophyre zu den Alkaligesteinen (-trachyten) gestellt wurden und damit den zur Alkalikalkreihe gerechneten Diabasen fremdartig gegenüberstanden. Vf. führt den Beweis, daß an der Zugehörigkeit mitteldevonischer Keratophyre des Mittelharzes zur Alkalireihe nicht gezweifelt werden kann, und daß die Bruchberg-Ackerdiabase, gewisse rheinische Typen der „Diabasfamilie“, sowie einige mit den mittelharzer Keratophyren eng verbundene Diabase Glieder der Essexit-Theralithreihe sind. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 33—41. 15/1. Berlin.)

ETZOLD.

U. Grubenmann, *Über einige Schweizerische Glaukophangesteine*. Aus der untenstehenden Analyse des Glaukophans von LAVINTZIE im Bagnetal (Wallis) (D. 3,155) resultiert die Formel:



Das Verhältnis der Alkali amphibolmoleküle zur Summe der Aktinolithmoleküle ist somit annähernd 2:2:3. Von sonstigen Glaukophanen unterscheidet sich der vorliegende durch ungewöhnlich viel Eisen, das sich auch durch die hohe D. bemerkbar macht. Am meisten nähert sich der Chemismus dem des Crossits von Costa Hills, Berkeley (Californien), aber die Auslöschungsschiefe des Glaukophans von Bagnetal erreicht nicht die des Crossites, welche von MURGOČ auf (010) für b:c mit 16° angegeben wird.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
52,76	0,94	6,80	10,38	8,45	2,25	9,38	1,11	7,20
		H ₂ O unter 100°		Glühverlust		Summe		
		0,08		0,44		99,79		

(Festschrift von HARRY ROSENBUSCH, Stuttgart 1906; Ztschr. f. Kystallogr. 46. 128. 26/1. Ref. WEBER.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

M. Vogtherr, *Über Butter- und Käseprüfer*. (Vortrag auf der 13. Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, E. V., am 25.—28/9. 1908 in Sondershausen.) Vf. beschreibt Ausführung und Haud-

habung des von ihm konstruierten Butterprüfers zur Best. des Wasser- und Fettgehalts u. eines dem gleichen Zwecke dienenden Käseprüfers. Die Auflösung der Eiweißstoffe geschieht mittels Amylschwefelsäure (je 0,5 l H_2SO_4 [D. 1,835] und W. + 40 ccm Amylalkohol). Der Butterprüfer ist oben und unten kugelig erweitert und trägt im mittleren zylindrischen Teile eine Skala, an der die Wasser- und Fettprocente, letztere unter Benutzung einer beigegebenen Tabelle, abzulesen sind. Der Butterprüfer ist am oberen Ende offen u. wird durch einen als Glaszylinder ausgebildeten und 10 g Butter fassenden Stöpsel verschlossen. Der Käseprüfer ist ähnlich, dem hohen Wasser- und Eiweißgehalte des Käses Rechnung tragend, konstruiert. Bei beiden Prüfern wird die Verwendung einer Zentrifuge vermieden. Zu beziehen von Dr. M. VOGTHERB, Berlin SW., Wilhelmstr. 20. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 21—26. 30/1.)

RÜHLE.

B. Burri und W. Staub, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Milchkatalase*. Der App. gründet sich auf das Prinzip des im Meßrohr gleitenden Agarpfens und ist in seiner Ausführung dem von KOESTLER (S. 317) kürzlich beschriebenen, dem gleichen Zwecke dienenden App. ganz ähnlich. Er ist zu beziehen von A. ZIEGLER in Bern, Buhlplatz (Niederlage der Firma C. DESAGA in Heidelberg). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 88—89. 15/1. 1909. [21/11. 1908.] Bern-Liebefeld. Schweiz. milchwirtschaftl. u. bakteriolog. Anst.)

RÜHLE.

M. Federer, *Apparat zur einfachen Fettsäurebestimmung in Seifen*. Zunächst füllt man das Becherglas *a* (s. Fig. 12) mit W. u. hängt die mit dest. W. gefüllte Bürette mittels eines Drahtes ein. Dann löst man 20 g der zu untersuchenden Seife in ca. $\frac{1}{3}$ l W. unter Erwärmung und zers. diese Seifenlag. mittels ca. 30 ccm 25%ig. H_2SO_4 unter Erhitzen, bis die Fettsäure klar oben auf schwimmt. (Zeitdauer ca. 1 Stde.) Das so erhaltene Gemisch gießt man quantitativ in den Trichter der aus *a* herausgenommenen Bürette, wobei die wss. Lag. aus dem engeren Röhrchen *d* abfließt, während die Fettsäure in *b* bleibt. Die am unteren Ende von *b* befindliche Glaswolle hält ev. mitgerissene Fetttropfchen zurück. Ist alle Fettsäure in der Bürette, so stülpt man über das Ausflußröhrchen *d* einen kurzen Schlauch, gießt nochmals bis zur gänzlichen Füllung von *d* langsam h. W. in die Bürette, läßt so lange ablaufen, bis der untere Rand der Fettsäureschicht auf 20 steht, und nimmt den Schlauch rasch ab. Hierbei ist zu vermeiden, daß die Fettsäure bis zur Glaswolle sinkt. Nun hängt man die Bürette wieder in *a* ein, läßt sie eine Zeitlang in sd. W. stehen und bestimmt dann das Volumen, das, mit 0,85 (der mittleren D. der Fettsäuren bei dieser Temp.) oder der ev. genau bekannten der Fettsäure multipliziert, das Gewicht der Fettsäure ergibt. Letzteres, mit 5 multipliziert, zeigt den Fettgehalt der Seife in Prozenten. (Seifensieder-Ztg. 35. 1362—63. 2/12. 1908. aus International. Wäscherei-Zentralblatt 1908. Nr. 41/42.)

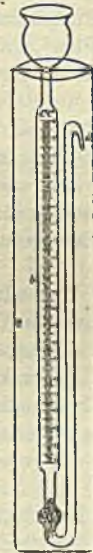


Fig. 12.

VOLLAND.

F. Pilz, *Eine Modifikation des Stohmannschen Kartoffelprobers*. Vf. beschreibt einen modifizierten *Kartoffelprober*, der dadurch ausgezeichnet ist, daß die bei dem STOHMANNschen Kartoffelprober vorhandene große Wasseroberfläche durch eine kleine mit Markeneinstellung ersetzt ist. Der App. besteht aus einem zylindrischen

Gefäß zur Aufnahme der Kartoffeln und einem helmartigen, mit Marke versehenen Aufsatz. Beide sind mit korrespondierenden gut geschliffenen Rändern versehen. Die Übereinstimmung in den Ergebnissen zwischen den beiden App. ist gut, die Einstellung beim neuen App. erfolgt schnell. Der Apparat wird von der Firma ROHRBECK'S Nachf. geliefert. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 42—45. Januar.) BRAHM.

Joel H. Hildebrand, *Über die colorimetrische Demonstration der dissoziierenden Wirkung von Wasser durch Jones und Allen.* (cf. Amer. Chem. Journ. 18. 377; C. 96. II. 6.) Nach JONES und ALLEN ist eine alkoh. Lsg. von *Phenolphthalein* und *Ammoniak* farblos und wird erst beim Zusatz von W. rot. Durch Vermehrung des A.-Gehalts wird die Färbung wieder zurückgedrängt. Die genannten Forscher nehmen an, daß das W. das Entstehen des rotgefärbten Ions veranlaßt. Demgegenüber ist hervorzuheben, daß das Dissoziationsvermögen von A. zwar bedeutend geringer ist als das von W., aber nicht so klein, als daß hierdurch die Entfärbung vollständig zu erklären wäre. Nach neueren Forschungen ist die Färbung des Phenolphthaleins gar nicht auf das Entstehen der Ionen, sondern durch die B. einer tautomerer roten Modifikation in basischen Lsgg. zurückzuführen. Man müßte dann schließen, daß die Ggw. des A. das Gleichgewicht zwischen der farblosen u. der gefärbten Modifikation zugunsten der ersteren verschiebt. Dann dürfte die Wrkg. des A. auf verschiedene *Indicatoren* eine spezifische sein. Absorptionsmessungen in wss. u. alkal. Lsgg. von *Lackmus*, *Nitrophenol* u. *Rosolsäure* zeigten dementsprechend, daß die Wrkg. des A. auf diese Indicatoren wesentlich geringer ist. Folglich kann die Farbänderung nicht allein durch die Änderung der Ionenkonzentration bedingt sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1914—16. Dez. 1908. Univ. of Pennsylvania.) SACKUR.

Henry G. Greenish und R. Elliott Griffiths, *Mikroskopische Identifizierung der grünen Extrakte.* Vf. zeigten, daß sich bei grünen Extrakten, infolge ihrer Herstellungsweise aus frischen Pflanzenteilen, die botanische mikroskopische Prüfung sehr gut selbst in den Fällen, wo die chemische Prüfung versagt, zur Identifizierung eignet. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 834—37. 26/12. [8/12.] 1908.) HEIDUSCHKA.

C. F. Hagedorn, C. H. Dempwolf jun. und F. B. Carpenter, *Bericht über die Analyse von Phosphatgestein.* Die Unters. von vier Mustern Phosphatgestein auf ihren Gehalt an Phosphorsäure, Feuchtigkeit, Fe_2O_3 und Al_2O_3 durch 31 verschiedene Chemiker nach teilweise verschiedenen Methoden hat außerordentlich schlecht übereinstimmende Resultate ergeben, so daß eine Einigung der Interessenten über die anzuwendenden Methoden und die Ausarbeitung detaillierter Vorschriften dringend erwünscht ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 41—44. Januar.) HENLE.

L. H. Duschak, *Der gemischte Barium-Strontiumchromatniederschlag.* HULETT und DUSCHAK (Ztschr. f. anorg. Ch. 40. 196; C. 1904. II. 475) haben gezeigt, daß die Ggw. von BaCl_2 sowohl, als von HCl und W. in BaSO_4 , am leichtesten durch die Annahme erklärt werden kann, daß der Nd. ein isomorphes Gemisch von BaSO_4 mit einem oder mehreren Ba-Salzen ist. Dieser Nd. gehört zu einer der beiden allgemeinen Klassen einfacher isomorpher Gemische, und zwar zu der, die mehrere Salze desselben Metalls enthält. Zur anderen Klasse gehören solche Gemische, die zwei oder mehrere Metalle an dasselbe Säureradikal gebunden enthalten. Der gemischte Nd. von Barium- und Strontiumchromat, der sich bei der Trennung von Ba und Sr nach FRESSENIUS bildet, gehört zu der zweiten Klasse einfacher isomorpher Gemische. Die Unterss. dieses Nd., über die Vf. in der vorliegenden Abhandlung

berichtet, haben ergeben, daß in einer gesättigten Lsg. von Bariumchromat bei Ggw. bestimmter Mengen von Strontiumchromat und Essigsäure ein gemischter krystallinischer Barium-Strontiumchromatnd. von bestimmter Zus. gebildet wird. Diffusion in diese Substanz findet statt. Sie muß deshalb entweder als feste Lsg. angesehen, oder Diffusion muß als eine mögliche Eigenschaft isomorpher Gemische betrachtet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1827—33. Dez. [Aug.] 1908. Ann. Arbor, Michigan.)
ALEXANDER.

Ercole Raffa, *Über die Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat*. Vf. studiert die Bedingungen, die einzuhalten sind, um konstant und einzig u. allein das Ammoniummagnesiumphosphat zu fällen, indem er die Menge von NH_3 feststellt, die nötig sind, um mit den drei Natriumphosphaten das Ammoniummagnesiumphosphat zu erhalten. Vf. empfiehlt zur *gewichtsanalytischen Best. des Mg* zweckmäßig, wie folgt, zu verfahren: Als Reaktiv nimmt man eine $\frac{1}{2}$ -n. Lsg. von Ammoniumdinitriumphosphat, $\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$, die man aus proportionalen Mengen von NH_3 u. Phosphat darstellt. Die zu prüfende Lsg. muß etwa 0,3—0,5% Mg enthalten, da bei stärkerer Konzentration ein zu voluminöser Nd. entstehen könnte, und bei geringerer Konzentration die Kryställchen leicht zu sehr an den Wänden des Gefäßes haften. Zu 20—25 ccm des Reaktivs läßt man rasch 10 ccm der zu prüfenden Lsg. fließen, rührt um, ohne die Wände zu berühren, läßt vollständig sich absetzen, dekantiert über einem tarierten Filter oder dem GOOCHschen Tiegel, wäscht mit 2,5% NH_3 bis zum völligen Verschwinden des Chlors u. verfährt im übrigen in der für die Best. von Pyrophosphat angegebenen Weise. Auch *titrimetrisch* läßt sich das Mg annähernd genau in folgender Weise bestimmen. Man bringt in einen Zylinder 40 ccm einer $\frac{1}{2}$ -n. $\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ -Lsg., fügt rasch 10 ccm der zu prüfenden Mg-Lsg. hinzu, die völlig neutral sein muß u. nicht mehr als 0,3—0,5% Mg enthalten darf, rührt, läßt sich vollständig absetzen, filtriert über trockenem Filter, nimmt einen beliebigen Teil, fügt 1—2 ccm konz. Essigsäure hinzu und titriert in bekannter Weise mit einer Lsg. von Uranylacetat (1 ccm derselben = 0,0067 PO₄). Diese volumetrische Best. des Mg ist für viele praktisch-technische Zwecke, z. B. bei der Unters. von Zement, Kalkstein etc., zu empfehlen. (Gaz. chim. ital. 38. II. 556—66. 24/12. [5/7.] 1908. Mailand. Allgem. chem. u. anorgan. Lab. Höheres Techn. Inst.)
ROTH-Cöthen.

L. L. de Koninck, *Fällung von Kobalt durch Kaliumnitrit*. Völlige Ausfällung des Kobalts als Kobaltkaliumnitrit wird erzielt, wenn man 5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. $\text{Co}(\text{NO}_2)_2$ mit 2 ccm $\frac{1}{1}$ -n. HNO_3 (D. 1,2) ansäuert und 15 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KNO_2 zufügt. Kobaltkaliumnitrit ist praktisch unl. bei Ggw. von KNO_3 , löst sich aber in beträchtlichem Maße in reinem W. (Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 11—13. Jan. Lüttich.) HENLE.

H. Grossmann, *Nickel- und Kobaltmolybdate*. Auf die Bemerkung von POZZI-ESCOT (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1012; C. 1908. II. 2037) ist zu erwidern, daß nicht W. MARCKWALD, der Vf. des fraglichen Briefes, wohl aber E. MARCKWALD mit den Molybdaten des Co und Ni sich beschäftigt hat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 5. 5/1.)
HENLE.

Mary E. Holmes, *Die Anwendung der rotierenden Anode bei elektrolytischen Trennungen*. Verss. der Verfasserin haben ergeben, daß mit Hilfe einer rotierenden Anode Cadmium unter wechselnden Versuchsbedingungen, d. h. auch bei geringer Stromstärke von Aluminium und Magnesium getrennt werden kann. Die Trennung des Cadmiums vom Chrom gelingt am besten bei hoher Stromstärke mit Phosphorsäure als Elektrolyten, doch läßt sich die Trennung auch bei niedriger Stromstärke

in schwefelsaurer Lsg. durchführen. Die *Trennung des Cadmiums vom Eisen* ist nur bei hoher, aber nicht bei niedriger Stromstärke möglich. Von *Kobalt und Zink* läßt sich Cadmium nur bei niedriger, nicht bei hoher Stromstärke trennen. Die *Trennung von Nickel* ist sowohl bei hoher, als auch bei niedriger Stromstärke durchführbar, gelingt aber besser bei hoher Stromstärke. Die *Trennung des Cadmiums vom Mangan* geschieht am besten bei hoher Stromstärke, kann aber in Ameisensäure als Elektrolyten auch bei niedriger Stromstärke ausgeführt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1865—74. Dez. 1908. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON Lab. of Chem.)

ALEXANDER.

A. Hanisch, *Erprobungen natürlicher Bausteine*. (Vgl. Vf., Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 16. 225; C. 1907. I. 1080.) Tabellarische Übersicht von Druckfestigkeits- und Abnutzungsprüfungen verschiedener Steingattungen, hauptsächlich: Kalkstein, Granit u. Sandstein, neben Angabe des Fundortes, Gefüges, der Farbe, des Gewichtes für 1 cdm und der Wasseraufnahmefähigkeit. Die Druckprüfungen (angegeben in kg auf 1 qcm senkrecht zum Lager) wurden im trocknen (a) und wassersatten (b) Zustande und nach 25-maligem Gefrieren des Materiales (c) vorgenommen. Die Abnutzung (vgl. Vf., Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 17. 83) ist in ccm angegeben. Die gefundenen Werte schwanken für:

	a.	b.	c.	Abnutzung
Kalkstein zwischen	246 u. 2080 (29 Prüfungen)	256 u. 1596 (16 Prüfungen)	231 u. 1626 (18 Prüfungen)	23,3 u. 36,2 (5 Prüfungen)
Granit „	979 u. 2551 (29 Prüfungen)	927 u. 2270 (15 Prüfungen)	1177 u. 2194 (3 Prüfungen)	5,8 u. 10,7 (10 Prüfungen)
Sandstein „	124 u. 1974 (24 Prüfungen)	90 u. 1654 (20 Prüfungen)	83 u. 1881 (19 Prüfungen)	9,9 u. 30,1 (5 Prüfungen)

2 Proben Dolomitskalkstein ergaben 3066 und 3754 (a), 2544 und 3265 (b) und 18,7 und 18,8 für Abnutzung. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 18. 98—111.)

RÜHLE.

Louis E. Levi und E. V. Manuel, *Die Jodzahl der Öle*. Vf. haben bei der Best. der Jodzahl an Stelle des Chlf. CCl_4 oder Pentachloräthan verwendet u. bei vergleichenden Verss. brauchbare Werte erhalten. Vf. ziehen CCl_4 vor, zu dessen Reinigung sie entweder unterschwefligsaures Natrium oder Jodlsg. verwenden. (Journal of American Leather Chemists Association 1908. Dezember; Collegium 1909. 34—35. 23/1.)

RÜHLE.

Friedrich Auerbach und Werner Plüddemann, *Maßanalytische Bestimmung von Ameisensäure und ihren Salzen*. Bei der Titration von HgCl_2 gegen KJ beginnt die Ausscheidung von Hg_2J_2 , schon eher, als die zur Doppelsalzbildung erforderliche Menge von HgCl_2 -Lsg. hinzugefügt ist. Geht man stets von derselben KJ-Menge aus, so ist die Abweichung von den stöchiometrischen Verhältnissen nur von dem Endvolumen der Lsg. abhängig. Es konnte daher empirisch eine Korrektionstabelle aufgestellt werden, welche die genaue Best. von HgCl_2 mittels KJ erlaubt. Theoretische Überlegungen und Rechnungen auf Grund der Annahme eines teilweisen Zerfalles von Kaliumquecksilberjodid führten zur Aufstellung einer Gleichung, welche die empirisch gefundenen Korrekturen mit befriedigender Annäherung bestätigt. Die Reduktion von HgCl_2 durch ameisensaure Salze verläuft in schwach essigsaurer Lsg., bei Ggw. reichlicher Mengen von Natriumacetat, unter 2-stdg. Erhitzung im sd. Wasserbade, quantitativ. Auf diesen Grundlagen konnte die Ameisensäurebestimmungsmethode von PORTES u. RUYSSSEN (C. r. d. l'Acad. des sciences 82. 1504) zu einem genauen Verf. ausgearbeitet werden.

Die zu untersuchende Lsg. wird, falls sie sauer oder alkal. reagiert, neutralisiert u. erforderlichenfalls in diesem Zustande auf ein kleines Volumen eingedampft. Dann bringt man sie unter Zusatz von mindestens 3 g Natriumacetat in ein langhalsiges 100 ccm-Kölbchen und fügt eine genau abgemessene Menge der HgCl_2 -Lsg. hinzu, und zwar so viel, als dem vermutlichen Gehalt an Ameisensäure, zuzüglich 20 bis 70 mg (möglichst 30—50 mg) Ameisensäure, entspricht. Das Kölbchen, welches nicht ganz gefüllt sein darf, wird bis an den Hals in ein sd. Wasserbad gestellt, 2 Stdn. darin belassen, dann abgekühlt und mit W. bis zur Marke aufgefüllt. Man filtriert durch ein trockenes Faltenfilter, verwirft die ersten Anteile des Filtrates wegen etwaiger Konzentrationsänderungen durch Adsorption am Fließpapier und füllt das Filtrat in eine Bürette. Damit werden 2 ccm 1,25-n. KJ-Lsg. — unter Vermeidung einer Verdünnung durch Spülwasser — bis zum ersten Auftreten einer rötlichen Trübung titriert. Die Konzentration der HgCl_2 -Lsg. kann beliebig gewählt werden; sie ist nur nach unten dadurch begrenzt, daß die erforderliche Menge der Lsg. zusammen mit der zu untersuchenden Substanz oder Lsg. in dem Reduktionskölbchen bequem Platz finden muß. Vf. benutzten anfangs eine aus 30 g HgCl_2 und 40 g NaCl in 100 ccm hergestellte, später eine genau doppelt so starke Lsg.; löst man 58,87 g HgCl_2 mit NaCl zu 1 l, so entspricht jeder ccm davon 5 mg Ameisensäure. In jedem Falle empfiehlt es sich, den Gehalt der HgCl_2 -Lsg. in ihrem Ameisensäureäquivalent auszudrücken. Die erforderliche Menge der HgCl_2 -Lsg. wird in ausgewogenen Pipetten oder auch in Büretten abgemessen. (Arbb. Kais. Gesundb.-Amt 30. 178—94. Januar. Berlin.)

PROSKAUER.

Friedrich Auerbach und Werner Plüddemann, *Über den Verlust an Formaldehyd bei der Desinfektion mit Autan*. Vf. bestätigen die schon von anderer Seite aufgestellte Ansicht, daß bei der Desinfektion mit Autan die Verdampfung von Paraformaldehyd und Wasser durch chemische Reaktionswärme herbeigeführt wird. Sie kommen zu diesem Schlusse auf Grund theoretischer Überlegungen. Die Hauptreaktion ist Oxydation von Formaldehyd durch BaO_2 zu ameisen-saurem Salz unter H-Entw.; daneben ist auch Oxydation zu Carbonat und der Übergang von Formaldehyd in Methylalkohol und Formiat zu berücksichtigen. Der durch die Ggw. von Paraformaldehyd katalytisch beschleunigte Zerfall von BaO_2 und W. in Baryt-lsg. u. O spielt nur eine sekundäre Rolle. Aus thermochemischen Rechnungen ergibt sich, daß nahezu 3 Tle. Formaldehyd zerstört werden müssen, um einen Teil Formaldehyd und die zugehörige 6-fache Wassermenge zu verdampfen. Zur Bestätigung dieser Schlüsse wurden Autanpackungen für 80, 40, 10 und $2\frac{1}{2}$ cbm Raum unter den für die Desinfektion vorgeschriebenen Bedingungen verarbeitet und die Rückstände mit besonders ausgearbeiteten Analysenmethoden, welche die Best. von Formaldehyd u. ameisen-sauren Salzen nebeneinander gestatten, untersucht. In den Rückständen wurden bis zu 10% des angewandten Formaldehyds als solcher u. 60—73% in Form von ameisen-sauren Salzen vorgefunden. Die Menge der vorgefundenen Ameisensäure war in 2 Fällen größer, als der Menge des angewandten BaO_2 entspricht, so daß ein Teil davon unter gleichzeitiger Methylalkoholbildung entstanden sein muß. Auf Grund dieser Annahmen glauben Vf., daß der Verlust an Formaldehyd durchweg auf etwa 75% und in einem Falle, bei dem eine Verzögerung der Rk. beobachtet wurde, sogar auf etwa 85% erhöht sei. Sie schließen aus ihren nicht ganz einwandfrei zu bezeichnenden Annahmen u. Verss., daß die Menge des verdampften Formaldehyds nur etwa 2,5 g auf 1 cbm Raum, bei verzögertem Reaktionseintritt erheblich weniger betragen kann, wobei es noch ungewiß sei, welcher Anteil des Dampfes in polymerem, unwirksamem Zustande verblieben ist. Um der amtlichen Desinfektionsanweisung zu genügen, dürfte die Desinfektion mit Autan höchstens für jeweils halb so große Räume angewandt werden, als auf den jetzigen Packungen

angegeben ist. Desinfektionen mit nicht n. Reaktionsverlauf müßten wiederholt werden.

Die *Best. von Formaldehyd und Ameisensäuren Salzen nebeneinander* geschah in der Weise, daß zunächst der Formaldehyd mittels 3%ig. Lsg. von H_2O_2 bei Ggw. von Alkali zu Formiat oxydiert und die nicht zur Bindung von Ameisensäure verbrauchte Alkalimenge zurückeritriert wurde. Als Indicator diente Phenolphthalein. In derselben Probe wurde nach Zerstörung des überschüssigen H_2O_2 durch HgO die Gesamtameisensäure (vgl. vorstehendes Ref.) ermittelt und durch Subtraktion der dem Formaldehyd äquivalenten Ameisensäuremenge die von vornherein vorhandene Ameisensäure gefunden. Die alkal. Rk. der Lsg. wurde vorher durch Neutralisation beseitigt. Vf. zeigen an einem Beispiele den Gang der Analyse, die sich auch auf den im Schlamm befindlichen Paraformaldehyd erstreckte. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 30. 195—215. Januar. Berlin.) PROSKAUER.

Percy H. Walker, *Über die Bestimmung reduzierender Zucker*. Vf. zieht Porzellangoochtiiegel den von ZERBAN und NAQUIN (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 177; C. 1908. II. 1293) empfohlenen Platintiegeln vor u. bleibt bei der Wägung als Cu_2O . (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 341 bis 342. Nov. 1908.) MEISENHEIMER.

A. Hugh Bryan, *Die Fällung reduzierender Zucker durch Bleiessig*. Vf. bestätigt die Angaben von PRINSEN-GEERLIGS (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 932; C. 1908. II. 1538), daß bei der Klärung von *Glucose* oder *Lävulose* haltenden Lsgg. mit *Bleiessig* bei Ggw. von durch *Bleiessig* fällbaren Salzen (Sulfaten, Chloriden, Tartraten) stets reduzierender Zucker mit niedergezogen wird. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 1—4. Jan.) MEISENHEIMER.

Chemische Fabrik Güstrow, Dr. Hillringhaus und Dr. Heilmann, *Zu den Bestimmungen über die Reinheit des Milchezuckers in den verschiedenen Pharmakopöen*. Bei der im Deutschen Arzneibuche enthaltenen Vorschrift zur Prüfung von Milchezucker auf eine Verfälschung mit anderen Zuckerarten hat die Temp. einen großen Einfluß auf die Menge der beim Schütteln mit verd. A. in Lsg. gehenden Substanz. Bei 16° wurden von 8 untersuchten Proben 28—35 mg gel., bei 20° überschritt bereits eine dieser Proben mit 41 mg die zulässige Höchstmenge von 40 mg und bei 28° alle bei dieser Temp. geprüften Proben (5). Das japanische Arzneibuch enthält dieselbe Vorschrift neben der Prüfung mittels konz. H_2SO_4 , mit der Milchezucker bei höchstens 15° nach 1 Stde. nur eine schwache Braunfärbung geben darf. Bei dieser Rk. ist die Temp. u. die Form der Schale von großer Bedeutung; je flacher die Oberfläche der H_2SO_4 ist, je größer also die Schale, um so geringer ist die Färbung des darauf gestreuten Milchezuckers. Es empfiehlt sich somit, andere Prüfungsverf. zu suchen, oder die bisherigen genauer zu fassen. (Chem.-Ztg. 33. 86. 23/1.) RÜHLE.

H. Pellet, *Anwendung der für die Stärkefabrikation bestimmten „Presse sans Pareille“, um das Fleisch der Zuckerrübe in der Kälte analysierbar zu machen*. Läßt man die Zuckerrüben durch eine eigentlich für die Stärkemehlfabrikation bestimmte „Presse sans Pareille“ hindurchgehen, so erhält man einen Brei, der mit Sicherheit bei der Analyse mit Hilfe kalter wss. Extraktion gute Resultate liefert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 335—37. Nov. [9/11.*] 1908.) MEISENHEIMER.

Maurice Pellet, *Bestimmung von Gewicht, Volumen und Oberfläche der Zuckerkrystalle*. Von zahlreichen Zuckerkrystallen, und zwar sowohl von sehr kleinen als

von recht großen, wird *Gewicht, Volumen, Oberfläche und Länge der Hauptachse* gemessen, bezw. berechnet und die Zahlen miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabellen wiedergegeben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 343—50. Nov. 1908.)
MEISENHEIMER.

E. Barbet, *Bemerkungen über die Untersuchungen wässriger Lösungen nach ihren Dichten. Besonderer Fall der Zuckerlösungen.* Vf. weist darauf hin, daß er bereits im Jahre 1878 in der „Sucrerie Indigène“ eine Arbeit veröffentlicht hat, welche dieselben Ziele hatte, wie die Unters. von FOUQUET (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 160; C. 1908. II. 2041). Es wird hervorgehoben, worin beide Arbeiten sich decken und worin sie sich widersprechen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 328—35. Nov. 1908.)
MEISENHEIMER.

L. Vuafart, *Zuckerbestimmung in Melassefutter und denaturiertem Zucker.* Derartige Substanzen enthalten häufig neben Zucker Dextrine, Gummi und ähnliches, welche durch Bleiessig nicht vollständig gefällt werden. Man kann die Anwesenheit dieser Stoffe meist dadurch nachweisen, daß die mit Bleiessig geklärten Zuckerlsgg. eine Fällung mit Alkohol geben. In diesem Falle gibt die polarimetrische Analyse falsche Zahlen; man führt dann die Best. am besten mit FEELINGScher Lsg. aus nach vorangehender Inversion der *Saccharose* mit verd. H_2SO_4 . (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 339—41. Nov. 1908.)
MEISENHEIMER.

Erich Ewers, *Über polarimetrische Stärkebestimmung.* (Vortrag auf der 13. Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, E. V., am 25.—28/9. 1908 in Sondershausen.) Die hier in Frage kommenden Verf. zerfallen in solche, die die Hydrolyse der Stärke bis zur B. von Dextrose durchführen (wie PAROW und NEUMANN, Ztschr. f. Spiritusindustrie 30. 561; C. 1908. I. 557), u. in solche, bei denen es nur zur B. l. Stärke kommt. Von diesen wird das Verf. von LINTNER (S. 48) und das des Vfs. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 150; C. 1908. I. 2081) eingehend besprochen. Ersteres verlangt eine weitgehende Zerkleinerung des Materiales (Sieb von 0,2 mm Maschenweite) und giebt dann gut übereinstimmende Werte. Das Verf. des Vfs. verlangt nur ein Mehl, das ein Halbmillimetersieb passiert hat. Beide Verf. geben bei Parallelverss. Unterschiede nur von 0—0,3% der Stärke in der Trockensubstanz. Das Verf. des Vfs. bietet den Vorteil der geringen Acidität und langen Haltbarkeit der Lsg., sowie der Verwendung größeren Mehles gegenüber dem LINTNERschen Verf.; letzteres bietet den Vorteil, daß Erhitzen und Temperieren vermieden wird.

Bei Bestat. der Stärke in *Schokolade* auf polarimetrischem Wege wird die Drehung des Rohrzuckers und anderer l. Kohlenhydrate ausgeschaltet, indem 10 g Substanz mit verd. HCl (1,124%ig.) 24 Stdn. bei Zimmertemp. maceriert werden; hierbei wird eine Lsg. der Stärke vermieden. Dann wird filtriert und 50 ccm des möglichst klaren Filtrats im 100 ccm-Kölbchen $\frac{1}{4}$ Stde. im sd. Wasserbade erhitzt. Nach Klärung (bei Kakao mit Bleiessig) wird aufgefüllt und polarisiert. Gleichzeitig wird die Best. der Gesamtdrehung nach dem Verf. des Vfs. ausgeführt. Der Unterschied beider Polarisationen gibt die Drehung der vorhandenen Stärke an.

Vf. nimmt für sein Verf. die gleiche Genauigkeit, wie sie das LINTNERsche Verf. erreicht, in Anspruch. Eine absol. genaue Best. der Stärke in Zerealien ist zurzeit noch unmöglich. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 8—14. 15/1.)
RÜHLE.

E. Schaffnit, *Zur Mehlintersuchung.* Beschreibung, an Hand von Abbildungen, eines Apparates, der eine Vereinigung des HAREschen Tropftrichters und des Scheidetrichters darstellt und gestattet, die einzelnen Mehlbestandteile (Verun-

reinigungen, das eigentliche Mehl und Kleberzellen) durch Sedimentierung in Chlf. zu trennen und einzeln mittels Prüfung u. Mk. und der Farbenprobe von BENECKE zu bestimmen. Der App. ist zu beziehen von E. LEITZ-BERGMANN, Berlin NW., Luisenstr. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 86—88. 15/1. 1909. [11/11. 1908.] Bromberg. Kaiser Wilhelminst. f. Landwirtschaft.) RÜHLE.

Otto Mezger, *Über die Durchführung der Milchkontrolle.* (Vortrag in der Sitzung des Württembergischen Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker zu Stuttgart am 11/12. 1908.) Eingehende Beschreibung der zur Durchführung der Milchkontrolle in Stuttgart getroffenen Einrichtungen u. deren Handhabung. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 149—55. 22/1. Stuttgart. Lab. d. Stadt.) RÜHLE.

Hermann C. Lythgoe und Lewis I. Nurenberg, *Ein Vergleich der Methoden zur Darstellung von Milchserum.* Es wurden D. und Brechungsindex der aus einer großen Anzahl Milchproben nach vier verschiedenen Methoden dargestellten Sera bestimmt. Die niedrigsten Resultate wurden im allgemeinen bei Anwendung der Asaprolmethode erhalten, es folgt die CaCl_2 -Methode, die nächsthöheren Resultate gab Milchserum aus spontan sauer gewordener Milch, und die höchsten Resultate wurden bei Anwendung der Essigsäuremethode erhalten. Letztere ist am leichtesten auszuführen und gibt stets zuverlässige Resultate; sie besteht darin, daß man 100 ccm Milch von ca. 20° mit 2 ccm 25%ig. Essigsäure vermischt, 20 Minuten im Wasserbad auf 70° erwärmt, 10 Minuten in Eiswasser abkühlen läßt und das Serum abfiltriert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 38—40. Januar. Boston.)

HENLE.

G. Fendler und W. Stüber, *Über die Bestimmung des Wassers in Butter und Margarine nach dem „Aluminiumbecherverfahren“.* Die Prüfung des „Perplex“ App. (vgl. L. MÜLLER, S. 470) ergab, daß er zur schnellen u. genauen Ermittlung des Wassergehaltes der Butter empfohlen werden kann. Um festzustellen, ob alles W. verdunstet ist, ist es nötig, den Becher gegen Ende des Erhitzens öfters mit einem k. Uhrglase zu bedecken u. zu beobachten, ob es sich dabei noch beschlägt. Margarineproben lassen sich im allgemeinen nach diesem Verf. auch gut auf ihren Gehalt an W. untersuchen. Bei einigen Sorten ist dies aber infolge Spritzens nicht möglich. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 90—92. 15/1. Berlin. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Wittels und Welwart, *Über verfälschtes Karnaubawachs.* Vff. konnten bei einer Unters. von Karnaubawachs die Anwesenheit von Paraffin als Verfälschungsmittel beobachten. Sie empfehlen zur Best. der VZ. folgendes Verf.: Man löst 2—2,5 g gepulvertes Karnaubawachs in einem Rundkolben (dessen Hals einen kleinen Trichter trägt) mittels 50 ccm 96%ig. A. unter Erwärmen auf einer Asbestplatte. Hierauf setzt man 20 ccm alkoh. KOH hinzu, verdampft innerhalb 1 Stde. bis auf 8—10 ccm, verdünnt mit ca. 50 ccm A., erwärmt bis zur Klärung der Fl. u. titriert mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl nach Zusatz von alkoh. Phenolphthaleinlg. den Alkaliüberschuß zurück. Während des Titrierens löst man den sich bildenden Nd. durch zeitweises Erwärmen. (Seifensieder-Ztg. 35. 1442. 23/12. 1908. Wien. IX. chem. Lab.)

VOLLAND.

Julius Hortvet, *Bestimmung der gesamten, fixen und flüchtigen Säuren im Wein.* Der von SELIER (Ann. Chim. analyt. appl. 6. 414; C. 1902. I. 372) angegebene App. zur Best. der fixen (nicht flüchtigen, wie l. c. angegeben) SS. im Wein ist in der Weise modifiziert worden, daß die im Wein enthaltenen flüchtigen SS., die bei dem SELIERschen Verf. in die Luft entweichen, mittels eines Kühlers kondensiert und sodann durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und Phenolphthalein

ebenfalls bestimmt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 31—38. Januar. St. Paul.) HENLE.

Mestrezat, *Die Bestimmung der Weinsäure in den Weinen*. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 9—15. 1/1. — C. 1908. II. 2044.) DÜSTERBEHN.

C. Griebel, *Beiträge zur Kenntnis der Yohimberinde und deren Nachweis in Zubereitungen*. Beschreibung der mikroskopischen Beschaffenheit des Bindenpulvers (vgl. WEIGEL, Pharm. Zentralhalle 48. 967. [1907.]), soweit sie für den Nachweis der Droge von Wichtigkeit ist. Der chemische Nachweis gründet sich neben einigen Farbenrkk. der wsa. oder alkoh. Auszüge in erster Linie auf den Nachweis des Yohimbins, das sich durch empfindliche Farbenrkk. auszeichnet. Am schönsten u. wohl am schärfsten ist die Rk. mit frischem FRÖHDES Reagens, mit dem sich das Alkaloid sofort graublau, dann tief dunkelblau färbt; letztere Färbung geht bald vom Rande her durch Gelbgrün in beständiges Grün über. Ferner ist charakteristisch das Verhalten gegen MANDELINS Reagens (Vanadin-Schwefelsäure 1 : 200), mit dem sofort eine dunkelblaue Färbung mit einem Stich ins Violette eintritt, die allmählich in schmutziges Grün übergeht, während sich die gelbe Färbung des Reagens rasch durch Orange in Ziegelrot verwandelt. Die Nebenalkaloide scheinen die spezifischen Rkk. des Yohimbins kaum zu stören. (Ztschr. f. Unters. Nahrung- u. Genußmittel 17. 74—78. 15/1. 1909. [18/11. 1908.] Berlin. Staatl. Anst. zur Unters. von Nahrungs- u. Genußm. sowie Gebrauchsgegenständen f. d. Landespolizeibezirk.) RÜHLE.

W. Appellius und F. Merkel, *Die Bewertung der Weidenrinden nach Prof. J. von Schroeders Spindelmethode*. Vff. geben eine Tabelle, aus der die den verschiedenen Brühenstärken entsprechenden wahrscheinlichen Gehalte an Extrakt u. an gerbender Substanz entnommen werden können. Eine von HILKENE, PASCHKOFF u. BURLOW unternommene Nachprüfung der Tabelle hat deren Richtigkeit ergeben. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß das Spindelverf. die chemische Analyse nicht ersetzen kann, sondern daß mit ihm nur größere Artunterschiede nachgewiesen werden können. Im Durchschnitt wurde an gerbender Substanz nach dem Schüttelverf. gefunden für: schlechteste Weidenrinde 5%, gute Rinde 13%, beste Rinde 15%, im Mittel 10%. (Deutsche Gerberzeitung 1908. Nr. 296; Collegium 1909. 22—24. 16/1. Freiberg [Sachsen]. Lab. d. deutsch. Gerberschule.) RÜHLE.

Louis E. Levi und E. V. Manuel, *Über die Bestimmung des Wassers in Degras*. Die Substanz wird in einem Wäggläschen mit Sand gemischt u. im CO₂-Strom bei 107° getrocknet. Zu dem Zwecke ist in den Deckel des Wäggläschens ein Glasrohr eingeschmolzen, das in einer Spitze auf dem Boden des Gefäßes endigt. CO₂ und W. treten aus einer Öffnung am obern Rande des Gefäßes aus. Das Trocknen geschieht bei 107° ohne jedes Spritzen. Die Substanz kann auch in einem Platintiegel, der in das Wäggläschen gestellt wird, ohne Verwendung von Sand abgewogen u. getrocknet werden; es läßt sich dann Wasser- u. Aschebest. mit einer Probe ausführen. Allerdings muß dann die Spitze des Zuleitungsrohres von anhängendem Fett gereinigt werden, was mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Ein Vergleich mit dem Verf. von FAHRION (Collegium 1908. 21; C. 1908. I. 774) zeigt ausreichende Übereinstimmung. (Journal of American Leather Chemists Association 1908. November; Collegium 1909. 24. 16/1. 33—34. 23/1.) RÜHLE.

A. Gansser, *Beitrag zur Gerbstoffextraktprüfung*. Die Feststellung des Decolorationsgrades u. geringer Farbunterschiede desselben bei der Herst. von Gerbextrakten ist nach den bisherigen Verff. zuverlässig nicht möglich. Das vom Vf.

beschriebene Verf. beruht auf der Verwendung von mit Hautsubstanz behandeltem Baumwollstoff, gleichsam künstlicher Haut, die wegen der Gleichmäßigkeit, mit der sie hergestellt werden kann (vgl. Original), bei Probergebnungen zuverlässigere Ergebnisse liefert als natürliche Haut. (Collegium 1909. 37—41. 30/1. [15/1.] GARRESSIO Lab. d. Firma LEPETIT DOLLFUS u. GANSSEB.) RÜHLE.

Arthur E. Paul, *Terpentinöl und seine Verfälschungen*. Zum Nachweis von Petrolprodd. in Terpentinöl verfährt man zweckmäßig wie folgt. 100 ccm des zu untersuchenden Öls werden mit Wasserdampf destilliert, Rückstand u. Destillat in Scheidetrichter übergeführt u. das W. fortgenommen. Man bringt das Destillat in den Kolben zurück, fügt langsam 500 ccm konz. H_2SO_4 hinzu, schüttelt, kühlt, gibt 25 ccm W. hinzu u. destilliert mit Wasserdampf, bis 100 ccm überdestilliert sind. Hierbei dürfen nicht mehr als 8 ccm Öl übergehen. Man vermischt dies Öl mit dem Rückstand von der ersten Dampfdest., läßt es unter Kühlung in das 3-fache Volumen rauchender HNO_3 einfließen, schüttelt vorsichtig durch u. zieht die saure Schicht ab. Das zurückbleibende Öl wird einmal mit rauchender HNO_3 , zweimal mit gewöhnlicher HNO_3 und mehrere Male mit W. gewaschen und gemessen. Bei reinem Terpentinöl beträgt der Rückstand 0,5 ccm; ein etwaiges Plus besteht aus Petrolprodd. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 27—31. Januar. Chicago.)

HENLE.

Über das Wasseraufnahmevermögen von Koks. (Vgl. STROHMAYER, Stahl u. Eisen 28. 1325; C. 1908. II. 1300.) Rotglühender Koks nimmt in k. W., wie diesbezügliche Verss. ergeben haben, drei- bis viermal mehr W. auf als derselbe Koks, wenn man ihn in k. Zustände in h. W. untertaucht. (Stahl u. Eisen 29. 28—30. 6/1.) HENLE.

Technische Chemie.

Ein neuer Leistungsregulator für Separatoren. Beschreibung, an Hand von Abbildungen, eines Regulators, der zuverlässig nur so viel Milch aus dem Milchbehälter in die Zentrifuge einströmen läßt, als der Menge, auf die er eingestellt wurde, entspricht. Zu beziehen von RUDELIUS u. BOKLUND in Lund (Schweden). (Nordisk Mejeri-Tidning 1908. 447—48; Milch-Ztg. 38. 29—30. 16/1.) RÜHLE.

Kurt Vogel v. Falkenstein, *Der Deaconprozeß*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 59. 313; C. 1907. H. 363.) Vf. führt zunächst aus, daß die technisch vollkommensten Fabriken die höchsten Ausbeuten erzielen, die nach den vom Vf. ermittelten Gleichgewichtsverhältnissen erwartet werden können (70—71% des eingeführten HCl als Cl_2 bei Leitung eines Gemisches von 40% HCl und 60% Luft durch die auf ca. 430° erwärmte DEACON-Anlage). Neue Verss. zeigen, daß, wenn das austretende abgekühlte Gasgemisch durch konz. H_2SO_4 vom W. befreit und wieder auf 430° erwärmt wird, sich die Ausbeute auf 82,5—85%, bei Wiederholung auf 87—89% des HCl erhöht. Hierauf läßt sich vielleicht ein neues verbessertes Vf. zur *Chlorgewinnung* gründen. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 371—79. 5/1. 1909. [10/11. 1908.] Eberswalde. Chem. Lab. der Forstakademie.) GROSCHUFF.

W. Funk, *Beitrag zur Kenntnis der Zersetzung des Feldspats durch Wasser*. Vf. zeigt, veranlaßt durch Verss. von CUSHMAN (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 834, vgl. auch CUSHMAN u. HUBBARD, N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 19; C. 1908. II. 1204), daß die feineren Teilchen trocken gemahlener u. dann in W. suspendierten Feldspats wochenlang im W. schweben; die obersten Schichten werden allmählich opalisierend und enthalten dann bereits kolloidale Zersetzungsprodd. des Feldspats. Die Unters.

der isolierten u. bei 120° getrockneten Kolloide ergab im Mittel einen Gehalt an W. von 5–15%, SiO₂ 40–60%, Al₂O₃ 11–18%, K₂O 17–22%. Das Wassergehalt beweist, daß wirklich Zersetzungsprodd. vorhanden sind; ob neben diesen noch Feldspat zugegen ist, war nicht zu ermitteln. Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um Gemische von Silicaten, vielleicht auch Kieselsäuren handelt. In der den Feldspat suspendiert enthaltenden Fl. waren 0,1–0,2% Alkali, bezogen auf die im Feldspat vorhandene Gesamtmenge davon, nachzuweisen; Tonerde und SiO₂ nur in Spuren. Auch an den größeren, zu Boden gesunkenen Feldspatteilchen konnte mittels des HUNDESHAGENSCHEN Färbeverf. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2405) eine Zers. der äußeren Schichten erkannt werden.

Wird in eine wss. Suspension gemahlener Feldspats CO₂ eingeleitet, so wird die B. von Kolloiden verhindert, und es setzen sich auch die feinsten Teilchen zu Boden; es ist anzunehmen, daß dies infolge einer chemischen Einw. der CO₂ geschieht, indes ist auch eine mechanische Wrkg. nicht ausgeschlossen. Die erhaltene klare Lsg. enthielt bei einem Vers. 0,7% des im Feldspat vorhandenen Alkalis, ausgedrückt in % K₂O. Die extrahierbare Menge Alkali hängt von der Größe der Berührungsfläche u. der Dauer der Einw. ab. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 145–46. 22/1. 1909. [31/12. 1908] Meißen. Lab. d. Kgl. Porzellanmanufaktur.) RÜHLE.

GIN, Elektrometallurgie. Bericht über die Hauptprozesse u. den gegenwärtigen Stand. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 39–46. 24/1.) BLOCH.

J. Bartel, Über Anwendung getrockneter Gebläseluft im Hochofenbetrieb. Vf. polemisiert gegen Ausführungen HOLLERUNGS über die Vorteile, welche mit durch Kälte bewirkter Entfeuchtung der Gebläseluft in Hochofen erzielt werden, u. kann nach seinen Unterss. einen Zusammenhang zwischen der Luftfeuchtigkeit u. dem Koksverbrauch nicht bestätigen. Das GAYLESCHER Verf. dürfte nur vorteilhaft sein, wo die Gichtgase für Kraftzwecke keine Verwendung finden. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 57. 5–7. 2/1. u. 13–14. 9/1.) MEUSSER.

F. Giolitti, F. Carnevall und G. Gherardi, Über die Herstellung des schmiedbaren Gußeisens. Die gegossenen Stücke (2,9–3,6% C, 0,1–0,2% Si, 0,03–0,18% Mn) werden nach der Reinigung der Oberfläche in ein Gemisch von Eisenoxyden gepackt und in ca. 1000° warmen Ofenkammern getempert. Der Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Lagen nach verschieden langer Behandlung wird bestimmt. Die Angaben stimmen mit denen der Mikroanalyse überein. Die Veränderungen mit der Tiefe sind im allgemeinen kontinuierlich. Nur bei etwa 0,9% C (etwa Perlit) zeigen die Kurven, welche den C-Gehalt als Funktion der Tiefe darstellen, ein schwächeres Steigen als vorher u. nachher. Zwischen dem hypoeutektischen Eisen und dem zementithaltigen liegt stets eine Perlitzone, entgegen der Annahme von WÜST (Metallurgie 5. 7–12. 1908), der das Auftreten der Zone für zufällig hält. WÜST'S Erklärung wird als kompliziert und unwahrscheinlich abgelehnt. Die Erscheinung ist keine „Umkehrung“, denn eine ähnliche Perlitschicht findet sich auch beim Zementieren von weichem Stahl mit Methan, also bei dem umgekehrten Vorgang, wie durch analoge Analysen und Mikrophotographien sichergestellt wird. Es liegt also mitten zwischen den Schichten von regelmäßig wechselnder Zus. stets eine Schicht von konstanter Zus., die der Analyse, da die analysierten Schichten endliche Dicke haben, entgehen muß, sich aber im Kurvenverzug mehr oder minder scharf ausprägt.

Bei hoher Temp. (über 900°) ändert sich der C-Gehalt der Schichten vollkommen stetig. Beim langsamen Abkühlen fangen Ferrit und Zementit an auszukristallisieren; nach der Mitte zu sind von beiden immer weniger Kristallisationszentren

vorhanden, und dort krystallisiert hauptsächlich Perlit aus, so daß die Partien daneben relativ reicher an Fe, bezw. C werden.

Die oxydierenden Gase, welche aus den Oxyden in das Gußeisen eintreten, haben eine stärkere Wrkg. auf letzteres als die viel langsamere Diffusion des Kohlenstoffs aus dem Inneren nach außen. Die Veränderung des Eisens geht deutlich längs der kleinen, oft von außen unsichtbaren Risse der Eisenstücke vor sich, wo nur Gas, kein Oxyd eintreten kann. Die sich auf der Oberfläche der Gängen findende reine Ferritschicht stammt nicht, wie WÜST annimmt, vom Eisenoxyd, sondern vom Gußeisen selbst, dessen äußerste Zone, je nach der Dauer des Temperns, mehr oder weniger tief vollständig decarburisiert ist. Denn sie findet sich auch im Inneren der Stücke an Rissen u. Sprüngen. Das aus dem Oxyd sich abscheidende reine Eisen ist schwammig, im Gegensatz zu der kompakten äußeren Schicht der Gängen. Die Existenz einer fast C-freien äußersten Schicht zeigt, wie viel schneller das oxydierende Gas nach innen diffundiert als der Kohlenstoff nach außen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 662—67. 6/12.* 748—54. 20/12.* 1908. ANSALDO-ARMSTRONG-Werk und Rom. Chem. Inst. der Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

F. Giolitti und E. Pannain, *Über die Veränderungen der Struktur der kupferhaltigen Münzmetalle während der Bearbeitung.* Die Behandlung der Legierungen in der römischen Münze wird beschrieben. Die Platten werden durch Erhitzen, Abschrecken und oftmaliges Walzen von 7—8 mm auf 1,5, 1 u. 0,7 mm Dicke gebracht. Die untersuchte Legierung (2 Centesim-Stück) hat die Zus.: 3,82% Sn, 95,80% Cu, ca. 0,2% Pb u. ca. 0,2% Verunreinigung. Die nicht behandelte Legierung besteht u. Mk. aus Lappen einer festen Lsg. α u. dazwischenliegenden Krystallen einer zweiten festen Lsg. β . Letztere sollte bei der Zus. der Legierung noch nicht auftreten (vgl. GIOLITTI u. G. TAVANTI, Gazz. chim. ital. 38. II. 209; C. 1908. II. 1411). Ihr Auftreten rührt von der bei der Herst. angewandten Abkühlungsgeschwindigkeit her. In Mikrophotographien wird gezeigt, wie das alternierende Erhitzen u. Walzen die Struktur der Legierung verändert, bis schließlich die bei der Prägung ausgeübte Kompression die Krystalle α u. β zertrümmert, u. ein feinkrystallinisches Korn resultiert. — Die Brüchigkeit mancher Bronzen hängt in erster Linie von der Erstarrungsgeschwindigkeit ab, deren Einfluß auf die Struktur noch genauer untersucht werden muß. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 668—70. 6/12. 1908. Rom. Chem. Inst. d. Univ. u. Chem. Lab. d. Kgl. Münze.) W. A. ROTH-Greifsw.

J. M. M. Dormaar, *Über den Faserstoffgehalt verschiedener Samenvarietäten.* Es wurden 71 Zuckerrohrvarietäten auf ihren Gehalt an Faserstoff untersucht. Die erhaltenen Zahlen liegen zwischen 9,5 u. 15,6%. (Archief voor de Java-Suikerindustrie 1909. 482—84. Sep. v. Vf.)

HENLE.

H. Pellet, *Gebrauch des Abbéschen Refraktometers in der Zuckerfabrik.* Das Abbésche Refraktometer liefert bei der Unters. von Zuckersäften zuverlässige Werte. Einige kleine Abänderungen für den praktischen Gebrauch des Instrumentes werden vorgeschlagen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dest. 26. 337—38. Nov. 1908.)

MEISENHEIMER.

H. Pellet, *Wahre Reinheit zuckerarmer Säfte aus den letzten Diffuseuren.* Die wahre Reinheit solcher Säfte mit nur 1—2% Zucker nähert sich sehr der wahren Reinheit von Säften mit 12—15% Zucker aus den ersten Diffuseuren. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 26. 338—39. Nov. 1908.)

MEISENHEIMER.

A. Moulé, *Über die Färbung der Rohrzuckersäfte und -sirups. Rolle der schwefeligen Säure.* Die alkal. Säfte haben eine gelblichrote Färbung, die ihre Ur-

sache haben kann 1. in einer Einw. des Kalkes (auch andere Alkalien bringen diese Färbung hervor) auf einen Farbstoff des Chlorophylls der Rinde und der inneren Fasern. Diese Färbung ist grünlichgelb; 2. in einer Wrkg. des Kalkes auf die Zersetzungsprodd. der Glucose bei über 70°; diese Prodd. haben dunkelrote Farbe; 3. in einer Caramelbildung in den verschiedenen Apparaten, welche aber nicht von belang ist. Die Rolle der schwefligen S. besteht nicht in der entfärbenden Wrkg., sondern in der vollständigen oder teilweisen Zerstörung der in den verschiedenen Phasen der Verarbeitung des Saftes auftretenden Enzyme. Daher muß man sulfatieren, sobald der Saft aus den Mühlen herauskommt. — Die roten Häutchen der Rinde geben bei der Extraktion mit W. eine rosa gefärbte Lsg., die ähnlich Lackmus, mit Alkalien grünlich gelb, mit SS. rosafarbig wird, u. Sirupe aus rotem Rohr geben mit SO₂ sofort diese Rosafärbung. — Statt der üblichen sauren Reinigung zur Erzielung von weißem Zucker schlägt der Vf. eine schwach alkal. vor. Man sulfatiert die Säfte unmittelbar nach dem Herauskommen aus der Mühle (Acidität 0,7—0,8 g SO₂ auf den l Saft), füllt die Scheidepfannen bis zu einem gewissen Niveau mit Saft, bestimmt rasch die Acidität mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und kann aus dem Volumen der Scheidepfannen, der Dichte der Kalkmilch (Gehalt von CaO im l), der Acidität des Saftes und der Alkalität, die im Saft bleiben soll, aus einer Tabelle die zuzufügende Menge Kalkmilch sofort ersehen. Sind die Sirupe zu stark alkal. (gefärbt), so vermindert man die Alkalität durch Phosphor- oder Schwefelsäure. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 253 bis 255. Oktober 1908.)

BLOCH.

Norbert Van Laer und James D. Wilson, *Studien über Stout*. Etwa gleich stark eingebrantes *Stout* und *Ale* unterscheiden sich in ihrer chemischen Zus. nur wenig. *Stout* weist meist einen ziemlich erheblich höheren Gehalt an nicht flüchtigen SS. auf. In vielen *Stout*bieren konnte der *Saccharobacillus Pastorianus* (VAN LAER) aufgefunden werden. Der größere Gehalt an Milchsäurebakterien ist vielleicht die Ursache, daß *Stout* von Ärzten häufig an Stelle von *Ale* den der Anregungsmittel bedürftigen Patienten empfohlen wird. (Wechschr. f. Brauerei 26. 6—9. 2/1.)

MEISENHEIMER.

W. Windisch, *Über das Digestionsverfahren*. Das *Digestionsverfahren* (vgl. VAN HEST, S. 407, ferner BLEISCH, S. 408) gibt auch in der Praxis höhere Ausbeuten, liefert aber meist ein *Bier* von unangenehm rötlichem *Farbenton* und geringerem *Geschmack*. Harte, gipsreiche WW. färben wenig zu, weiche, u. namentlich solche mit hohem Gehalt an Carbonaten, stark. (Wechschr. f. Brauerei 26. 18 bis 20. 9/2.)

MEISENHEIMER.

Eduard Moufang, *Kann durch vorheriges Digerieren des Malzschrotes überhaupt eine Erhöhung der Ausbeute erzielt werden?* (Vgl. das voransteh. Ref.) Vf. kommt zu denselben Resultaten, wie VAN HEST (S. 407), daß aus den „Endtrebern“ eine *Erhöhung der Ausbeute* nicht erwartet werden kann. Das *Vormaischen bei niedriger Temp.* bietet den Vorteil, daß dabei Stoffe in Lsg. gehen, welche durch Maischen bei höherer Temp. in den unl. Zustand übergeführt werden; darauf beruht die nicht mehr zu bezweifelnde Ausbeuteerhöhung. (Wechschr. f. Brauerei 26. 43—45. 23/1. Lutterbach i. E. Chem. Lab. der Brauerei TH. BOCH & CIE.)

MEISENHEIMER.

J. J. Van Hest, *Erhöhung der Ausbeute durch vorheriges Einteigen des Malzschrotes*. (Vgl. S. 408.) Durch vorheriges *Einteigen des Malzschrotes* bei einer 25° nicht überschreitenden Temp. werden Stärke und andere Stoffe l. gemacht, die bei 45° und darüber nicht aufgeschlossen werden. Es ist daher verständlich, daß

BLEISCH (S. 408) in den Trebern des auf dem gewöhnlichen Wege vermaischten Malzschrotes vergeblich nach der Stärke suchte, die durch das Einteigen bei niedriger Temp. mehr gel. wird. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 30—31. 16/1. Rotterdam.) MEISENHEIMER.

Theodor Sedlmayr, *Zur Gerstenbonitierungsfrage*. Für die Bonitierung der Gersten vom Brauerstandpunkt aus ist Wert zu legen auf geringen Wassergehalt, hohes Tausendkorngewicht, Gleichmäßigkeit in Farbe, Reife und Provenienz, Vollreife und Keimfähigkeit, weniger wichtig ist der Stickstoffgehalt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 8—9. 2/1. Chicago.) MEISENHEIMER.

L. Kießling, *Landgersten oder Mischgersten?* Das Vorkommen mehrerer Typen ist für *Landgersten* kennzeichnend; solche Gersten sind nicht als Mischgersten zu betrachten. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 10—12. 2/1. Weihenstephan.) MEISENHEIMER.

O. Kulka, *Über die Liebreichschen DRP. Nr. 136 274, Gewinnung der Acidyl-derivate aromatischer Basen und wasserfreien Glycerins, DRP. Nr. 136 917, Schmelzpunkterhöhung durch genannte Acidyl-derivate und Siemens Patent DRP. Nr. 188 712, Herstellung von haltbaren Emulsionen*. Nach LIEBREICH (DRP. 136 274; C. 1902. II. 1350) werden *Fette* durch Erhitzen mit überschüssigem *Anilin* verseift, u. zwar in Fettsäureanilide und wasserfreies Glycerin. Beim Verseifen von 100 g Preßtalg mit 33 g Anilin unter Druck bei 200—220° erhielt Vf. aus der dunklen M. 28—30 g Anilin zurück; ebenso erwies es sich als fast unmöglich, Fettsäureanilide im Vakuum (50 mm Quecksilbersäule) aus Metallapp. zu destillieren. Bei dem angegebenen Vakuum destilliert das Anilid erst bei bedeutend höherer Temp. als 360°; für so hohe Temp. können aber Vakuumdestillationsapp. nicht gebaut werden. — Nach LIEBREICHs (DRP. Nr. 136 917) bewirkt Zusatz von Acidyl-derivaten aromatischer Amine die Erhöhung des F. von Fetten. „*Fetronum purissimum Liebreich*“ des Handels, ein Gemisch von Vaseline mit 5% Stearinsäureanilid, u. Mk. von O. GÖLTZER geprüft, schm. nach den Verss. des Vfs. nicht höher als die dazu verwandte Vaseline. Über dieses LIEBREICHsche Patent hat sich eine Erörterung zwischen SPIEGEL und GRAEFE (Chem.-Ztg. 28. 1144; 30. 1235; 31. 19; C. 1905. I. 306; 1907. I. 430) entsponnen, doch hat sich der von letzterem Forscher aufgestellte Schlußsatz über Erhöhung, bzw. Erniedrigung des F. von Paraffin durch hochschm. Stoffe bestätigt. Im BECKMANNschen App. zeigte sich auch bei Anwendung von Stearinsäure als Lösungsmittel und Stearinsäureanilid als angeblich schmelzpunkterhöhendem Körper eine E.- u. F.-Erniedrigung. Gerade das Gegenteil des Patentanspruchs findet also statt.

Die nach SIEMSEN (DRP. 188 712; C. 1907. II. 1766) mittels Fettsäureamiden oder -aniliden bereiteten haltbaren Emulsionen sind für Schmierzwecke, wie Erf. es will, völlig unbrauchbar; kein Techniker wird Seifen und derartig stark wasserhaltige Mineralölemulsionen als Zylinderöl verwenden. Mineralölemulsionen in wasserhaltiger Seife stellen bereits konsistente Fette dar, ganz zwecklos erscheint es aber, die teuren Schmiereffekt hindernden Amide oder Anilide der Fettsäuren dazu anzuwenden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 16. 30—32. Febr.) ROTH-Cöthen.

Alexander Holub, *Medizinische Kaliglycerinseifen und transparente Glycerinseifen auf kaltem Wege*. Vf. teilt verschiedene Vorschriften zur Herst. obiger Seifen auf kaltem Wege mit u. betont, daß zu dieser Fabrikation nur reine Materialien verwendet werden dürfen. (Seifensieder-Ztg. 35. 1480. 30/12. 1908.) VOLLAND.

B. Pfyl. *Über die Untersuchung natriumsuperoxydhaltiger Waschmittel.* Das Präparat „*Ding an sich*“ ist in Blechdosen verpackt, die in einem inneren und äußeren Raum geteilt sind. Der Inhalt beider Räume soll sich beim Öffnen und Herausziehen des Deckels von selbst mischen. Im inneren Raum befindet sich eine Mischung von 76–80% technisch reinem Na_2O_2 und etwa 20% CaCO_3 ; die Best. des Na_2O_2 geschah auf katalytischem Wege durch Kobaltsalz als Katalysator. Das äußere Pulver besteht aus gewöhnlichem Seifenpulver, welches Al_2O_3 u. SiO_2 enthält. Explosionsartige Erscheinungen der Mischungen traten nur bei tropfenweisem Zusatze von W., sowie auch unter im übrigen gleichen Bedingungen auf, wenn dem inneren Pulver Holzsplitter, Papier-, Tuchschnitzel etc. beigemischt wurden. Als am gefährlichsten erwiesen sich Mischungen mit Sägemehl. Nur teilweise geöffnete und in w. und h. W. geworfene Dosen verursachten keine explosionsartigen Erscheinungen, ebensowenig Erhitzen der Mischungen auf dem Wasserbade. Hingegen trat beim schwachen Erwärmen des Pulvers in einem Gefäße über freier Flamme eine sehr heftige Rk. mit Knall, Feuererscheinung und Verspritzen ein.

Das Waschmittel „*Schneewittchen, Heinzelmännchen*“ ist vom vorigen nicht wesentlich verschieden. Die Dosen sind ebenfalls in zwei Räume geteilt, jedoch fällt hier die automatische teilweise Durchmischung des äußeren u. inneren Pulvers fort. Das innere Pulver besteht aus Na_2O_2 (34, bezw. 17%) und 66% Na_2CO_3 ; der sehr ungleiche Gehalt an Na_2O_2 ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Büchsen nicht verlötet sind, wobei die CO_2 und der Wasserdampf der Luft zersetzend auf das Na_2O_2 einwirken können. Das äußere Pulver stellt auch hier wieder gewöhnliches Seifenpulver dar. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 30. 87–92. Januar. Berlin.)

PROSKAUER.

L. Pelet-Jolivet und Ch. Jess, *Über den capillaren Aufstieg von Farblösungen.* Um zu erfahren, ob eine Beziehung zwischen dem capillaren Aufstieg der Farben und der Adsorption besteht, wurden 35 Farbstoffe in den Konzentrationen von 0,1 bis 0,5% in der Weise untersucht, daß man Filtrierpapierstreifen von 1 cm Breite u. 30 cm Länge herstellte, einen jeden 15 mm tief in 50 ccm der zu untersuchenden Farblsg. eintauchen ließ u. nach 3 Stdn. die Höhe des Aufstiegs der Farbe u. des W. maß. Es zeigte sich, daß saure Farbstoffe einen beträchtlichen, basische und direkte Baumwollfarbstoffe einen schwachen Aufstieg darbieten; es scheint demnach der capillare Aufstieg um so schwächer zu sein, je stärker die Adsorption ist. Bei nicht adsorbierten Farben steigt der Farbstoff bei allen Konzentrationen nahezu auf dieselbe Höhe; für adsorbierte Farben ist der Aufstieg bei schwachen Konzentrationen im allgemeinen geringer, bei höheren Konzentrationen stärker. Bei den basischen Farbstoffen ließ sich ein stufenweise zunehmender Aufstieg beobachten, derart, daß Farben, deren Aufstieg am schwächsten war, stark basische Gruppen enthielten, wogegen Farbstoffe mit weniger ausgesprochen basischem Charakter einen höheren Aufstieg besaßen. — Der Zusatz eines Elektrolyten zur Farblsg. wirkt bei basischen Farben in der Weise, daß positive Ionen den Aufstieg der Farbe wie des W. erhöhen, wogegen negative Ionen beides erniedrigen; bei sauren Farbstoffen wurde auffallender Weise die Steighöhe sowohl durch positive, wie auch durch negative Ionen erniedrigt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 275–80. Dezbr. 1908. Lausanne.)

HENLE.

B. Heise, *Die staubbindenden Fußbodenöle, ihre Zusammensetzung, Eigenschaften und Verwendbarkeit in Buchdruckereien und Schriftgießereien.* Untersucht wurden 31 Fußbodenöle auf Farbe, Geruch, D., Brechungsindex, optische Drehung, Viscosität, Verdampfbarkeit bei 100°, auf Ggw. von Paraffin, Harzöl und Harz, Wollfett, fette Öle, Säure- u. Jodzähl, Mol.-Gew. der Fettsäuren; die Schlüpfrigkeit wurde mittels eines besonderen App. bestimmt. Nach der chemischen Zus. sind

zwei Gruppen von Ölen zu unterscheiden, die wasserunl., die unmittelbar auf den Fußboden aufgetragen werden, und die sogen. wasserl., die vor dem Gebrauch mit W. zu vermischen sind. Unter den 31 untersuchten Ölen befanden sich 26 in W. unl., darunter 13, die nur aus Mineralölen bestanden; die übrigen 13 enthielten neben Mineralölen noch fette Öle (Leinöl, Rüböl und in einem Falle Lanolin) in Mengen bis zu 13,5%, sowie zum Teil Riechstoffe, Farbstoffe und Desinfektionsmittel. Das in einem Öl festgestellte Nitrobenzol ist vom gesundheitlichen Standpunkt aus zu beanstanden. Der Zusatz von Farbstoffen ist für die Brauchbarkeit eines Öles als staubbindendes Mittel wertlos; insbesondere sollte das Pb enthaltende Chromgelb nicht verwendet werden. Von Desinfizientien wurde nur in einem Öle Carbonsäure nachgewiesen. Ein für Linoleum bestimmtes Präparat, bestehend aus Terpentinöl u. Paraffin, hinterließ nach dem Aufbringen auf den Fußboden einen festen Rückstand, der keine nennenswerte staubbindende Wrkg. besaß.

In den 4 wasserl. Staubbindemitteln waren 46,2—82,6% Mineralöl enthalten, die Löslichkeit oder Emulgierbarkeit dieser Öle mit W. war durch verschiedene Mittel (Ölsäureseife, Harzseife u. Fettschwefelsäure) bewirkt worden. Eines dieser Mittel enthielt nur Spuren von Öl und bestand im übrigen aus einer Lag. von $MgCl_2$ und pflanzlichen Extraktivstoffen. — Die Zus. u. Eigenschaften der wasserl. Staubbindemittel waren so verschiedenartig, daß die Brauchbarkeit solcher Präparate nur für jedes Mittel gesondert an der Hand eingehender Verss. in Buchdruckereien u. Schriftgießereien beurteilt werden könnte; gegenwärtig liegen über die Verwendbarkeit dieser Mittel im Buchdruckereigewerbe noch keine Erfahrungen vor. Bisher erscheinen sie noch nicht geeignet, die wasserunl. Mittel bei der Fußbodenölung zu ersetzen.

Durch den Anstrich der Fußböden mit einem nichttrocknenden Öle wird der auf die Fußböden gelangte Staub festgehalten, u. kann ohne aufzuwirbeln, durch trocknes Kehren beseitigt werden. Als besonders geeignet haben sich hierzu Mineralöle von der vom Vf. festgestellten Beschaffenheit erwiesen; der Zusatz von fetten Ölen erscheint unnötig, ja sogar zweckwidrig. Vf. bespricht die Erneuerungsfrist der Auftragung. Für Fußbodenarten, die kein Öl aufzunehmen vermögen (z. B. Fliesen) ist das Ölverf. nicht anwendbar; Asphaltboden kommt wegen seiner Löslichkeit nicht in Frage. Es werden noch Unzuträglichkeiten, wie Glätte, Verschmutzung, Auftreten belästigender Gerüche besprochen.

Das zur Fußbodenölung zu verwendende Öl soll nicht zähflüssig sein; spezifische Zähigkeiten zwischen 30—40 bei 20°, bezogen auf W. von 20°, können als zweckmäßig bezeichnet werden. Das Öl darf im Verlaufe einiger Wochen keine klebrigen Abscheidungen geben; unvermischte Mineralöle entsprechen dieser Anforderung, für welche Vf. ein einfaches Prüfungsverf. angibt. Schließlich wird die Ausführung des Ölstrichs u. die Behandlung der geölten Fußböden besprochen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 30. 93—177. Januar 1909. [März 1908] Berlin.) PROSKAUER.

E. M. Chace, *Die Fabrikation von Citronenöl und Calciumcitrat in Sizilien*. Durch Abbildungen erläuterte Schilderung der Verbreitung genannter Industrie u. ihrer wichtigsten Methoden u. Manipulationen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 18—27. Januar.) HENLE.

Fritz Frank, *Über Kautschukgewinnung, Kautschukplantagen und Kautschukverarbeitung*. Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Art der Gewinnung der verschiedenen Rohkautschuksorten und über den Plantagenbau. Im Anschluß daran wird die Verarbeitung des Kautschuks kurz besprochen. Die Abhandlung ist mit zahlreichen Abbildungen versehen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 561—98. [3/12.* 1908] Berlin.) ALEXANDER.

Alois Berninger und Robert Edler, *Weitere Beiträge zur Untersuchung von Bogenlampenkohle für Wechselstrom*. Im Anschlusse an frühere Verss. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien. [2] 18. 70; C. 1908. II. 918) werden noch die mit einer anderen Kohlenmarke erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt. Aus sämtlichen Verss. ergibt sich, daß das Verhältnis der maximalen zur mittleren hemisphärischen Lichtstärke (in HK) sowie der Winkel, unter dem erstere erzielt wird, von der Qualität der Kohlensorte wesentlich beeinflußt wird. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 18. 112—17.)

RÜHLE.

Alois Berninger und Robert Edler, *Vergleichende Untersuchungen an Bogenlampenkohlen für Gleichstrom*. Es sollte das Verhalten der Kohlen hinsichtlich ihrer Lichtabgabe, ihres Abbrandes und meßbaren Aschenrückstandes festgestellt, sowie der Ort des Lichtmaximums, das Verhältnis der maximalen Lichtintensität zur mittleren sphärischen Lichtstärke und die Stromdichte in den Kohlenstäben ermittelt werden. Näheres s. im Original. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 18. 118 bis 131.)

RÜHLE.

Andrea Bicevuto, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Gerbprozesse*. (Gaz. chim. ital. 39. I. 28—34. — C. 1908. II. 1649.)

ROTH-Cöthen.

Alfred Seymour-Jones, *Bemerkungen über den Einfluß „künstlicher Futterstoffe“ (Mastfutter) auf Häute und Felle*. Gleichzeitig mit der Zunahme der Verfütterung von Mastfuttermitteln (Ölkuchen) kann eine Zunahme des Fettgehaltes von Schafhäuten festgestellt werden. Außerdem werden seitdem an den Häuten öfters in der Gegend des Schulterstückes lockere Stellen von der Größe einer Hand wahrgenommen. Beim Trocknen der gegerbten Häute treten ferner oft zahlreiche kleine Aufbeulungen der Haut auf, die im Innern kleine, wachsähnliche Fettklumpchen enthalten; alle solche Häute stammen von reichlich, und zwar wahrscheinlich mit Mastfuttermitteln ernährten Schafen. (Collegium 1909. 29—33. 23/1. [13/1.])

RÜHLE.

M. Nierenstein, *Über die sogenannte „Blume“ der Pyrogallolgerbstoffe und ihre Identität mit der Ellagsäure*. (Vgl. Collegium 1905. 197; C. 1905. II. 527.) In jedem Falle von „Blume“-Bildung bei Pyrogallolgerbstoffen handelt es sich um Ellagsäure, mit einziger Ausnahme der „weißen Mangrove“, deren Blume aus Laguncurin besteht. (Chem.-Ztg. 33. 87. 23/1. Liverpool.)

RÜHLE.

Johannes Paessler, *Über eine neue Gambiersorte*. Der bis jetzt im Handel vorkommende Gambier enthält infolge mangelhafter Herst. meist viel unl. Bestandteile, die den Gerbstoffgehalt herabdrücken. Erst in den letzten Jahren ist auf Sumatra die Herst. von Gambiergerbextrakt in einer modern eingerichteten Fabrik aufgenommen worden. Das erhaltene Prod., sogenannter „Indragirigambier“, enthält nur wenig Unlösliches (3,4%), die sonstigen Sorten bis zu 15%, und einen im Mittel 3% höheren Gerbstoffgehalt als letztere (nach dem Schüttelverf. rund 30% gegen 27%). Auffällig ist der verhältnismäßig hohe Gehalt an Nichtgerbstoffen (29,6% nach dem Schüttelverf.), der zum Teil wesentlich höher als bei den anderen Sorten ist. — Die Löslichkeit des Indragirigambiers ist bei Herst. stärkerer Brühen (auch solchen von 8° Bé.) sehr günstig, sinofern hierbei kein Gerbstoff durch Ausscheidung swl. Gerbstoffs verloren geht (vgl. Vf., Deutsche Gerberzeitung 1908 Nr. 190; Collegium 1908. 295; C. 1908. II. 1135). Bei Gerbverss. hat sich gezeigt, daß der Indragirigambier ein wesentlich helleres, in der Farbe gleichmäßigeres Leder als gewöhnlicher Gambier liefert. (Deutsche Gerberzeitung 1908; Collegium 1909. 16—20. 9/1. 21—22. 16/1.)

RÜHLE.

W. Skinder, *Chemische Untersuchung alter Bronzen aus den Ausgrabungen in dem Elisabethpolder Gouvernement*. Vf. hatte folgende Bronzegegenstände analysiert (vgl. C. 1908. I. 220):

Gegenstand:	D., ¹⁶ °	% Cu	% Pb	% Sn	% Zn	% S	% Fe
1. Haarnadel	8,31	85,88	3,85	10,29	—	—	—
2. Armband	7,57—8,30	96,91	2,00	—	1,74	—	—
3. Armband	7,78	90,39	—	4,94	—	0,44	4,90
4. Armband	8,44	99,60	—	0,24	—	0,15	—
5. Münze (aus Amiza) . .	8,51	88,78	0,77	10,30	—	—	0,14
6. Münze (aus Olivia) . .	8,57	97,18	—	1,10	—	1,18	0,54

(Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 209—14. 3/2. 1909. [15/2. 1908.] Petersburg. Lab. d. Akad. d. Wiss.) v. ZAWIDZKI.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 205849 vom 2/7. 1907. [19/1. 1909].

(Für die zugrunde liegende Patentaum. ist die Priorität der brit. Aum. vom 14/8. 1906 anerkannt.)

Charles Weizmann, Manchester, und The Clayton Aniline Co. limited, Clayton b. Manchester, *Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von Camphen und Isobornylacetat aus Pinenchlorhydrat, Eisessig und Alkaliacetat*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. zwischen *Pinenchlorhydrat, Eg. und Alkaliacetat* in Ggw. einer kleinen Menge Zinksalz durchführt. Hierdurch wird die Ausbeute an *Isobornylacetat* erhöht; wenn man das gleichzeitig gebildete *Camphen* auch auf *Isobornylacetat* umrechnet, beträgt die Ausbeute etwa 90% der Theorie.

Kl. 12o. Nr. 205850 vom 10/10. 1907. [19/1. 1909].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Camphen*. Bei der Einw. von *Anilin* u. dessen Homologen auf *Pinenchlorhydrat* erhält man nach dem Abtreiben der flüchtige Prodd. mit Wasserdampf schwerflüchtige, stickstoffhaltige Prodd. Das aus *Pinenchlorhydrat* und *Anilin* entstehende Prod. ist ein farbloses und geruchloses Öl, welches gegen 300° siedet. Das entsprechende o-Toluidinderivat ist fest und kann leicht in Form weißer Krystalle erhalten werden; ein gleiches gilt von dem entsprechenden p-Toluidin- und m-Xylidinderivat. Die sämtlichen vorgenannten Prodd. bilden, z. B. durch Einleiten von Salzsäure in ihre ätherische Lsg., salzsaure Salze, welche jedoch mit W. mehr oder weniger dissoziieren. Die Kondensationsprodd. werden beim Erhitzen mit SS. oder Salzen in *Camphen* und *Anilin* bzw. dessen Homologe gespalten. Als Spaltungsmittel sind erwähnt: *Anilinchlorhydrat, Phosphorsäure, Kaliumbisulfat, Zinkchlorid* und *Borsäure*. Es ist nicht erforderlich, die reinen Kondensationsprodd. zu verwenden; man kann die beim Erhitzen von *Pinenchlorhydrat* mit *Anilin*, bzw. dessen Homologen entstehende Reaktionsmischung, in welcher das Kondensationsprod. neben freiem *Camphen* enthalten ist, direkt der fraktionierten Destillation unterwerfen.

Kl. 12o. Nr. 205913 vom 12/6. 1907. [21/1. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 205195 vom 17/5. 1907; C. 1909. I. 414.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Halogenanthrachinonen*. Die Abänderung des durch Patent 205195

geschützten Verf. zur Darst. von *Halogenanthrachinonen* besteht darin, daß man zwecks Darst. von *Halogenanthrachinonsulfosäuren* aus *Anthrachinondisulfosäuren* auf diese nur so lange Halogene einwirken läßt, als zur Umwandlung in die Monohalogenanthrachinonmonosulfosäuren erforderlich ist. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung von *1,5-Anthrachinondisulfosäure* in *1,5-Chloranthrachinonsulfosäure*, deren Kaliumsalz in W. leichter l. ist als das anthrachinon-1,5-disulfosaure Kalium; es bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, deren Lsg. in konz. Schwefelsäure hellgelb ist. Die *1,5-Bromanthrachinonsulfosäure* wird analog dargestellt; ihr Kaliumsalz krystallisiert in gelben Nadeln, in W. ll.; Lsg. in Schwefelsäure gelb. Das Kaliumsalz der *1,8-Chloranthrachinonsulfosäure* löst sich leichter in W. als das disulfosaure Salz; es krystallisiert in hellgelben Nadeln, Lsg. in Schwefelsäure gelb. Das *2,7-chloranthrachinonsulfosaure Kalium* ist in W. wl.; es krystallisiert in Blättchen u. löst sich gelb in Schwefelsäure.

Kl. 12o. Nr. 206054 vom 12/12. 1907. [25/1. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Rhodaniden der Anthrachinonreihe*. Es wurde gefunden, daß die *Diazorhodanide* der Anthrachinonreihe schon beim bloßen Erhitzen mit W. ohne Anwendung von Kupferrhodanür in recht glatter Weise Rhodanderivate des Anthrachinons liefern. Die so erhaltenen *Rhodananthrachinone* dienen als Ausgangsmaterialien für die Darst. von Farbstoffen.

1-Rhodananthrachinon (aus diazotiertem *1-Aminoanthrachinon*), gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol), F. 231°; ll. in Bzl., Pyridin, Eg.; wl. in A.; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbrot, in 20%ig. Oleum blutrot. — *2-Rhodananthrachinon*, ll. in Nitrobenzol, Lsg. in kalter, konz. Schwefelsäure orangerot, bei 50° tief orange, in 20%ig. Oleum gelbbraun. — *Rhodanid* aus *1,5-Diaminoanthrachinon*, in Nitrobenzol wl., in kalter, konz. Schwefelsäure wl., Lsg. zuerst gelbbraun, dann braunrot, bei 50° klar rot mit braunroter Fluorescenz; Lsg. in 20%igem Oleum blau. — *Rhodanid* aus *1-Amino-4-oxyanthrachinon*, Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbbraun. bei 50° klar orange mit grünbrauner Fluorescenz; Lsg. in 20%ig. Oleum klar violettblau.

Kl. 12o. Nr. 206055 vom 15/12. 1907. [27/1. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von gemischten Carbonaten der Alkohole der hydroaromatischen Reihe oder des Thymols und der Salicylsäureester*. Das Verf. zur Darst. von gemischten Carbonaten der Alkohole der hydroaromatischen Reihe oder des Thymols u. der Salicylsäureester besteht darin, daß man entweder die Chlorcarbonate der Alkohole der hydroaromatischen Reihe oder des Thymols auf Salicylsäureester oder die Chlorcarbonate von Salicylsäureestern auf Alkohole der hydroaromatischen Reihe oder das Thymol einwirken läßt, oder auf die einfachen Carbonate Alkohole der hydroaromatischen Reihe oder Thymol, bezw. Salicylsäureester einwirken läßt, oder ein Gemisch eines Alkohols der hydroaromatischen Reihe oder des Thymols und eines Salicylsäureesters mit Phosgen behandelt. Die Prodd. besitzen die wichtigen und therapeutisch wertvollen Wrkgg. der hydroaromatischen Alkohole, bezw. des Thymols, sowie die der Salicylsäure, bezw. ihrer Ester gemeinsam. Sie sind geruch- und geschmacklos und besitzen die Fähigkeit, sich leicht zu spalten. Die schädlichen Nebenwrkgg. ihrer Komponenten zeigen diese Carbonate nicht mehr.

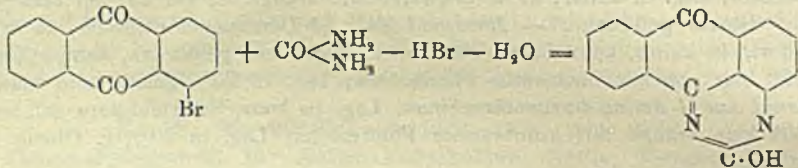
Mentholsalolcarbonat (aus *Mentholchlorcarbonat* u. *Salol* durch Einw. von Pyridin auf die Bzl.-Lsg. oder aus *Salolchlorcarbonat*, *Menthol* u. *Chinolin*, oder aus *Salolcarbonat* u. *Menthol*, oder aus *Menthol* u. *Salol* durch *Phosgen*), farblose Krystalle; F. 57—58°; unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf. u. Bzl. — *Mentholsalicylsäuracetolester-*

carbonat (aus *Mentholchlorcarbonat* u. *Salicylsäureacetolester*, $C_8H_7 \left\langle \begin{smallmatrix} OH \\ CO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, durch Pyridin), farblose Krystalle; F. 87°; in W. unl. — *Mentholsalicylsäuremethylestercarbonat* (aus *Salicylsäuremethylester* und *Mentholchlorcarbonat*), gelbliche, ölige Fl. — *Mentholsalicylsäuremethoxymethylcarbonat* (aus *Salicylsäuremethoxymethylester* und *Mentholchlorcarbonat*), bräunliche, aromatisch riechende, ölige Fl. — *Thymolalolcarbonat* (aus *Salolchlorcarbonat* und *Thymol*), farblose Krystalle, F. 78—79°; unl. in W., ll. in A., Chlf. und Bzl. — *Salacetolchlorcarbonat* (farblose Krystalle, in Bzl. und Ä. ll., aus *Salacetol* durch Phosgen in Ggw. von Dimethylanilin) gibt mit *Santalol* in Ggw. von Pyridin *Santalolsalacetolcarbonat*, gelbliche, sirupöse Fl., unl. in W., ll. in Chlf., Bzl. und Ä. — *Borneolchlorcarbonat* (aus *Borneol* u. Phosgen in Ggw. von Chinolin; farblose Krystalle, ll. in Bzl. und Ä.) liefert mit *Guajakosalicylat* *Borneolsalicylsäureguajakolestercarbonat*, farblose Krystalle; F. 108—109°; ll. in Ä. und Chlf., zl. in A.

Kl. 12 p. Nr. 205 914 vom 5/11. 1907. [21/1. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 205 035 vom 5/11. 1907; vgl. C. 1909. I. 327.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrapyrimidonen*. Im Hauptpatent 205 035 ist gezeigt worden, daß Harnstoffreste sich in Anthrachinone dadurch einführen lassen, daß man α -Aminoanthrachinone mit Urethanen, zweckmäßig in Ggw. von Chlorzink erhitzt. Es wurde nun gefunden, daß man zu demselben Ergebnis gelangt, wenn man Harnstoff unmittelbar mit α -Halogenanthrachinonen kondensiert. Die Rk. erfolgt am leichtesten bei Anwendung von indifferenten Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, und von Metallsalzen, wie Kupferacetat; sie findet nach folgendem Schema statt:



Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *1-Anthrapyrimidon* aus *Bromanthrachinon*.

Bibliographie.

- Frion, P., Sur l'entraînement des Corps solubles par certains Précipités. Paris 1908. gr. in-8. 16 pg. Mark 1.
- Georgievics, G. v., Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinnstfasern. (2 Teile.) Teil II: Gespinnstfasern, Wäscherei, Bleicherei, Färberei etc. 2. Auflage. Wien 1908. gr. 8. XI und 407 SS. mit 47 Figuren. Mark 10.
- Teil I. 3. Aufl. 1907. 424 SS. Mark 10.
- Giese, H., Die Verflüssigung der Luft u. Gase und ihre Zerlegung. Leipzig 1908. Lex. 8. mit 74 Abbildungen. Mark 80.
- Girard, A. L., et Dugat, H., Les Produits alimentaires. Paris 1908. 12. 384 pg. av. 92 figures. cart. Mark 5.
- Glinzer, E., Bautechnische Chemie. 2., erweiterte Auflage. Leipzig 1908. 8. Gebunden. Mark 1,50.