Chemisches Zentralblatt.

1909 Band I. Nr. 11. 17. März.

Apparate.

V. Samter, *Einige Arbeit und Zeit sparende Apparate in amerikanischen analytischen Laboratorien.* Der Vf. beschreibt einen *Zerkleinerungsapparat*, einen *automatischen Probenehmer*, einen *Massenfiltrierapparat* für zwanzig gleichzeitige Filtrationen und den JONES Reductor, einen *Apparat, in welchem Reduktionen* mit Zn in saurer Lsg. einfach und schnell ausgeführt werden (vgl. Fig. 18). Die oben trichterförmig erweiterte Röhre *d a* hat oberhalb *c* 18 mm Innendurchmesser und 30 cm Länge, unterhalb *c* 6 mm Innendurchmesser und ebenfalls etwa 30 cm Länge. Man legt oberhalb *c* ein Stück flaches Platindrahtnetz ein, darauf eine 8 mm starke Schicht Glaswolle, darüber eine 1 mm starke Schicht gut mit HCl ausgewaschenen Asbests, darauf füllt man bis zum Trichter *b* granuliertes *amalgamiertes Zink.* Zur Amalgamation löst man 5 g Hg in 25 ccm einer Mischung von konz. HNO_3 und W., verdünnt auf 250 ccm und schüttelt in einem geräumigen Kolben mit 500 g granuliertem Zn 1—2 Minuten lang. (Zinkkörner zwischen Maschenweite 0,5 und 1 mm siebbar.) Kolben *d* ist durch Sicherheitsflasche *c* mit der Saugpumpe verbunden. Man füllt *a* und *b* bei geschlossenem Hahn *c* mit 100 ccm verd. H_2SO_4 (25 ccm : 1 l W.), öffnet *c*, saugt, bis der Trichter beinahe leer ist, gießt die zu reduzierende, vorher erwärmte Fl. in den Trichter, wäscht mit etwa 200 ccm der verd. warmen H_2SO_4, schließlich mit 50 ccm h. W. nach. Es darf keine Luft in den App. kommen, der Trichter nie leer laufen, die zu reduzierende Fl. darf den Reduktor nicht zu schnell passieren (50 ccm in der Minute) und nicht zu viel freie S. enthalten (nicht mehr als 50 ccm H_2SO_4 1,32 in 300 ccm), HNO_3 soll darin überhaupt nicht enthalten sein, bei HCl-Ggw. ist in großer Verdünnung zu arbeiten, und die Cl-Entw. durch Zusatz von $MnSO_4$ oder $MnCl_2$ zu vermeiden. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 569 bis 573. 15/12. 1908.) BLOCH.

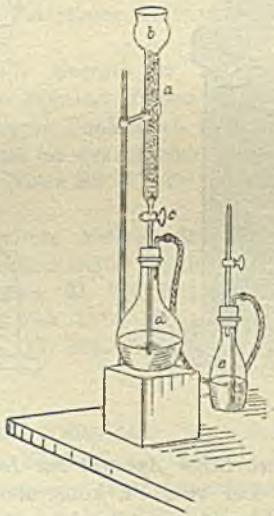


Fig. 18.

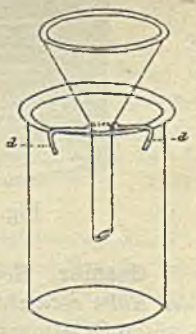


Fig. 19.

L. D. Havenhill, *Ein geeigneter Trichterhalter.* Zur Herst. eines Trichterhalters für Trichter bis zu 10 cm Durchmesser nimmt man ein ca. 10 cm langes Stück Kupferdraht (Nr. 18) u. biegt es um den Trichterhals, bis es die Form einer

Zange angenommen hat. Dann öffnet man die Arme dieser Zange und biegt die Enden nach unten, so daß sie Haken bilden, die über den Rand eines Becherglases oder eines anderen Aufnahmegefäßes greifen können (Fig. 19). Der Halter liegt auf dem Rande des Becherglases auf, während der Trichter durch die Schleife gehalten wird. Die Haken *d*, *d* müssen genügend lang sein, damit der Halter nicht in das Aufnahmegefäßes fallen kann, wenn der Trichter entfernt wird. Je nach Art des Trichters und des Aufnahmegefäß kann die Form des Halters weitgehend variiert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 62. Januar 1909. [7/11. 1908.] Univ. of Kansas.) ALEXANDER.

Richard Kempf, *Ein neuer Vakuumexsiccator.* Den Exsiccator zeigt Fig. 20. Die Einsätze sind aus vernickeltem Messingblech. Um auch sehr hohe Gefäße, Bechergläser einbringen zu können, ist die mittlere Plattform in beliebiger Höhe feststellbar oder das Etagengestell durch einen niedrigen Exsiccatoreinsatz aus Porzellan ersetzbar. Das Trockenmittel kann entweder unten auf dem Boden oder auf der obersten Plattform aufgestellt werden. Zur Absorption basischer und saurer Dämpfe läßt man auf der konz. H_2SO_4 ein Schälchen mit Natronkalk schwimmen oder gebraucht einen Porzellaneinsatz mit Zwischenwand. — Zu beziehen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N. (Chem.-Ztg. **33**. 145. 9/2. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

Fig. 20.

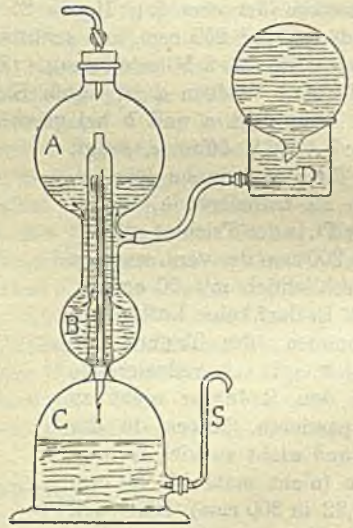


Fig. 21.

Gasnier, *Kontinuierlicher Apparat zur Darstellung von Gasen, welche sich in der Kälte entwickeln.* Der vom Vf. konstruierte App. (Fig. 21) liefert einen konstanten Gasstrom unter konstantem Druck bis zur völligen Erschöpfung der reagierenden Substanzen, ohne einer Aufsicht zu bedürfen. Der Apparat besteht aus dem Behälter *A* mit 2 Tubulaturen und einem Überlauf, einem Ansatzgefäß *B*, welches die mitgerissenen unl. Teilchen zurückhält, einem Sammelgefäß *C*, in dem sich die verbrauchte S. ansammelt und einem Gefäß *D* mit konstantem Niveau, in dem sich die frische S. befindet. Die in *C* angesammelte Fl. kann durch den Heber *S* ab-

fließen. — Zur *Darst. von Wasserstoff* empfiehlt Vf. die Verwendung von gleichschweren kleinen Zinkstangen. — Die Bewegung der Flüssigkeit in dem App. ist aus den Pfeilen zu ersehen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 56—58. 20/1.) DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Kurbatow, *Zur Frage über den Weltäther.* Ausgehend aus der Annahme von der Unendlichkeit des Weltalls und der atomistischen Hypothese, versucht Vf., eine anschauliche Deutung des *Lichtäthers* zu geben. Faßt man den Begriff des „*Atoms*" im Sinne von MENDELEJEW als ein Synonim des „Individums" auf, so muß ein jedes Atom bestimmter Ordnung aus Atomen niederer Ordnung zusammengesetzt sein. So bilden Gruppierungen gewöhnlicher Atome sowohl Krystalle, wie auch Organismen, die als Atome höherer Ordnung zu betrachten sind. Die Gruppierungen dieser letzteren ergeben Planeten — Atome einer noch höheren Ordnung. Andererseits lassen sich Elementaratome in Elektronen, Atome einer niederen Ordnung, zerlegen. Die *Elektronen* müssen ihrerseits aus Atomen einer noch niederen Ordnung aufgebaut sein, die uns vielleicht in den Kraftlinien entgegentreten. Aber auch diese Kraftlinienatome können nicht die Grenze der Individualisierung darstellen, und sie müssen in Atome noch niederer Ordnungen zerlegbar sein. Jeder Übergang von Atomen höherer Ordnung zu solchen niederer Ordnung ist mit einer bedeutenden Verminderung der M. (Trägheit) und einer Vergrößerung der freien Bewegungsgeschwindigkeit der betreffenden Individuen verknüpft. Demnach müssen die Atome der niedrigsten Ordnungen eine unendlich kleine M. neben einer unendlich großen Bewegungsgeschwindigkeit und einer außerordentlichen Leichtigkeit des Auftretens aufweisen. Dies sind aber die Eigenschaften, die man gewöhnlich dem Lichtäther zuschreibt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1468—71. 3/2. 1909. [10/12. 1908.] Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Daniel J. Rankin, *Potentielle Energie der Elemente.* (Vgl. THOMLINSON, S. 614.) Die *Atomgewichte* können definiert werden als Gewichte von Massen, die unter ähnlichen Bedingungen ähnliche Funktionen ihrer absoluten Atompotentiale sind. Eine *chemische Verbindung* ist im wesentlichen das Resultat einer Umsetzung von potentieller Energie. (Chem. News **99**. 59. 29/1.) HENLE.

Philip Blackman, *Eine einfache Methode der Dampfdichtebestimmung.* Zusammenfassende Darst. früher veröffentlichter Methoden. (Vgl. Chem. News **96**. 223; **97**. 27; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 768. 881. 1588. 2487; Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 48. 635; C. **1908**. I. 581. 785. 1514. 1515; **1908**. II. 2. 659. 841. 1759 u. S. 119. (Journ. of Physical Chem. **12**. 661—78. 679—92. Dezember 1908. London. N. E. HACKNEY Techn. Inst.) JOST.

Philip Blackman, *Eine einfache Methode zur Dampfdichtebestimmung.* III. Teil. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 48. 381. 635; C. **1908**. II. 1759 und S. 119. Durch Abbildungen erläuterte Beschreibung einzelner Manipulationen bei der Ausführung der Bestst. (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 549—52. 16/2. 1909. [3/9. 1908.] London. N. E. HACKNEY Techn. Inst.) JOST.

J. Livingston R. Morgan, *Berichtigung bezüglich „Geschmolzene krystallwasserhaltige Salze als Lösungsmittel für die Gefrierpunktsmethode.* (Vgl. COCK, S. 2.) Es ist nicht anzunehmen, daß das anormale Verhalten des W. in geringer

Menge bei Gefrierpunktsbest. mit geschmolzenem $CaCl_2 \cdot H_2O$ zugesetzt, auch eine zu hohe Konzentration dieses Stoffes in der Lsg. zurückzuführen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 251—52. Februar; Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 347—48. 15/2. 1909. [25/12. 1908.] New-York. Columbia Univ.) MEUSSER.

P. **Walden**, *Ausdehnungsmodulus, spezifische Kohäsion, Oberflächenspannung und Molekulargröße der Lösungsmittel.* Die Veränderung der Dichte einer Fl. mit der Temperatur, $\frac{dD}{dt}$, ist nach der von MENDELEJEFF (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **16**. 1; Journ. Chem. Soc. London **45**. 126; Ber. Dtsch. Chem. Ges. Ref. **17**. 129) entwickelten Gleichung: $D = D_0 - K D_0 t$ eine konstante Größe $= -K D_0$ u. wird *Ausdehnungsmodulus* genannt. Im folgenden sollen im Verein mit dem Studium des Ausdehnungsmodulus auch andere physikalische Eigenschaften eingehender betrachtet werden. Vf. ist zu dieser Arbeit im Zusammenhange mit seinen Unterss. über anorganische und organische Lösungs- und Ionisierungsmittel durch den Gedanken veranlaßt worden, daß jede, physikalische und chemische, Eigenschaft von ausgeprägt *konstitutivem Charakter maßgebend ist für die dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels*, wobei die letztere mitbedingt wird durch den Typus des gelösten Stoffes und die Natur seiner Konstituenten.

Für nachstehend verzeichnete Fll. wurden $D.^0$, $D.^{25}$, $D.^{50}$ bestimmt und daraus der Ausdehnungsmodulus K berechnet. Ferner aber wurden auch die in der Literatur vorhandenen Daten für die *Oberflächenspannung* γ und die *spezifische Kohäsion* α^2 gruppiert, bezw. die *Änderung dieser Daten mit der Temperatur* rechnerisch verfolgt. Der Temperaturkoeffizient β der Oberflächenspannung wurde nach der Gleichung: $\gamma_t = \gamma_0 (1 - \beta t)$, derjenige K_1 der spezifischen Kohäsion nach der Gleichung: $\alpha_t^2 = \alpha_0^2 (1 - K_1 t)$ ermittelt, wobei als Ausgangstemp. 0° gewählt wurde. *Ameisensäuremethylester*, $D.^0_4$ 0,9990; $D.^{25}_4$ 0,9631. $K = 0{,}001\,44$. $\gamma_t = 27{,}68\ (1 - 0{,}005\,53\ t)$ $\alpha_t^1 = 5{,}651\ (1 - 0{,}004\,35\ t)$. *Essigsäureäthylester*, $D.^0_4$ 0,9246; $D.^{25}_4$ 0,8938; $D.^{50}_4$ 0,8634; $K = 0{,}001\,33$; $\alpha_t^2 = 5{,}88\ (1 - 0{,}003\,92\ t)$; $\gamma_t = 26{,}00\ (1 - 0{,}004\,63\ t)$. *Acetonitril*, $D.^0_4$ 0,8036; $D.^{25}_4$ 0,7770; $D.^{50}_4$ 0,7498; $K = 0{,}001\,334$; $\alpha_t^2 = 7{,}859\ (1 - 0{,}003\,08\ t)$; $\gamma_t = 30{,}62\ (1 - 0{,}004\,00\ t)$. *Propionitril*, $D.^0_4$ 0,8019; $D.^{25}_4$ 0,7770; $D.^{50}_4$ 0,7515; $K = 0{,}001\,252$; $\gamma_t = 28{,}57\ (1 - 0{,}003\,85\ t)$; $\alpha_t^2 = 7{,}345\ (1 - 0{,}002\,99\ t)$. *Benzonitril*, $D.^0_4$ 1,0227; $D.^{25}_4$ 1,0010; $D.^{50}_4$ 0,9794; $K = 0{,}000\,847$. Nach Verss. von RENARD und GUYE (Journ. de Chim. Physique **5**. 98; C. **1907**. I. 1478) $\gamma_t = 39{,}45\ (1 - 0{,}002\,69\ t)$; $\alpha_t^2 = 8{,}01\ (1 - 0{,}002\,11\ t)$. Nach Verss. von RAMSAY und SHIELDS (Ztschr. f. physik. Ch. **12**. 466): $\gamma_t = 38{,}32\ (1 - 0{,}003\,02\ t)$; $\alpha_t^2 = 7{,}66\ (1 - 0{,}002\,35\ t)$. *Benzylcyanid*, $D.^0_4$ 1,0325; $D.^{25}_4$ 1,0125; $D.^{50}_4$ 0,9919; $K = 0{,}000\,775$. *Methylrhodanid*, CH_3SCN. $D.^0_4$ 1,0958; $D.^{25}_4$ 1,0672; $D.^{50}_4$ 1,0380; $K = 0{,}001\,055$; $\alpha_t^2 = 7{,}606\ (1 - 0{,}002\,45\ t)$. *Nitromethan*, $D.^0_4$ 1,1639; $D.^{25}_4$ 1,1308; $D.^{50}_4$ 1,0965; $K = 0{,}001\,152$; $\alpha_t^2 = 7{,}09\ (1 - 0{,}002\,77\ t)$; $\gamma_{26} = 37{,}31$; $\gamma_{101.5} = 25{,}57$. *Ameisensäure*, $D.^0_4$ 1,2440; $D.^{25}_4$ 1,2132; $D.^{50}_4$ 1,1816; $K = 0{,}001\,005$; $\gamma_t = 39{,}35\ (1 - 0{,}002\,73\ t)$; $\alpha_t^2 = 6{,}633\ (1 - 0{,}002\,02\ t)$. *Furfurol*, $D.^0_4$ 1,1811; $D.^{25}_4$ 1,1544; $D.^{50}_4$ 1,1284; $K = 0{,}000\,895$; $\alpha_t^2 = 8{,}064\ (1 - 0{,}002\,22\ t)$; $\gamma_{20} = 43{,}85$; $\gamma_{163} = 25{,}63$. *Äthylnitrat*, $D.^0_4$ 1,1352; $D.^{25}_4$ 1,1004; $D.^{50}_4$ 1,0648; $K = 0{,}001\,235$; $\alpha_t^2 = 5{,}733\ (1 - 0{,}002\,81\ t)$; $\gamma_{20} = 29{,}39$; $\gamma_{87} = 21{,}01$. *Acetal*, $C_6H_{14}O_2$. $D.^0_4$ 0,8461; $D.^{25}_4$ 0,8202; $D.^{50}_4$ 0,7940; $K = 0{,}001\,228$; K_1 (s. o.) $= 0{,}003\,48$; $\gamma_{20} = 21{,}47$; $\gamma_{102.3} = 13{,}20$.

Nitrobenzol, sehr hygroskopisch, $D.^0_4$ 1,2220; $D.^{25}_4$ 1,1972; $D.^{50}_4$ 1,1732; $K = 0{,}000\,802$; $\alpha_t^2 = 7{,}533\ (1 - 0{,}001\,98\ t)$; $\gamma_t = 44{,}945\ (1 - 0{,}002\,62\ t)$. *Benzylalkohol*, $D.^0_4$ 1,0607; $D.^{25}_4$ 1,0415; $D.^{50}_4$ 1,0219; $K = 0{,}000\,738$. *Äthylenglykol*, $D.^0_4$ 1,270; $D.^{25}_4$ 1,1098; $D.^{50}_0$ 1,0919; $K = 0{,}000\,622$; $\gamma_t = 48{,}48\ (1 - 0{,}002\,05\ t)$; $\alpha_t^2 = 8{,}71\ (1 - 0{,}001\,40\ t)$. *Schwefelsäure*, $D.^0_4$ 1,8552; $D.^{25}_4$ 1,8302; $D.^{50}_4$ 1,8057; $K = 0{,}000\,534$;

$\gamma_t = 55{,}61\ (1 - 0{,}000\,631\ t)$; $\alpha_t^2 = 6{,}097\ (1 - 0{,}000\,101\ t)$. *Anilin*, $V_t = \frac{1}{1 - 1{,}000\,845\ t}$; $K = 0{,}000\,845$; $\gamma_t = 44{,}00\ (1 - 0{,}002\,61\ t)$; $\alpha_t^2 = 8{,}78\ (1 - 0{,}002\,08\ t)$. *Dimethylanilin*, $\alpha_t^2 = 7{,}92\ (1 - 0{,}002\,27\ t)$; $\gamma_t = 37{,}41\ (1 - 0{,}002\,80\ t)$. *Diphenylamin*, β (s. o.) $= 0{,}002\,26$; K_1 (s. o.) $= 0{,}001\,84$. *Acetophenon*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. $\gamma_t = 40{,}34\ (1 - 0{,}002\,60\ t)$; $\alpha_t^2 = 7{,}926\ (1 - 0{,}002\,02\ t)$. *Benzophenon*, $\gamma_t = 45{,}80\ (1 - 0{,}002\,24\ t)$; $\alpha_t^2 = 8{,}37\ (1 - 0{,}001\,77\ t)$. *Anisol*, $\gamma_t = 36{,}43\ (1 - 0{,}003\,06\ t)$; $\alpha_t^3 = 7{,}39\ (1 - 0{,}002\,55\ t)$. *Anethol*, $\gamma_t = 36{,}61\ (1 - 0{,}002\,36\ t)$; $\alpha_t^2 = 7{,}59\ (1 - 0{,}001\,98\ t)$. *Phenetol*, $\alpha_t^2 = 7{,}21\ (1 - 0{,}002\,52\ t)$; $\gamma_t = 33{,}79\ (1 - 0{,}003\,03\ t)$. *Hexan*, C_6H_{14}. $K = 0{,}001\,32$; $\beta = 0{,}004\,95$; $K_1 = 0{,}004\,02$. *Benzol*, $D.^t_4 = 0{,}8991\ (1 - 0{,}001\,192\ t)$; $\gamma_t = 30{,}64\ (1 - 0{,}004\,16\ t)$; $\alpha_t^2 = 6{,}970\ (1 - 0{,}003\,29\ t)$. *Mesitylen*, $D.^t_4 = 0{,}8747\ (1 - 0{,}000\,937\ t)$; $\gamma_t = 28{,}98\ (1 - 0{,}003\,14\ t)$; $\alpha_t^2 = 6{,}860\ (1 - 0{,}002\,55\ t)$. *Dibenzyl*, $\beta = 0{,}002\,31$; $\alpha_t^2 = 7{,}82\ (1 - 0{,}001\,95\ t)$. *Diphenylmethan*, $D.^t = 1{,}2200\ (1 - 0{,}000\,712\ t)$; $\beta = 0{,}002\,22$; $K_1 = 0{,}001\,76$. *Diphenyl*, $K_1 = 0{,}001\,79$, $\beta = 0{,}002\,254$. *Naphthalin*, $K = 0{,}000\,830$; $\beta = 0{,}002\,49$; $K_1 = 0{,}002\,11$. *Jodäthyl*, C_2H_5J. $D.^t_4 = 1{,}980\ (1 - 0{,}001\,15\ t)$; $\gamma_t = 32{,}55\ (1 - 0{,}004\,11\ t)$; $\alpha_t^2 = 3{,}367\ (1 - 0{,}003\,28\ t)$. *Chlorbenzol*, $D.^t_4 = 1{,}1288\ (1 - 0{,}000\,969\ t)$. Nach Versuchen von RAMSAY und SHIELDS (l. c.): $\gamma_t = 32{,}05\ (1 - 0{,}003\,01\ t)$; $\alpha_t^2 = 6{,}44\ (1 - 0{,}002\,78\ t)$. Nach Verss. von RENARD u. GUYE: $\gamma_t = 34{,}10\ (1 - 0{,}003\,20\ t)$; $\alpha_t^2 = 6{,}218\ (1 - 0{,}002\,54\ t)$. Nach Verss. von SCHIFF (WIED. Beibl. **1885**. 560): $\alpha_t^2 = 6{,}540\ (1 - 0{,}002\,70\ t)$. *Brombenzol*, $\alpha_t^2 = 5{,}325\ (1 - 0{,}002\,54\ t)$; $\gamma_{157} = 20{,}59$.

Bromäthyl, $\alpha_t^2 = 3{,}680\ (1 - 0{,}003\,86\ t)$; $\gamma_{38{,}4} = 21{,}84$. *Äthyläther*, $K = 0{,}001\,45$ (zwischen 0—30°). $\alpha_t^2 = 5{,}25\ (1 - 0{,}005\,16\ t)$; $\gamma_t = 18{,}50\ (1 - 0{,}006\,03\ t)$. *Nickelcarbonyl*, $Ni(CO)_4$. $K = 0{,}002\,16$; $\beta = 0{,}006\,63$; $K_1 = 0{,}005\,32$. *Schwefelkohlenstoff*, $K = 0{,}001\,17$ (zwischen 0 und 30°). Nach Verss. von RAMSAY und SHIELDS (l. c.): $\beta = 0{,}004\,27$. Nach Verss. von RAMSAY und ASTON (Ztschr. f. physik. Ch. **15**. 91): $\beta = 0{,}004\,08$; $K_1 = 0{,}003\,25$ oder $0{,}003\,10$. *Tetrachlorkohlenstoff*, $V_t = \frac{1{,}0000}{1 - 0{,}001\,205\ t}$; $\gamma_t = 28{,}17\ (1 - 0{,}004\,18\ t)$; $\alpha_t^2 = 3{,}560\ (1 - 0{,}003\,37\ t)$. *Siliciumchlorid*, $SiCl_4$. $V_t = \frac{1}{1 - 0{,}001\,36\ t}$; $\gamma_t = 18{,}20\ (1 - 0{,}005\,48\ t)$. Nach Verss. von RAMSAY u. SHIELDS: $\alpha_t^2 = 2{,}453\ (1 - 0{,}004\,49\ t)$. Nach Werten von MENDELEJEFF (Journ. of Physical Chem. **5**. 258): $\alpha_t^2 = 3{,}01\ (1 - 0{,}004\,72\ t)$. *Phosphortrichlorid*, $K = 0{,}001\,17$ (zwischen 0 und 60°); $\beta = 0{,}004\,14$; $\alpha_t^2 = 4{,}05\ (1 - 0{,}003\,38\ t)$. *Schwefelchlorür*, S_2Cl_2. $V_t = \frac{1}{1 - 0{,}000\,920\ t}$; $\gamma_t = 44{,}24\ (1 - 0{,}003\,007\ t)$; $\alpha_t^2 = 5{,}330\ (1 - 0{,}002\,36\ t)$. *Sulfurylchlorid*, SO_2Cl_2. $K = 0{,}001\,227$ (zwischen 0 und 60°); $\beta = 0{,}004\,40$; $K_1 = 0{,}003\,44$. *Brom*, Br_2. $V_t = \frac{1}{1 - 0{,}001\,086\ t}$; $\gamma_t = 4{,}200\ (1 - 0{,}003\,81\ t)$; $\alpha_t^2 = 2{,}69\ (1 - 0{,}002\,98\ t)$.

Verflüssigte Gase. Die Daten beziehen sich auf absolute Temp.:

Stickstoff, N_2: $$D^T = \frac{0{,}8537\ (1 - 0{,}003\,923\ T)}{(1 - 0{,}003\,923 \cdot 68)};$$

$$\gamma_T = \frac{11{,}00\ (1 - 0{,}008\,63\ T)}{(1 - 0{,}008\,63 \cdot 68)}; \qquad \alpha_T^2 = \frac{2{,}54\ (1 - 0{,}007\,66\ T)}{(1 - 0{,}007\,66 \cdot 70)}.$$

Sauerstoff: $$D^T = \frac{1{,}2489\ (1 - 0{,}003\,05\ T)}{(1 - 0{,}003\,05 \cdot 68)};$$

$$\gamma_T = \frac{18{,}09\ (1 - 0{,}007\,10\ T)}{(1 - 0{,}007\,10 \cdot 71)}; \qquad \alpha_T^2 = \frac{3{,}02\ (1 - 0{,}006\,18\ T)}{(1 - 0{,}006\,18 \cdot 70)}.$$

Flüssiger Jodwasserstoff:

$$\gamma_T = \frac{29{,}06\ (1 - 0{,}002\,65\ T)}{(1 - 0{,}002\,65 \cdot 225{,}3)}; \qquad \alpha_T^2 = \frac{2{,}08\ (1 - 0{,}002\,30\ T)}{(1 - 0{,}002\,30 \cdot 225{,}3)}.$$

Chlorwasserstoff:

$$\gamma_T = \frac{27{,}05\ (1 - 0{,}003\,30\ T)}{(1 - 0{,}003\,30 \cdot 168{,}5)}; \qquad \alpha_T^2 = \frac{4{,}54\ (1 - 0{,}002\,80\ T)}{(1 - 0{,}002\,80 \cdot 163)}.$$

Bromwasserstoff:

$$\gamma_T = \frac{30{,}19\ (1 - 0{,}003\,14\ T)}{(1 - 0{,}003\,14 \cdot 181{,}8)}; \qquad \alpha_T^2 = \frac{2{,}67\ (1 - 0{,}002\,74\ T)}{(1 - 0{,}002\,74 \cdot 186)}.$$

I. *Über den Ausdehnungsmodulus K und seinen Zusammenhang mit anderen Eigenschaften.* Bei einer Prüfung der Messungsergebnisse stellt sich heraus, im Gegensatz zu dem Resultat KONOWALOWs (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 16. 6), daß bei Fll. mit einem Kp. unter 100° die Dichteänderungen sich in relativ befriedigender Weise durch die Formel $D_t = D_0\ (1 - Kt)$, bezw. $V_t = \frac{V_0}{1 - Kt}$ ausdrücken lassen. Für Fll. mit einem höheren Kp. läßt sich die Ausdehnung zwischen 0 und 50° mit einer Genauigkeit von wenigen Einheiten in der vierten Dezimale mit Hilfe des Ausdehnungsmodulus berechnen, bei aromatischen Verbb. mit einem Kp. höher als 100° ist der Gültigkeitsbereich der D.-Gleichung weiter, für Benzonitril und Nitrobenzol 0—100°, Anilin 0—120°, Mesitylen 0—108°, Diphenylmethan 54—153°, Chlorbenzol 0—131°. Es hängt das wohl damit zusammen, daß diese Verbb. nach RAMSAY und SHIELDS als praktisch nicht assoziierte Fll. anzusehen sind. Auch für einzelne verflüssigte Gase gilt die MENDELEJEFFsche Gleichung, indem der fl. Stickstoff und Sauerstoff in vorzüglicher Weise bis herab zum Kp. u. für ein Temperaturintervall von etwa 20°, bei Tempp. um —200° dieser Formel gehorchen.

Im allgemeinen besitzen Körper mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen die kleinsten Ausdehnungsmoduln, während umgekehrt die Ester und Äther hohe K-Werte aufweisen. Die Anwesenheit und Anreicherung von Benzolresten und aromatischen Ringen wirkt deutlich erniedrigend auf die Größe des Ausdehnungsmodulus. Ebenfalls nur im allgemeinen läßt sich sagen, daß der zunehmenden Komplexität der Molekeln eine Abnahme des Ausdehnungsmodulus parallel zu gehen scheint. Es läßt sich erkennen, daß die größten *K*-Werte den Fll. mit dem niedrigsten Kp., die geringsten *K*-Werte aber den höchstsiedenden Medien zukommen. Die hochsiedenden *Salze, Metalle, Quarz etc.* müssen demnach alle einen noch geringeren Ausdehnungsmodulus als z. B. Diphenylmethan (Kp. 262°, $K = 0{,}000\,712$) aufweisen, Fll. aber, welche niedriger als Äther sd., müssen Ausdehnungsmoduln $> 0{,}002\,16$ besitzen. Ein durchgängiger Parallelismus zwischen der Größe des Ausdehnungsmodulus aber und der Siedetemperatur besteht nicht. Dagegen ist der Ausdehnungsmodulus umgekehrt proportional der kritischen Temp. τ, und das Prod. aus diesen beiden Größen repräsentiert im Mittel eine Konstante $K\tau = 0{,}34$.

Gleichen Ausdehnungsmoduln bei verschiedenen Fll. stehen nahezu gleiche *Kompressibilitäten* gegenüber. Macht man für die im fl. Zustand assoziierten Verbb. (z. B. Ameisensäuremethylester, Acetonitril, Propionitril, Nitromethan, Methylrhodanid, Ameisensäure, Glykol, H_2SO_4) einen Vorbehalt, so läßt sich für die nicht assoziierten Fll. sagen, der Ausdehnungsmodulus *K* der verschiedenen Medien steht im umgekehrten Verhältnis zur *Oberflächenspannung*, das Prod. aus beiden repräsentiert einen Mittelwert $K\gamma = 0{,}032$. Fl. Hg und assoziierte Medien, wie Nitro-

methan, Methylrhodanid, Ameisensäure, liefern für das Prod. γK einen zu großen Wert.

Eine besondere Unters. hat zum Ergebnis, daß der Ausdehnungsmodulus selbst bis in das Gebiet der verflüssigten Gase hinaus der in absol. Skala gemessenen *kritischen Temperatur* umgekehrt proportional ist, und das Prod. aus beiden Größen eine nahezu konstante Größe darstellt. Für das Temperaturgebiet von nahezu 500° der Siedetemperaturen, bezw. für eine Temperaturintervall von $\tau = -146$ bis $+534°$ kritischer Temp. herrscht die Beziehung: $K_o \cdot T_\tau = 0{,}49$.

II. *Über den Einfluß der Temperatur auf die Capillaritätskonstanten.* Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, unter Verwendung der in der Literatur vorliegenden, experimentellen Daten für die Oberflächenspannung γ und die spezifische Kohäsion α^2 nachzuprüfen, in wieweit die Änderung der Werte für γ und α^2 eine lineare Funktion der Temp. ist, bezw. ob innerhalb eines relativ weiten Temperaturintervalls, etwa von 0° bis zum Kp., die Gleichungen $\gamma_t = \gamma_o\,(1-\beta\,t)$ u. $\alpha_t^2 = \alpha_o^2\,(1-K_1\,t)$ die Abnahmen der Capillaritätskonstanten γ und α^2 mit genügender Genauigkeit wiederzugeben imstande sind. Alsdann sollte der Zusammenhang der Temperaturkoeffizienten β und K_1 mit anderen physikalischen Eigenschaften ermittelt werden. Über 50 Fll. sind zu diesem Zweck rechnerisch verarbeitet werden. Das allgemeine Ergebnis ist, daß tatsächlich die einfachen Gleichungen $\gamma_t = \gamma_o\,(1-\beta\,t)$ und $\alpha_t^2 = \alpha_o^2\,(1-K_1\,t)$ innerhalb weiter Temperaturgrenzen die Veränderungen der *Oberflächenspannung* γ, sowie der *spezifischen Kohäsion* α^2 wiedergeben. Die absoluten Werte der beiden Temperaturkoeffizienten K_1 u. β liegen innerhalb weiter Grenzen, und zwar K_1 zwischen 0,00516 und 0,000101, β zwischen 0,00603 und 0,000631 und zeigen einen Parallelismus. Ein einfacher Zusammenhang der Werte α^2 und γ, bezw. K_1 und β mit der chemischen Natur der betreffenden Medien konnte nicht gefunden werden.

Ein Vergleich mit dem Ausdehnungsmodulus K ergibt einen Parallelismus der drei Temperaturkoeffizienten K, K_1 und β: Der Fl. mit dem größten K entspricht auch das größte β und K_1, Fll. mit nahezu gleichem K weisen trotz Verschiedenheit in ihrer chemischen Natur und in ihrem Molekulargewicht (CCl_4, CS_2, C_6H_6, PCl_3, C_2H_5J, $SOCl_2$) nahezu gleiches β und K_1 auf u. Medien mit abnorm kleinem K zeichnen sich gleichzeitig durch die kleinsten Werte für β u. K_1 aus. Scheiden die assoziierten Fll., die infolge intramolekularer Spaltungen inhomogene Moleküle aufweisen, wie H_2SO_4, Glykol, Ameisensäure, Acetonitril, Propionitril, Nitromethan, Methylrhodanid aus, so gelangt man für nicht assoziierte Fll. zu dem Ergebnis, daß der Temperaturkoeffizient β der Oberflächenspannung γ nahezu das 3,45-fache des Ausdehnungsmodulus K beträgt also für die untersuchte Fll. $\frac{\beta}{K} \sim 3{,}45$ ist. Auch seine weitere Beziehung, $K = \frac{\beta - K_1}{1 - K_1\,\sigma}$, wobei σ, die Siedetemp., zwischen 32,3 u. 218° liegen darf, steht in Übereinstimmung mit den gefundenen K Werten.

Für die nichtassoziierten Stoffe, an der Hand von 35 Beispielen untersucht, gilt, daß die Temperaturkoeffizienten K_1 u. β den kritischen Tempp. τ umgekehrt proportional sind. Das Prod. $K_1\,\tau$ ist nahezu konstant = 0,94, und das Prod. $\beta\,\tau = 1{,}16$. Auch bei sehr tiefen Tempp., in der Region der fl. Gase, sind die genannten Prodd. nahezu konstant = 0,94, bezw. 1,16. Bei assoziierten Substanzen, W., A., Ameisensäure, Essigsäure, Phenol, Acetonitril, Propionitril, Capronitril, Pyridin, Aceton, Äthylenbromid, Acetanhydrid, Methylrhodanid nimmt $K_1\,\tau$, bezw. $\beta\,\tau$ von Fall zu Fall einen verschiedenen Wert an und diese Prodd. sind durchweg kleiner als für die nichtassoziierten Medien. Es sinkt $K_1\,\tau$ von 0,94 auf 0,65 (Äthylalkohol) und $\beta\,\tau$ von 1,16 auf 0,82 für W. Bei einigen Substanzen muß mit der Zers. bei der kritischen Temp. gerechnet werden.

Mittels der eben mitgeteilten Beziehung läßt sich in fraglichen Fällen die *Assoziation diagnostizieren*, für nichtassoziierte Fll. aber die *kritische Temperatur* vorausberechnen. Die Werte für die kritischen Tempp., berechnet aus den Beziehungen: $\tau = \frac{0{,}94}{K_1} = \frac{1{,}16}{\beta}$ fallen mit den experimentell gefundenen τ-Werten gut zusammen. Vf. unterzieht auch andere *indirekte Beststt. der kritischen Temp.* einer vergleichenden Kontrolle. Am meisten u. erheblichsten differieren die Werte nach den Methoden von GULDBERG, SCHIFF, sowie MENDELEJEFF; die Methode von THORPE und RÜCKER scheint zu einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten zu führen, die Methode von RAMSAY und SHIELDS aber, welche der Berechnung der kritischen Temp. τ den Temperaturkoeffizienten K_R der molekularen Oberflächenenergie zugrunde legt, erzielt fast ausnahmslos sehr gute Übereinstimmung.

III. *Zusammenhang zwischen Molekulargewicht, spezifischer Kohäsion und absoluter Siedetemperatur.* Für die nichtassoziierten Medien bei ihren Siedetempp. (unter normalem Druck) ist der Quotient: $\frac{\text{latente Verdampfungswärme}}{\text{spezifische Kohäsion}} = \frac{\lambda_\sigma}{\alpha_\sigma^2}$ nahezu konstant, und zwar = 17,9. Mit der bekannten TROUTONschen Regel verknüpft, entsteht dann die Gleichung: $\frac{M \cdot \alpha_\sigma^2}{T_\sigma} = 1{,}162 =$ konst.: Der Quotient aus der „molaren Kohäsion" (d. h. das Prod. aus dem Molekulargewicht M und der spez. Kohäsion α_σ^2) und der absol. Siedetemp. T_σ ist für die nicht assoziierten Fll. eine konstante Größe. Diese Beziehung bewährt sich innerhalb recht weiter Temperaturgrenzen ($T_\sigma = 307{,}5^0$ für Äther bis $T_\sigma = 491^0$ für Naphthalin) u. für nichtassoziierte Medien. Der Assoziationsgrad $x = \frac{M_{\text{ber.}}}{M_{\text{theor.}}}$ liefert den Wert 1. Geprüft wurden 42 Stoffe: *Zinnchlorid, Siliciumchlorid, Brom, Äthylenbromid, Methyljodid, Äthyljodid, Tetrachlorkohlenstoff, Sulfurylchlorid, Phosphortrichlorid, Chloral, Thionylchlorid, Chloroform, Bromäthyl, Isobuttersäureisobutyrat, Diisoamyl, Acetal, Äthylidenchlorid, Cymol, Dimethyl-o-toluidin, n-Octan, Mesitylen, Anethol, n-Propylbenzol, Triäthylamin, m-Xylol, Naphthalin, Äthylbenzol, n-Hexan, Nitrobenzol, Dimethylanilin, Anisol, Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Acetophenon, Toluol, Benzaldehyd, Benzonitril, Piperidin, Diäthylamin, Benzol, Pyridin, Anilin.*

Mit Hilfe der Gleichung $\frac{M \cdot \alpha_\sigma^2}{T_\sigma} = 1{,}16$ wurden dann auch solche Stoffe auf ihren Assoziationsgrad untersucht, auf welche die TROUTONsche Regel aus Mangel an experimentell ermittelten Verdampfungswärmen nicht anzuwenden ist und das Studium der Oberflächenenergie nur vereinzelte oder anormale Daten geliefert hat. Es ergibt sich der Assoziationsgrad x nahezu gleich 1 für folgende 27 Verbb., welche also ebenfalls nicht dissoziiert sind: *Äthylenchlorid, Benzylchlorid, Paraldehyd, Diisobutyl* (Octan), *Nickelcarbonyl, Thiophen, Furfurol, o-Bromtoluol, Chlorbenzol, Brombenzol, Epichlorhydrin, Äthylsulfid, i-Amylamin, Diphenylamin, Chinolin, Phenylsenföl, Benzophenon, Phenetol, p-Kresolmethyläther, Pentamethylbenzol, Diphenylmethan, Dibenzyl, Äthylnitrat, Benzoesäuremethylester, Benzoylchlorid, Phosphoroxychlorid, Schwefelchlorür.*

Für die assoziierten Körper ergibt sich mit Hilfe der Formel $\frac{M \cdot \alpha_\sigma^2}{T_\sigma} =$ konst. das Resultat, daß der Quotient aus der molaren Kohäsion $M \cdot \alpha_\sigma^2$ u. der absol. Siedetemp. T_σ erstens: keinen konstanten, sondern einen veränderlichen Wert annimmt, und zweitens: durchweg kleiner ist als für die normalen (nicht assoziierten) Fll.,

d. h. $\frac{M \cdot \alpha_\sigma^2}{T_\sigma} < 1{,}16$; hierbei erscheint drittens jener Quotient umso kleiner, je größer die Assoziation der betreffenden Fl. ist. Geprüft wurden: *Wasser*, *Methylalkohol*, *Äthylalkohol*, *Glykol*, *Phenol*, *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Acetonitril*, *Propionitril*, *Butyronitril*, *Capronitril*, *Methylrhodanid*, *Äthylrhodanid*, *Nitromethan*, *Nitroäthan*, *Aceton*, *p-Toluidin*, *Acetylchlorid*, *Essigsäureanhydrid*, *Äthylmercaptan*, *Salpetersäure*, *Methylformiat*, *Äthylacetat*, *Äthylpropionat*, *Äthylbutyrat*. Betont sei, daß Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Mercaptan und die ersten Glieder der *Fettsäureester* nach dieser Methode als unzweifelhaft assoziiert anzusprechen sind, während sie nach RAMSAY und SHIELDS auf Grund der Beziehung: $\frac{d[\gamma \cdot V_m^{2/3}]}{d\,t} = K_R = 2{,}121$ den nichtassoziierten zuzurechnen sind.

Auch zur Bestimmung des Molekulargewichtes M läßt sich die Beziehung $\frac{M \cdot \alpha_\sigma^2}{T_\sigma} = 1{,}16$ benutzen, wenn man nur die spezifische Kohäsion α_σ^2 beim Siedepunkt T_σ kennt. Bei Tempp. unterhalb der Siedetemp. berechnet man aus der spez. Kohäsion α^2 bei 2 Tempp. t_1 u. t_2 den Temperaturkoeffizient $K_1 = \frac{\alpha_1^2 - \alpha_2^2}{\alpha_1^2 \cdot t_2 - \alpha_2^2 \cdot t_1}$ und damit das Molekulargewicht nach der Gleichung: $M = \frac{1{,}16 \cdot T_\sigma (1 - K_1\, t)}{\alpha_t^2 (1 - K_1\, \sigma)}$. Aber selbst ohne direkte Kenntnis des Koeffizienten und nur mit Hilfe des für eine einzige Temp. gegebenen Wertes α^2 kann man zum Ziel gelangen, da früher gefunden worden ist, $K_1 \cdot \tau =$ konst. $= 0{,}94$ für nichtdissoziierte Mittel. Damit wird $M = \frac{1{,}16 \cdot T_\sigma (\tau - 0{,}94\, t)}{\alpha_t^2 (\tau - 0{,}94\, \sigma)}$, worin T_σ den absoluten, σ den gewöhnlichen Kp., τ die kritische Temp., t die Versuchstemp. und α_t^2 die bei dieser Temp. ermittelte spezifische Kohäsion bedeutet. Die Verss. lehren, daß innerhalb des Temperaturgebietes Kp. 34,5° (Äther) u. Kp. 305° (Benzophenon) die drei diskutierten Gleichungen zur Berechnung des Molekulargewichtes benutzt werden können.

Bei verflüssigten Gasen, wie Stickoxydul, N_2O, Schwefeldioxyd, SO_2, Sauerstoff, O_2, Ammoniak, NH_3, Jodwasserstoff, HJ, Bromwasserstoff, HBr, Chlorwasserstoff, HCl berechnet sich das Mol.-Gew. nach den 3 Gleichungen etwas größer als nach den chemischen Formeln, und zeigt, daß meist schwach assoziierte Fll. vorliegen; auch stimmt das Ergebnis dem Sinne nach mit den Schlußfolgerungen aus dem EÖTVÖS-RAMSAY-SHIELDSschen Temperaturkoeffizienten überein. Trotzdem will Vf. die Gleichungen nur für Orientierungsverss. gelten lassen und setzt an ihre Stelle für genauere Rechnungen entsprechend:

$$\text{I.}\quad M = \frac{0{,}435 \cdot T_\sigma}{\alpha_\sigma^2} \cdot \log T_\sigma$$

$$\text{II.}\quad M = \frac{0{,}435\, T_\sigma \cdot \log T_\sigma (1 - K_1\, t)}{\alpha_t^2 (1 - K_1 \cdot \sigma)}$$

$$\text{III.}\quad M = \frac{0{,}435\, T_\sigma \cdot \log T_\sigma (\tau - 0{,}94\, t)}{\alpha_t^2 (\tau - 0{,}94\, \sigma)}$$

Gleichung I. wurde angewendet auf fl. *Stickstoff*, N_2, $M = 28{,}3$, *Argon*, A, $M = 45{,}9$, *Sauerstoff*, O_2, $M = 32{,}5$, *Brom-*, *Jod-*, *Chlorwasserstoff*, HBr, HJ, HCl, $M = 85{,}3$, $124{,}8$, $48{,}2$, *Schwefelwasserstoff*, H_2S, $M = 36{,}0$, *Stickoxydul*, N_2O, $M = 41{,}4$, *Ammoniak*, NH_3, $M = 19{,}0$, *Kohlenoxyd*, CO, $M = 25{,}4$, ferner auf *Äther*, $(C_2H_5)_2O$, $M = 73{,}8$, *Methyljodid*, CH_3J, $M = 136{,}1$, *Brom*, Br_2, $M = 160$, *Benzol*, C_6H_6, $M = 76$, *Zinnchlorid*, $SnCl_4$, $M = 248$, *Äthylenbromid*, $C_2H_4Br_2$, $M = 183$, *Dimethylanilin*, $M = 121$, *Naphthalin*, $M = 128$, *Anethol*, $M = 147{,}3$, *Benzophenon*, $M = 181{,}2$, Gleichung II. auf *Cadmium* und Gleichung III. auf *Schwefeldioxyd*, SO_2, *Ammoniak*, NH_3 und *Chlor*, Cl_2. Gleichung I. hat Gültigkeit über ein Temperaturintervall von Kp. —195,6 bis Kp. +800°, ist also genügend

genau. Ihre Anwendbarkeit auf fl. Gase kann vorausgesetzt werden nach ihrer Anwendbarkeit für Fll. mit dem Kp. 35—306°. Die mit Hilfe der Gleichung III. für SO_2, NH_3 und Cl_2 berechneten Molekulargewichte, bezw. 66,4, 18,94 und 71,4 sind beachtenswert für die Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Für das Cd-Molekel aber ergibt sich mittels Gleichung II., daß es einatomig und nicht assoziiert ist.

IV. *Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung, dem Molekularvolumen und der Siedetemperatur.* Unter Benutzung der Beziehung: $\alpha^2 = \frac{2\gamma}{9{,}81\,d}$ läßt sich die Gleichung für die spezifische Kohäsion $\frac{M \cdot \alpha^2}{T_\sigma} = 1{,}16$ umwandeln in eine Gleichung für die Oberflächenspannung $\frac{M \cdot A}{V \cdot \gamma} = 3{,}65$, worin A die latente Verdampfungswärme, V das Molekularvolumen und γ die Oberflächenspannung bedeutet. Aus dieser Gleichung aber gewinnt man durch Verknüpfung mit der TROUTONschen Regel eine zweite, $\frac{V \cdot \gamma}{T_\sigma} = 5{,}67$. Die Gültigkeit der beiden Gleichungen wird an 57 nichtassoziierten und 10 assoziierten Verbb. geprüft. Zu den ersteren werden alle die Verbb. gerechnet, auf welche sowohl die TROUTONsche Regel: $\frac{M A}{T_\sigma} = 20{,}7$, als auch die RAMSAY - SHIELDSsche Konstante: $K_R = \frac{d\,[\gamma V_m^{2/3}]}{d\,t} = 2{,}121$ Anwendung finden, die assoziierten Stoffe sind dann solche, für welche $\frac{M \cdot A}{T_\sigma} \gtrless 20{,}7$ und $K_R < 2{,}121$ ist. Für die nichtassoziierten Medien bei ihren Kpp. unter normalem Druck wurde gefunden, daß sie folgenden empirischen Beziehungen mit großer Annäherung gehorchen:

$$\text{I.}\quad \frac{V_m \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} = 5{,}64 = K_v, \text{ und II. } \frac{M \cdot A}{V_m \cdot \gamma_\sigma} = 3{,}64,$$

also praktisch die oben abgeleiteten Gleichungen bestätigen.

Für die assoziierten Stoffe ist die erste Konstante $< 5{,}64$ und von Fall zu Fall verschieden, die zweite Konstante aber ist wesentlich größer u. weist je nach dem Assoziationsgrade der Medien Werte zwischen 4,6 und 10,9 auf. Die Gleichung I. hat in der Form $\gamma \cdot V_m = K_v \cdot T_\sigma$ als Gleichung der molekularen Volumenenergie der Fll. Analoga in der Gasgleichung $P \cdot V_m = R \cdot T$, sowie in der Gleichung für die molekulare Oberflächenenergie, $\gamma \cdot M_v = K_R \cdot \tau$. Ein Vergleich mit den von EÖTVÖS entwickelten und auf die molekulare Oberflächenenergie $\gamma \cdot V^{2/3}$ bezogenen Ausdrücke zeigt, daß die Gleichungen des Vf. den Tatsachen zum mindesten in ebenso befriedigender Weise wie diese gerecht werden.

Es wird dann auf Grund von Berechnungen, die sich auf Äther beziehen, eine Parallele gezogen zwischen dem RAMSAY-SHIELDSschen Temperaturkoeffizient: $K_R = \frac{d\,[\gamma \cdot V^{2/3}]}{d\,t}$, der namentlich nach oben auch starke Abweichungen zeigen kann, bei Pelargonylmalat z. B. bis auf 3,68 statt 2,121 steigt, u. dem Temperaturkoeffizient $\frac{d\,[\gamma \cdot V]}{d\,t}$ und sie führt zu dem Schluß, daß die *molekulare Volumenenergie* mit dem gleichen Recht als eine lineare Funktion der Temp. angesehen werden kann wie die molekulare Oberflächenenergie, $\gamma \cdot V_m^{2/3}$. Der Temperaturkoeffizient der Abnahme der molekularen Oberflächenenergie versagt für Äther sogar schon 45° unter der kritischen Temperatur, während der Temperaturkoeffizient:

$\frac{\Delta \gamma \cdot V_m}{\Delta t} = k = 9{,}98$ bis zu Tempp. 15° unter dem kritischen Punkt gilt. Rechnet man die Temp. vom kritischen Punkt abwärts, so kommt man zur Gleichung: $\gamma \cdot V_m = k \cdot \tau'$ oder unter Anbringung der nötigen Korrektur zu: $\gamma \cdot V_m = 9{,}98$ $(\tau' - 3{,}3)$. Der Vergleich der beiden Temperaturkoeffizienten K_R u. k wird schließlich auch noch für 24 andere Stoffe durchgeführt und berechtigt zu der Annahme des Wertes 8,80 statt 9,98 für k bei nichtassoziierten Fll. Sämtliche assoziierte Körper ergeben für den Temperaturkoeffizienten k Werte, die erheblich unter 8,80 liegen. Die dargelegten Beziehungen werden nun noch auf die spezifische Kohäsion übertragen.

Die tatsächliche, mehr oder weniger große Inkonstanz der besprochenen Temperaturkoeffizienten findet ihre Erklärung darin, daß der benutzten TROUTONschen Regel nach NERNST die Form $\frac{M\lambda}{T_\sigma} = 9{,}5 \log T_\sigma - 0{,}007\, T_\sigma$ gegeben werden muß, und daß die Ausdrücke $\frac{M \cdot \lambda}{V \cdot \gamma}$ und $\frac{V \cdot \gamma}{T}$ tatsächlich in Abhängigkeit von der Siedetemp. stehen und erweitert werden müssen zu:

$$\frac{M \cdot \lambda}{V_m \cdot \gamma} = \frac{9{,}45}{\log T_\sigma} \quad \text{und} \quad \frac{V_m \cdot \gamma}{T_\sigma} = 2{,}15 \log T_\sigma .$$

(Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 129—225. 15/12. [Aug.] 1908. Riga. Phys.-Chem. Lab. d. Polytechnikums.) LEIMBACH.

G. Bruni, *Über das Ausfrieren von Gallerten.* Mit Rücksicht auf BOBERTAG, FEIST, FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3675; C. **1908**. II. 1798, LOTTERMOSER, S. 3, und GUTBIER, FLURY, S. 119, erinnert Vf. daran, daß er bereits 1905, Rendiconti d. Società chimica di Roma **3**. 1 (Referat: Chem.-Ztg. **29**. 246), Unterss. veröffentlicht hat, die sich speziell an die Befunde von LOTTERMOSER anlehnen. — Ein charakteristischer Unterschied zwischen umkehrbaren und nicht umkehrbaren Kolloiden zeigt sich in ihrem Verhalten bei andauerndem Abkühlen ihrer Gele; als Vertreter für die erstgenannte Klasse wurde *Fischleim*, für die zweite *Kieselsäure* untersucht. Nach der Abkühlung auf —20° (bis —80°) zeigten die sorgfältig gereinigten und dialysierten Kolloide keinen besonderen Unterschied (Eiskrystalle und Kolloidteilchen nebeneinander); ein solcher tritt erst beim Auftauen der Präparate hervor. Während beim Fischleim ein Übergang in die Gallerte ohne vorheriges sichtbares Schmelzen zu beobachten ist, liefert das Kieselsäurepräparat einen Bodensatz mit darüberstehendem W. Der Bodensatz besteht aus schimmernden Blättchen (LOTTERMOSER), die sich als amorph erweisen. Aus Gallerten von 2,9—17,72 % Kieselsäure ergaben sich Bodenkörper, deren Zus. zwischen $SiO_2 + 0{,}788$ und $SiO_2 + 3{,}67\,H_2O$ schwankte; ein konstantes Verhältnis zwischen dem Wassergehalt des Hydrogels und dem der erhaltenen SiO_2 war nicht zu erkennen. — Beim Ausfrieren eines Kieselsäurehydrosols erhält man einen Bodenkörper von ziemlich der gleichen Zus. wie bei einem entsprechenden Hydrogel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 563—65. 20/2. [25/1.] Padua.) JOST.

A. Dumanski, *Über die Diffusion in kolloiden Medien.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1579—83. 3/2. — C. **1909**. I. 246.) v. ZAWIDZKI.

W. Nernst, *Über die Berechnung elektromotorischer Kräfte aus thermischen Größen.* Die alte HELMHOLTZ-W. THOMSONsche Formel $E = \frac{Q}{23046}$ Volt ent-

spricht in ihrer Einfachheit und ihrer beschränkten Gültigkeit der BERTHELOTschen Regel der maximalen Arbeit. Die spätere Formel von GIBBS und HELMHOLTZ, die den Temperaturkoeffizienten der EMK. einführt, erlaubt die Berechnung der EMKK. aus Wärmetönungen nicht, wohl aber das vom Vf. entwickelte Wärmetheorem (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1906**. 1; C. **1906**. II. 397), das zum Teil rekapituliert wird. Die Gleichungen für Q und A beziehen sich streng genommen auf reine, feste und fl. Stoffe und benutzen die spezifischen Wärmen beim absoluten Nullpunkt; doch bilden beide Punkte keine Schwierigkeiten, da man die richtigen Werte leicht berechnen oder bei leicht zugänglichen tiefen Tempp. messen kann. Die Formeln werden auf einige Elemente angewendet. Das *Chlorsilber-Chlorblei*-Element ist von HALLA behandelt (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 411; C. **1908**. II. 566). Die beobachteten und die berechneten Werte der EMK. stimmen sehr gut überein und zeigen, daß man bei allen einschlägigen Überlegungen den oft komplizierten Temperaturgang der spezifischen Wärmen berücksichtigen muß. Für das *Clarkelement* berechnet sich aus den Wärmetönungen und spezifischen Wärmen $Q = 38505 - 0{,}0017\,T^2$ und $A = 38505 + 0{,}0017\,T^2$. Die EMK. des Clark berechnet sich bei —7° zu 1,4592 Volt, während 1,4624 Volt beobachtet ist. Der Vf. benutzt außer bei den Hg-Verbb. die THOMSENschen Wärmetönungen. Die *Verbrennungswärme des Knallgases* bei konstantem Druck berechnet der Vf. zu 68200 cal. Bei dem Element Pb | J_2 stimmt die berechnete und die gefundene EMK. gut, bei dem Element Ag | J nicht sehr gut.

Auch die EMK. von *Gaselementen* läßt sich aus thermischen Daten und Dampfdrucken berechnen. Die vom Vf. für die *Verdampfungswärme* berechnete Formel wird besprochen. Bei sehr tiefen Tempp. nimmt die Verdampfungswärme stets zu, wie an einem Beispiel ($SiO_2 - CO_2$) plausibel gemacht wird. Die Werte der nur von der Natur des Dampfes abhängigen Integrationskonstanten C, die zum Teil neu bestimmt sind, werden zusammengestellt. Nehmen an dem stromliefernden Prozeß ν_1, ν_2 etc. Moleküle Gas teil, und ist β der Temperaturkoeffizient der Wärmetönung ($Q = Q_0 + \beta T^2 + \ldots$), so folgt die Gleichung:

$$\log K = -\frac{Q_0}{4{,}571\,T} + \Sigma\nu \cdot 1{,}75 \log T + \frac{\beta}{4{,}571}\,T + \ldots + \Sigma\nu C.$$

Diese Gleichung gestattet sowohl chemische Gleichgewichte, wie EMKK. aus thermischen Daten und den C-Werten zu berechnen. Bei den EMKK. der Elemente H_2 | Hyd, Ag | Cl_2, Pb | Cl_2 ist die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Befund befriedigend. BODLÄNDER fand beim Vergleich der Bildungswärmen von Jodiden, Bromiden und Chloriden mit den EMKK. der betreffenden Kombinationen, daß der Unterschied bei den Jodiden klein, bei den Chloriden 0,22 Volt pro Äquivalent ist. Beide Angaben stehen mit der Formel des Vfs. in vollständiger Übereinstimmung. Die *elektromotorische Kraft der Knallgaskette* berechnet sich für 17° und den Fall, daß O_2 und H_2 unter Atmosphärendruck stehen, zu 1,243 Volt, während indirekte Messungen 1,231 Volt ergeben. Für die *Chlorknallgaskette* berechnet sich für eine 1-n. HCl auf nicht kurz wiederzugebende Weise 1,365 Volt bei 25°, während 1,366 beobachtet worden ist.

Auch die Elektrodenpotentiale werden durch die Theorie des Vfs. einer einfachen theoretischen Berechnung aus thermischen Daten und Löslichkeiten zugänglich. — Die für die EMKK. berechneten und beobachteten Werte werden zum Schluß zusammengestellt. Nur in drei Fällen sind die Differenzen einige Zentivolt. Vielleicht sind die Abweichungen auf Unregelmäßigkeiten der spezifischen Wärme bei tiefen Tempp. zurückzuführen. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1909**. 247—67. 18/2. [21/1.*].) W. A. ROTH-Greifswald.

Chr. Winther, *Zur Berechnung photochemischer Reaktionen.* Es ist eine oft diskutierte Streitfrage, ob die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen von der Intensität des auffallenden Lichts oder von der absorbierten Lichtmenge abhängt. GOLDBERG neigt der ersten Annahme zu (Ztschr. f. physik. Ch. **41.** 1; C. **1902.** II. 181), während WEIGERT die letztere bewiesen zu haben glaubt (Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 591; C. **1908.** II. 1331). Der Vf. zeigt, daß beide Annahmen zu identischen Geschwindigkeitsformeln führen, und daß daher eine Entscheidung unmöglich ist, sofern der reagierende Stoff mit der ersten Ordnung in die Reaktionsgleichung eintritt. Da nun nach LUTHER die Ordnungszahl aller photochemischen Rkk. wahrscheinlich = 1 ist (Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 450; C. **1908.** II. 1082), so dürfte die Möglichkeit einer Entscheidung überhaupt nur gering sein. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **7.** 66—70. Febr. [Nov. 1908.] Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab.) SACKUR.

J. Hartmann, *Normallinien aus dem Bogenspektrum des Eisens im definitiven Rowlandschen System.* Der Vf. nimmt als sicherste Wellenlängenmessungen die von BUISSON und FABRY, die mit dem Faktor 1,0000373 zu multiplizieren sind. Der 1907 auf der internationalen Konferenz als Basis angenommene Wert für die rote Cd-Linie ist zwar genau an das Metermaß angeschlossen, ändert aber alle bisherigen Wellenlängenangaben. Es ist wünschenswert, die Wellenlängenangaben durch Zufügung des Bezugssystems zu präzisieren (z. B. $\lambda = 6348{,}4422\,M =$ MICHELSONsches System). Der Vf. schlägt ein „definitives ROWLANDsches System" R vor, das sich von dem absoluten System um einen konstanten Faktor unterscheidet; dieser Faktor ist 1,0000373. Eine Reihe von Normallinien wird in der neuen Einheit tabelliert. Die Veränderungen gegen das KAYSERsche System überschreiten selten 0,010 A.E. (Physikal. Ztschr. **10.** 121—24. 15/2. 1909. [Dezember 1908.] Potsdam. Astrophys. Observ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Miethe und **E. Lehmann**, *Über das ultraviolette Ende des Sonnenspektrums.* I. CORNU berechnete aus seinen Beobachtungen eine Zunahme der Länge des Spektrums um 1 $\mu\mu$ für 660 m Luftschicht von Atmosphärendruck, während er im Gebirge 820—870 m fand. Ob der Sauerstoff oder der Ozon der Atmosphäre das Licht absorbiert, ist noch nicht entschieden. Man hat den äußersten überhaupt erreichbaren Punkt wohl zu unterscheiden von der Grenze, von der ab keine Details mehr zu erkennen sind. Die Vff. messen in Assuan (Oberägypten), wo die Luft stets gleichmäßig trocken, klar und staubfrei ist. Sie benutzen die Methode der gekreuzten Prismen (Kalkspatprismen, Quarzlinsen). Um jede Überstrahlung auszuschließen, wird das sichtbare Spektrum so weit abgeblendet, daß auf das zweite Prisma nur ultraviolettes Licht fällt. Es wird mit sehr langer Exposition gearbeitet, so daß für die wirksamste Stelle des Spektrums ca. 1000 mal überexponiert wird. Zur Eichung wird das Cd-, Pb- und Hg-Spektrum benutzt, wobei die s-Linie des Sonnenspektrums als Standardlinie dient. Das Ende des Spektrums änderte sich mitunter ohne erkennbare atmosphärische Ursache. Bei 116 m Meereshöhe ist die letzte meßbare FRAUNHOFERsche Linie bei 292,45 $\mu\mu$, das Ende einer merkbaren Einw. bei 291,24 $\mu\mu$.

II. **Lehmann** stellt mit dem App. weitere Unterss. in verschiedenen Meereshöhen an (Berlin, Zermatt, Gornergrat, Monte Rosa). Eine Zunahme der absoluten Länge des Sonnenspektrums nach dem Ultraviolett zu mit Zunahme der Höhe, bezw. der Abnahme der Dicke der Luftschicht ist nicht zu erkennen. Das Maximum wird auf dem Gornergrat (291,10 $\mu\mu$) erreicht, nicht auf dem Monte Rosa. Bei 293 $\mu\mu$ erleidet das Spektrum einen plötzlichen Helligkeitsabfall, hinter dem die Schwärzung mit der Belichtung nur noch wenig wächst. Die Vff. können zwei

bisher unbekannte Linien 291,98 und 291,67 $\mu\mu$ messen. Die Linien jenseits der *s*-Linie werden tabelliert.

Durch diese Unterss. ist noch keine Entscheidung möglich geworden, ob das beobachtete Ende des Sonnenspektrums durch die Atmosphäre bedingt ist oder ob es dem wirklichen Ende entspricht, wie es z. B. durch eine Absorption in den obersten Schichten der Chromosphäre hervorgerufen wird. Doch können Messungen mit künstlichen Atmosphären hier Aufklärung schaffen. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1909**. 268—77. 18/2. [21/1.*].) W. A. ROTH-Greifswald.

J. C. Thomlinson, *Thermochemisches Potential als Maß für chemische Affinität.* Die hohe thermochemische Äquivalentzahl des Sauerstoffs erklärt die große Beständigkeit des W. und des Kohlendioxyds. Methan, Äthan und Kohlenoxyd, welche annähernd die gleiche Bildungswärme besitzen, zeigen auch annähernd gleiche Beständigkeit. (Chem. News **99**. 59. 29/1.) HENLE.

P. von Weimarn, *Physikalische und chemische Eigenschaften als Funktionen der Korngröße (der Molekelzahl im Korne) fester und flüssiger Dispersionsphasen.* Diese polemische Schrift richtet sich gegen die theoretischen und experimentellen Unterss. von P. PAWLOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1022; C. **1908**. II. 1976), dem Vf. eine weitgehende Unkenntnis der einschlägigen Literatur und Nachahmung fremder Beobachtungen vorzuwerfen hat. Die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften fester Stoffe von deren Korngröße wurde zuerst von Lord KELVIN bewiesen und dann von OSTWALD und seinen Schülern, nicht aber von KÜSTER experimentell festgestellt. Später hatte Vf. in seinen zahlreichen Veröffentlichungen (die ersten im Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 630; **39**. 651; **40**. 64) zu beweisen versucht, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften disperser Phasen Funktionen ihrer Korngröße darstellen. So hatte er die Erniedrigung der *Schmelztemperatur* durch weitgehende Pulverisierung am metallischen Zink demonstriert (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 630). Auch zeigte er an mehreren Beispielen, daß fein pulverisierte Stoffe schon bei gewöhnlicher Temp. chemische Umsetzungen eingehen, zu denen grobe Körner erst bei viel höheren Tempp. befähigt sind. Hinsichtlich der PAWLOWschen Behauptung, er hätte zuerst die Überhitzungserscheinungen fester Stoffe realisiert, bemerkt Vf., daß bereits DOELTER (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **113** u. **115**) Überhitzungen von über 100° bei Silicaten beobachtet hatte. Zur Beobachtung der Erniedrigung der Schmelztemp. fester Stoffe, bedingt durch weitgehende Zerteilung derselben, hatte Vf. eine thermometrische Methode angegeben, wogegen eine optische Methode von DOELTER ausgearbeitet wurde.

Was schließlich die theoretische Seite der PAWLOWschen Unterss. anbetrifft, so betont Vf., daß die von ihm eingeschlagene Methode der *Oberflächenenergie* im allgemeinen zu falschen Schlußfolgerungen führt. Daß aber PAWLOW trotzdem zu richtigen Resultaten gekommen war, verdankt er einem Mißverständnis. Er hatte nämlich in seinen Formeln $\varrho < 0$ gesetzt, d. h. die latente Schmelzwärme fester Stoffe als eine negative Größe angenommen. Setzt man aber $\varrho > 0$, was allein den Tatsachen entspricht, so führen die PAWLOWschen Formeln zu Schlußfolgerungen, welche der Erfahrung direkt widersprechen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1434—47. 3/2. 1909. [14/10. 1908.] Petersburg. Phys.-chem. Lab. des Berginstituts.) V. ZAWIDZKI.

E. Orlow, *Allgemeine Gesichtspunkte über katalytische Oxydationsreaktionen, die vom Selbstverglühen der Kontaktsubstanzen begleitet werden.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-

Chem. Ges. **39**. 855. 1023; **40**. 796. 799; C. **1908**. I. 114. 1156; II. 1499. 1500.) Vf. teilt die Oxydationsrkk. ein in umkehrbare, wie z. B.:

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O,\ 2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 \text{ u. } 4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2Cl_2,$$

und solche, die bei gegebenen Versuchsbedingungen nicht umkehrbar verlaufen. Hierzu zählt er die Oxydation der Alkohole, ferner folgende Rkk.:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \text{ und } 4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2.$$

Von den umkehrbaren hat er den Verlauf der *Reaktion* $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ studiert und unter Anwendung von Kupfer- und Platindrahtnetzen als Kontaktsubstanzen die Konstante derselben gleich 0,55 gefunden. Dies deutet daraufhin, daß in beiden Fällen die Rk. bei derselben Temp. stattgefunden hat. Das Erglühen der Kontaktdrahtnetze erstreckte sich in beiden Fällen nur auf eine Schicht von 2—3 cm, während der übrige Teil derselben dunkel geblieben war. Diese merkwürdige Tatsache versucht Vf. dadurch zu erklären, daß die Gase während des Passierens der glühenden Kontaktschicht eine größere Geschwindigkeit und demnach ein größere Volumen (V^m), als hinter derselben (V), besitzen. Angesichts dessen drückt er die Beziehung zwischen den Anfangskonzentrationen C, C_1 und den Endkonzentrationen K, K_1 von H_2 und O_2 durch die Gleichung:

$$\left[\frac{C^2 \cdot C_1}{r^2}\right]^{V^m} = [K \cdot K_1]^V$$

aus. Für das Verhältnis $\frac{V^m}{V}$ lieferte die Beobachtung Zahlwerte zwischen 5,8 bis 6,8, woraus sich ein mittlerer Temperaturunterschied von ca. 230° zwischen dem glühenden und dem dunklen Teil der Kontaktsubstanz ergibt, was mit der Beobachtung ziemlich gut übereinstimmen soll.

Beim Studium der katalytischen Oxydationsrkk. wurde bis jetzt allgemein angenommen, daß die Kontaktmasse in ihrer ganzen Ausdehnung dieselbe Konstante Temp. aufweist. Dies ist aber nicht der Fall und muß fernerhin berücksichtigt werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1596—1603. 3/2. 1909. [10/12. 1908.] Kostroma. Chem. Lab. d. Gewerbeschule.) v. Zawidzki.

Martinand, *Über die künstlichen Oxydasen und Peroxydasen.* Die anorganischen Verbb., welche wie die Oxydasen oder Peroxydasen befähigt sind, frische Guajactinktur zu bläuen, gewisse Polyphenole zu oxydieren und aus Jodjodkaliumlsg. Jod frei zu machen, sind sehr verbreitet. So geben sämtliche Oxyde und Carbonate, welche l. Peroxyde oder Percarbonate zu bilden vermögen, die Rkk. der organischen Oxydasen, wenn sie zuvor durch eine S., HCl z. B., neutralisiert worden sind. Auf die alkal. Lsg. ist Hitze ohne Einfluß, dagegen wirkt die zuvor durch eine S. abgesättigte Lsg., nachdem sie zum Sieden erhitzt worden ist, auf Guajactinktur und Jodjodkaliumlsg. nicht mehr ein. Eine Ferrichloridlsg. 1 : 100000 gibt mit Guajactinktur noch eine schwache, blaue Färbung; zers. man das $FeCl_3$ mit KOH, wäscht den Nd. und erhitzt ihn auf 100°, so reagiert er nicht mehr, auch dann nicht, wenn er in HCl gel. wird. Man muß diese salzsaure Lsg. an der Luft zur Trockne verdampfen, um dem $FeCl_3$ seine früheren Eigenschaften zurückzugeben. Die anderen Ferrisalze wirken weniger energisch, Mn-Salze (Chlorid und Sulfat) garnicht, Kupfersalze und Platinchlorid in ungleicher Stärke. Chromate, Permanganate und eine salzsaure Lsg. von PbO_2 bläuen Guajactinktur sehr intensiv.

Gewisse Verbb. dieser Art wirken wie eine Peroxydase; hierher gehören die Kupfer- u. Platinsalze u. das $FeCl_3$. Die K- u. Na-Salze, vor allem die Chloride,

geben in Ggw. von H_2O_2 deutlich die Rkk. der Oxydasen. In geringerem Maße wirken auch $CoCl_2$, $BaCl_2$, $ZnSO_4$ u. die Mn-Salze der niedrigsten Oxydationsstufe wie Peroxydasen, während $FeSO_4$ in Ggw. von H_2O_2 eine intensive Färbung erzeugt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 182—83. [18/1.*].) DÜSTERBEHN.

H. Russell Ellis, *Vorlesungsversuch über die Bildung der Nitride von Barium, Strontium, Calcium und Aluminium.* Breitet man ein Gemisch des Oxyds von einem der vorstehenden Metalle mit Magnesiumpulver auf einem Eisensandbad aus und entzündet es mittels Zündholz oder brennendem Magnesium, so beginnt eine intensive Rk. ähnlich der Thermitrk. In den (carbonat-, hydroxyd- und peroxydfreien) Gemischen: BaO + Mg, BaO + 2Mg, SrO + Mg, SrO + 2Mg, CaO + Mg, CaO + 2Mg und Al_2O_3 + 3Mg ersetzt das Mg die anderen Metalle, da die Verbrennungswärme des Mg größer ist als die des Ba, Sr, Ca und Al. Das so freigemachte Metall verbindet sich sofort mit dem O und N der Luft zu gelben Prodd. bei Ba, Ca und Sr und einem schwarzen Prod. bei Al, welche Prodd. sämtlich mit W. stark nach NH_3 riechen. Ein Überschuß von Mg gibt eine größere Ausbeute von Nitrid, freies Metall entsteht nie mehr als 3%. Die Verss. können im Vakuum und in einer N-Atmosphäre wiederholt werden. (Chem. News **99**. 4. 1/1. Chem. Lab. Polytechn. Regent Street London.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

Anton Skrabal, *Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite. II. Die Kinetik der Hypobromite in schwach alkalischer Lösung.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **28**. 319; C. **1907**. II. 372.) Der Zerfall der Hypobromite in Bromid u. Bromat wurde bei kleiner, aber konstanter Hydroxylionenkonzentration kinetisch untersucht. Zur Verwendung gelangten Lsgg. von Na_2CO_3 und $NaHCO_3$; die Konstanterhaltung der OH-Ionenkonzentration ist mit großer Annäherung zu erreichen, wenn die Konzentrationen von Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ gegenüber der des Hypobromits hinreichend groß gewählt werden. — Zur Best. der Hypobromitkonzentration versetzt man eine abpipettierte Menge des im Thermostaten befindlichen, vor direktem Licht geschützten Reaktionsgemisches mit As_2O_3-$NaHCO_3$-Lsg., dann mit etwas KJ, und mißt mit $^1/_{20}$-n. J-KJ-Lsg. zurück. KJ-Zusatz ist notwendig, weil die Rk. zwischen arseniger S. u. Hypobromit unter den vorliegenden Aciditätsverhältnissen nicht momentan verläuft.

Die Resultate der Unters. sind im wesentlichen folgende: Die Rk. ist in bezug auf Hypobromit zweiter Ordnung. Verminderung der Hydroxylionenkonzentration erhöht die Geschwindigkeit des Vorgangs. Elektrolyte beschleunigen die Rk.; die beschleunigende Wrkg. der Bromide ist größer als die der übrigen Elektrolyte. Der Vorgang wird durch folgende kinetische Gleichung wiedergegeben:

$$\frac{-d[HBrO]}{dt} = [H^{\cdot}]\{[Br'] + e[E]\}K[HBrO]^2.$$

[E] ist die Elektrolytkonzentration, e und K sind konstante Faktoren. — Die Elektrolytwrkg. ist sehr annähernd der Anzahl der Ionenladungen proportional, im übrigen aber von der Natur des Elektrolyten unabhängig. (Monatshefte f. Chemie **30**. 51—76. 31/1. 1909. [12/11.* 1908.] Wien. Lab. f. analyt. Chemie der Techn. Hochsch.) HÖHN.

Gregory Paul Baxter und **George Stephen Tilley**, *Revision der Atomgewichte von Jod und Silber.* Vorläufige Mitteilung. *Die Analyse von Jod-*

pentoxyd. Jodpentoxyd ist als Verb. von beträchtlicher Beständigkeit bekannt und schien wegen seines O-Gehaltes, und weil das Verhältnis J : Ag mit größerer Genauigkeit bekannt ist, besonders geeignet, das Verhältnis des At.-Gew. des Ag zu dem des O sicher zu stellen. Zur Darst. der *Jodsäure* reinigten Vff. das J in der früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **26.** 1577; C. **1905.** I. 329) beschriebenen Weise. Reine HNO_3 erhielten sie durch mehrfache Dest. in Quarzgefäßen. Die Oxydation des J zu Jodsäure vollzog sich in einem Quarzkolben von 100 ccm durch rauchende HNO_3, wobei die durch den Oxydationsvorgang verd. S. immer durch konz. ersetzt wurde. Die verd. S. enthält gel. J, das durch W. abgeschieden wird. Die Jodsäure ließ sich von HNO_3 u. überschüssigem J durch Lösen in W. und Eindampfen befreien. Die zurückbleibende M. wird wieder in W. gel., bis zur Erreichung des Gleichgewichtes eingedunstet und durch Abschleudern getrocknet. Die reine S. besaß zuerst einen schwachen, aromatischen Geruch, der sich allmählich verlor. Mit dem Spektroskop ließ sich nur wenig Na u. Ca erkennen. Über die Reinigung des Ag vergleiche das Original.

Die Jodsäure überführten Vff. durch Erhitzen im trockenen Gasstrom in Jodpentoxyd. Die S. schmilzt beim schnellen Erhitzen bei 110° unter Abscheidung von festem $J_2O_5 \cdot HJO_3$. Dies tritt aber nicht immer ein, sondern nur, wenn Keime dieser Verb. vorhanden sind, sonst verliert die S. alles W. und bleibt als Pentoxyd zurück. Die Entwässerung geschah in getrockneter Luft im Platinschiffchen, wobei eine Bräunung des J_2O_5 nur vermieden werden konnte, wenn man die Luft durch unsublimiertes P_2O_5 trocknete. Stieg aber die Temp. weit über 250°, so versagte auch dieses Mittel. Die Krystalle der Jodsäure wurden mit der ersten Phase vor dem Erhitzen geimpft, zunächst auf 90—110° erhitzt, bis $^2/_3$ des Konstitutionswassers abgegeben waren, dann wurde die Temp. erhöht (bis 220°), bis der zweite Teil entfernt war, dann bei 240° 4 Stunden getrocknet.

Die Best. von Jod in Jodpentoxyd wurde ausgeführt durch Auflösen der Substanz in W., Reduktion der Jodsäurelsg. zu HJ und Titration der HJ gegen eine gewogene Silbermenge. Zur Reduktion ist SO_2 nicht geeignet, weil es Silbersulfat liefert, es bewährte sich aber aus dem Sulfat oder Chlorid destilliertes Hydrazinhydrat und die Beschränkung auf eine geringe Menge SO_2, die dann nicht mehr schädlich wirkt. Zur Best. des Wassergehaltes zers. man das Pentoxyd in einem Strom trockener Luft, entfernt das J durch Kondensation und durch eine Schicht h. Silber und sammelte das W. in P_2O_5. Es zeigt sich, daß im Pentoxyd eine geringe Menge W. zurückbleibt, die unter bestimmten Erhitzungsbedingungen konstant ist. $D.^{25}_4$ von J_2O_5 ist 4.799. Die Vakuumkorrektion für ein scheinbares g J_2O_5 ist + 0,00106 g. Das J_2O_5 adsorbiert keine merklichen Luftmengen. Als mittleres Verhältnis 2 Ag : J_2O_5 ergab sich aus 9 Verss. = 0,646225. Das At.-Gew. des Ag berechnet sich unter Anwendung des Verhältnisses Ag : J = 0,848843 aus der ersteren Zahl zu 107,847. Diese Zahl ist noch niedriger als die nach neueren Unterss. gefundene 107,87. Eine erneute Versuchsreihe gab eine im Mittel um 0,1001 % höhere Zahl, mit dem Werte Ag = **107,850.** Das At.-Gew. des Jods ist danach **126,891** bezogen auf O = 16,000. Mit diesem neuen Werte für das At.-Gew. des Ag wird das des *Stickstoffs* **13,991**, wesentlich niedriger als der von STAS gefundene Wert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31.** 201—21. Februar; Ztschr. f. anorg. Ch. **61.** 293—319. 15/2. 1909. [7/12. 1908.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD Univ.) MEUSSER.

F. Olivari, *Über Polyjodide* (vgl. S. 504.) Die bisher bekannten Polyjodide werden zusammengestellt. Schüttelt man ein Jodid mit einem organischen Lösungsmittel wie Bzl., so spielt sich ein der heterogenen Dissoziation vergleichbarer Vorgang ab: Polyjodid ⇌ Monojodid + Jod. Li und Na geben bei 25° keine Poly-

jodide, K nur KJ_7, Ammonium nur NH_4J_8, Rb u. Cs solche von MJ_8 bis MJ_9. Der Vf. bestimmt die Schmelzpunktskurven von Jodid + Jod und beschreibt sie nach den verschiedenen Typen: 1. reine Schmelzkurve; beim F. des Jodes keine B. von Polyjodid: HgJ_2. 2. B. von Polyjodiden, die aber erheblich dissoziiert sind (KJ und CaJ_2). Kurven mit Maximum; die Polyjodide sind beim F. stabil; es bildet sich die ganze Reihe von MJ_8 bis MJ_9 [$(CH_3)_4NJ$ u. $(C_6H_5)(CH_3)_3NJ$].

Der kryohydratische Punkt des Systems: Jod-HgJ_2 liegt bei 101,4°. Wenn TIMMERMANNS (Journ. de Chim. physique **4**. 170; C. **1906**. II. 197) für HgJ_2 in Jod gel. ein zu hohes Mol.-Gew. findet, so kann das keinesfalls von der B. von Polyjodiden herrühren. 70—80° ist nicht der wahre F. von CaJ_4, sondern nur eine Gleichgewichtstemp. eines sehr komplizierten Systems.

Das *Trimethylphenylammoniumjodid* hat in seiner Schmelzkurve mit Jod deutlich 4 Maxima (112,4°, 83,4°, 63,2° und 25°; die Maxima sind um so weniger ausgeprägt, je komplexer die Verb. ist. Beim *Tetramethylammoniumjodid* stört die starke Hygroskopizität. Das *Enneajodid* $(CH_3)_4NJ_9$ krystallisiert in sehr schönen, seidigen Nadeln. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 717—22. 20/12.* 1908. Parma. Lab. f. allgem. Ch. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. C. Thomlinson, *Die Thermochemie des Phosphors.* Die Verbrennungswärme des gewöhnlichen gelben Phosphors wurde früher (Chem. News **95**. 145; C. **1907**. I. 1306) zu 369900 cal., die des gewöhnlichen roten P zu 362820 cal., die des durch Erhitzen von gewöhnlichem P auf 360° zu gewinnenden roten P zu 345340 cal., die des durch Erhitzen von gewöhnlichem P auf 580° zu erhaltenden roten P zu 326860 cal. gefunden. Diese Zahlen erklären sich, wenn man annimmt, daß P bei der Verbrennung vier- u. fünfwertig, und daß O sowohl ein- wie auch zweiwertig auftreten kann. Für die Verbrennung von P im Sinne der Formel I. berechnet

I. $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!P\cdot O\cdot P\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!P\cdot O\cdot P\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ III. $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!P\cdot O\cdot P\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$

sich bei Annahme der früher gegebenen Äquivalentzahlen eine Verbrennungswärme von 364141 cal., für die Verbrennung nach II. eine solche von 345458 cal., für die Verbrennung nach III. eine solche von 327405 cal. (Chem. News **99**. 40. 22/1.) HENLE.

O. Hönigschmidt, *Über Metallsilicide.* Der Vf. bespricht Darst., Eigenschaften und Verwertung von *Siliciden* der verschiedenen Metallgruppen, ihr V. in metallurgischen Prodd., besonders Calciumsilicid und die Silicide der seltenen Erden. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **12**. 5. 1/1. 1909. [24/12.* 1908.].) BLOCH.

Herbert Auerbach, *Spektroskopische Untersuchungen über das Verhalten der Metallsalze in Flammen von verschiedenen Temperaturen.* Es ist bekannt, daß sich die Linienspektren der Metalle mit steigenden Temperaturen verändern. Zur näheren Unters. dieser Frage werden Verss. in der Bunsenflamme, der Leuchtgas-Luft- und der Leuchtgas-Sauerstoffflamme angestellt, die sich wohl um je 400° unterscheiden. In die Bunsenflamme wurden die Salzdämpfe mittels eines BECKMANNschen Spektralbrenners eingeführt, in die Gebläseflammen mit Hilfe von getränktem Filtrierpapier, das mit regulierbarer Geschwindigkeit der Flamme nachgeliefert werden konnte. Die erhaltenen Spektra wurden meist photographiert und nachher mit der Teilmaschine ausgemessen. Zur Unters. gelangten die *Chloride* der *Alkalien*, *Erdalkalien* und einiger *Schwermetalle*. Bei den meisten Metallen findet mit steigender Temperatur eine Zunahme der Linien an Zahl und Intensität nach der Seite der kürzeren Wellen statt, nur *Mangan*, *Eisen*, *Nickel* und *Kobalt* machen eine Ausnahme. Im Bunsenbrenner geben diese Metalle außerordentlich linienreiche

Spektren; in der Leuchtgas-Luftflamme war keine einzige Linie zu entdecken, im Sauerstoffgebläse dagegen zeigte die Flamme wieder eine deutliche Färbung, und es trat ein Linienspektrum auf. Die Zahl der Linien blieb jedoch hinter der des Bunsenflammenspektrums zurück.

Zum Schluß der Abhandlung werden die verschiedenen chemischen und physikalischen Theorien über die *Ursachen der Linienspektra* diskutiert. Eine Entscheidung ist auch nach den vorliegenden Verss. noch nicht möglich. Das Verhalten der Eisengruppe ist folgendermaßen zu erklären: In der Bunsenflamme verdampfen die Chloride und geben, wie die andern Salzdämpfe, ein Linienspektrum. In der nächst heißeren Flamme werden die Chloride in die festen, bei dieser Temp. noch nicht flüchtigen Metalloxyde verwandelt, die wie andere feste Stoffe kein diskontinuierliches Emissionsspektrum geben. In der heißesten Flamme schließlich verdampfen auch die Oxyde und geben daher wieder ein Linienspektrum. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **7**. 30—39. Jan. 41—66. Februar. Berlin.) SACKUR.

J. D'ANS, *Zur Kenntnis der sauren Sulfate.* III. *Weitere Bestimmungen im System Natriumsulfat-Schwefelsäure-Wasser.* Experimentell bearbeitet mit **O. Schiedt**. (II. s. Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 419; C. **1907**. II. 18.) Die in der ersten Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1534; Ztschr. f. anorg. Ch. **49**. 356; C. **1906**. II. 92 u. 490) ausgesprochene Vermutung, daß die ersten Anteile an H_2SO_4 die Löslichkeit des Na_2SO_4 weniger stark erhöhen, hat sich bei neueren Verss. bestätigt. Diese schwächere löslichkeitserhöhende Wrkg. der ersten Anteile H_2SO_4 ist nicht auf ein Minimum der Löslichkeit des $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ bei 25° zurückzuführen, sondern ist eine Folge einer parallel verlaufenden Löslichkeitserniedrigung durch das SO_4-Ion der H_2SO_4, die bei kleineren Konzentrationen der S. stärker hervortritt. — Das nach den *Trinatriumhydrosulfaten*, $Na_3H(SO_4)_2$, nächst saure Natriumsulfat ist $NaHSO_4 \cdot H_2O$. Die Konzentration der Grenzlsg. $Na_3H(SO_4)_2$—$NaHSO_4 \cdot H_2O$ ist: 1000 g Lsg., 1,85 Mol. Na_2SO_4 und 3,12 Mol. H_2SO_4, bezw. 1000 Mol. H_2O : 77,3 Mol. Na_2SO_4 : 130,4 Mol. H_2SO_4. Das Existenzgebiet des *Natriumbisulfats* $NaHSO_4 \cdot H_2O$ ist bei 25° sehr ausgedehnt und wird bei hoher H_2SO_4-Konzentration durch das Auftreten von wasserfreiem $NaHSO_4$ begrenzt. Wurde eine 70%ige H_2SO_4-Lsg. mit $NaHSO_4 \cdot H_2O$ so lange versetzt (es zerfiel hierbei unter Abspaltung von H_2O zu $NaHSO_4$), bis konstante H_2SO_4-Konzentration eintrat, so war die Zus. der Lsg.: 1000 g Lsg. : 0,47 Mol. Na_2SO_4 : 5,76 Mol. H_2SO_4, bezw. 1000 Mol. H_2O : 23,0 Mol. Na_2SO_4 : 282 Mol. H_2SO_4. (In einer an Na_2SO_4 gesättigten 60%ig. H_2SO_4-Lsg. ist $NaHSO_4 \cdot H_2O$ anscheinend bei Zimmertemp. beständig, nicht mehr aber in einer 70%ig. H_2SO_4.) Die genauere Best. der Isotherme bei 25° ergab: Bodenkörper $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$: 1000 g Lsg. : 1,85 Mol. Na_2SO_4 : 0,60 Mol. H_2SO_4, bezw. 1000 Mol. H_2O : 49,09 Mol. Na_2SO_4 : 16,01 Mol. H_2SO_4 und 1000 g Lsg. : 2,00 Mol. Na_2SO_4 : 0,763 Mol. H_2SO_4, bezw. 1000 Mol. H_2O : 56,22 Mol. Na_2SO_4 : 21,45 Mol. H_2SO_4; Bodenkörper $NaHSO_4 \cdot H_2O$: 1000 g Lsg. : 0,77 Mol. Na_2SO_4 : 4,23 Mol. H_2SO_4, bezw. 1000 Mol. H_2O : 29,3 Mol. Na_2SO_4 : 160 Mol. H_2SO_4 und 1000 g Lsg. : 0,47 Mol. Na_2SO_4 : 4,96 Mol. H_2SO_4, bezw. 1000 Mol. H_2O : 18,9 Mol. Na_2SO_4 : 199 Mol. H_2SO_4; Bodenkörper $NaHSO_4$: 1000 g Lsg. : 0,32 Mol. Na_2SO_4 : 6,61 Mol. H_2SO_4, bezw. 1000 Mol. H_2O : 18,8 Mol. Na_2SO_4 : 389 Mol. H_2SO_4 und 1000 g Lsg. : 0,305 Mol. Na_2SO_4 : 6,87 Mol. H_2SO_4, bezw. 1000 Mol. H_2O : 19,4 Mol. Na_2SO_4 : 437,5 Mol. H_2SO_4. Bei wenig höherer H_2SO_4-Konzentration folgt ein neuer Knick in der Löslichkeitskurve, bedingt durch ein neues saures Natriumsulfat, höchstwahrscheinlich das $NaH_3(SO_4)_2$ von C. SCHULTZ (POGG. Ann. **133**. 137). Die Na_2SO_4-Konzentration nimmt nach diesem Knickpunkt anfangs rapide ab (1000 g Lsg. : 0,07 Mol. Na_2SO_4 : 7,18 Mol.

H_2SO_4), um nach einem Minimum wieder anzusteigen (1000 g Lsg.: 0,79 Mol. Na_2SO_4 : 8,78 Mol. H_2SO_4).

Es existiert eine bestimmte Temp., bei welcher die drei Bodenkörper $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$—Na_2SO_4—$Na_3H(SO_4)_2 \cdot H_2O$ miteinander in einer Lsg. existenzfähig sind. Unterhalb dieser Temp. grenzen $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$—$Na_3H(SO_4)_2 \cdot H_2O$ aneinander. Jene Temp. ist die tiefste, bei der Na_2SO_4 in schwefelsauren Lsgg. eben noch beständig ist. Diese untere Bildungstemperatur des Na_2SO_4 in H_2SO_4-haltiger Lsg., bestimmt durch allmähliches Erwärmen einer stark gekühlten Mischung von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ und $Na_3H(SO_4)_2 \cdot H_2O$, ergab sich zu 16,67° (± 0,07°, korr.); bei dieser Temp. hat die nonvariante Lsg. mit den drei Bodenkörpern $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$—Na_2SO_4—$Na_3H(SO_4)_2 \cdot H_2O$ die Zus.: 1000 g Lsg.: 2,27 Mol. Na_2SO_4 : 1,48 g H_2SO_4, bezw. 1000 Mol. H_2O : 76,8 Mol. Na_2SO_4 : 50,1 Mol. H_2SO_4. — Die Umwandlungstemperatur von $NaHSO_4 \cdot H_2O$ ist 58,54° (± 0,05°, korr.). Dieser Punkt dürfte sich als *thermometrischer Fixpunkt* eignen wegen der Schärfe der Einstellung, der Lage und wegen der leichten Zugänglichkeit von reinen Materialen H_2O, H_2SO_4 und Na_2SO_4. (Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 91—95. 4/1. 1909. [6/11. 1908.] Chem. Inst. der Techn. Hochschule Darmstadt.) BLOCH.

E. Biron und S. Malczewski, *Über die Änderungen der Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes durch Zusätze eines dritten Stoffes.* Die Arbeiten von VAN'T HOFF und seinen Schülern hatten gezeigt, daß die Umwandlungspunkte der Krystallhydrate, ebenso wie die Schmelzpunkte der reinen Lösungsmittel, für kryoskopische Zwecke zu gebrauchen sind. Unentschieden blieb nur die Frage nach der Art der Änderung der Löslichkeit sowohl des Krystallhydrats, wie auch des wasserfreien Salzes bei den erniedrigten Umwandlungstempp. Um nun auch hierüber Klarheit zu verschaffen, hatten Vff. den Einfluß verschieden großer Zusätze von Traubenzucker, Äthylalkohol, NaCl, NaBr, NaJ u. Na_2CrO_4 sowohl auf die Umwandlungstemp., wie auch auf die Löslichkeit des *Glaubersalzes* experimentell bestimmt.

Zur theoretischen Deutung der von ihnen beobachteten Verhältnisse hatten sie andererseits aus der Phasenregel und der GIBBSschen Gleichgewichtsgleichung:

$$\eta dt - v dp + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 = 0$$

analytische Ausdrücke für das kryoskopische Verhalten von Systemen mit zwei und drei Komponenten abgeleitet. Für ternäre Systeme lautet diese Beziehung folgendermaßen: $\frac{dt}{dm_3} = -\frac{iRT^2}{Q}$, wobei dt— die Erniedrigung der Umwandlungstemp. durch Zusatz von dm_3— des dritten Stoffes und Q— die Schmelzwärme des Krystallhydrats in Ggw. der beim Umwandlungspunkt koexistierenden, fl. Phase bedeutet. Die beobachteten Depressionen der Umwandlungstemp. des Glaubersalzes entsprachen den von dieser Formel verlangten, falls den Änderungen der elektrolytischen Dissoziation und den Änderungen der Schmelzwärme des Glaubersalzes durch Änderungen der Zus. der mit ihr koexistenten, flüssigen Phase Rechnung getragen wird.

Auf Grund dieser Unterss. kommen Vff. zu dem Schlusse, daß sich die Änderung des *chemischen Potentials des Wassers durch Zusätze* eines dritten Stoffes aus zwei Faktoren zusammensetzt. Der erste ist kolligatirer Natur und wird durch die Molekelzahl des zugesetzten Stoffes bestimmt — der zweite hat einen individuellen Charakter u. hängt von der chemischen Natur des betreffenden Stoffes ab. Dieser individuelle Einfluß war am schwächsten beim Traubenzucker — am stärksten beim A. ausgedrückt. In der Reihe der Halogensalze des Natriums stieg er mit der Tendenz dieser Salze zur B. bestimmter Krystallhydrate. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1619—35. 3/2. [5/1.] Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

C. Matignon und R. Trannoy, *Rasche Darstellung von Calciumphosphid zur Gewinnung von Phosphorwasserstoff.* Als Ausgangsmaterial dient wasserfreies Tricalciumphosphat, welches durch Al gemäß der Gleichung:

$$3Ca_3(PO_4)_2 + 8Al_2 = 3Ca_3P_2 + 8Al_2O_3$$

reduziert wird. Man erhitzt das Gemisch von Tricalciumphosphat u. Al zunächst auf Dunkelrotglut u. bringt es dann in üblicher Weise zur Rk. Das resultierende Gemisch von Calciumphosphid u. Al_2O_3 entw. bei der Zers. durch W. nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff, der an Verunreinigungen lediglich einige Prozente H enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 167—70. [18/1.*].) DÜSTERBEHN.

Milorad Z. Jovitschitsch, *Ein neues Chrommineral in Serbien.* Zur Unters. gelangte ein kleinkörniger, dunkle und helle Partien enthaltender Sand aus Bächen vom Gebirg Koparnik. Die dunklen, matten Patien sind magnetisch und lassen sich dadurch von den hellen, glänzenden trennen. Beide Teile bilden reguläre Oktaeder mit gut ausgebildeten Flächen. Die matten Krystalle betragen etwas über 2%. Der Hauptanteil besteht aus glänzenden Krystallen. Letztere sind durch vorsichtiges Anschlämmen mit W. von Sand etc. zu befreien. Sie sind äußerst hart, unl. in Mineralsäuren, durch Schmelzen mit Soda u. Pottasche bei Ggw. von KNO_3 und $KClO_3$ oder S nur schwierig und unvollständig aufschließbar, leicht dagegen durch Glühen mit 1 Tl. $KNaCO_3$ und 1,5 Tln. CaO. Die Zus. entspricht, abgesehen von geringen Mengen Mg und Al, der Formel $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$. Vf. schlägt für dieses neue Mineral die Bezeichnung „*Chromitit*" vor.

Die matten Krystalle wurden mittels eines Magneten weiter fraktioniert. Die erste kleinste Fraktion war fast reiner Magnetit, die zweite Fraktion hatte die Zus. $2Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$, ist aber kein Gemenge von Magnetit und Chromitit; die dritte Fraktion nähert sich in ihrer Zus. dem Chromitit. (Monatshefte f. Chemie **30**. 39—46. 31/1. 1909. [15/10.* 1908.] Belgrad. Lab. der Bergbau-Akad.) HÖHN.

Milorad Z. Jovitschitsch, *Die Löslichkeit des Chromioxyds.* Vf. fand, daß Chromoxyd aus Chromitit (vgl. vorstehendes Ref.) in HNO_3 l. ist, und konstatierte dasselbe bei Cr_2O_3 aus Chromaten u. Dichromaten. Zur Darst. von reinem *Chromoxyd* laugt man die durch Glühen von Chromitit mit Kalk und Alkalicarbonaten erhaltene M. mit h. W. aus, filtriert, fällt mit H_2S, wäscht den grünen Nd. gut mit W., trocknet bei 100° und glüht über dem Bunsenbrenner, schließlich 10—15 Min. über dem Gebläse. Das so erhaltene, dunkelgrüne Oxyd l. sich bis auf einen geringen, sehr widerstandsfähigen Rest bei wiederholtem Erwärmen mit konz. HNO_3. Beim Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbad hinterbleibt eine dunkelbraune, zähe, sehr hygroskopische M., die durch wiederholtes Lösen in absol. A. und Verdampfen desselben grün, krystallinisch und stark glänzend wird und sich dann aus h. W. umkrystallisieren läßt; die Zus. entspricht der eines *neutralen Chrominitrats*, $Cr_2(NO_3)_3$. Die Krystalle sind lichtbeständig, zerfließen an der Luft unter Aufnahme von 3 Mol. H_2O. Das daraus über das Hydrat erhaltene Oxyd ist braun und krystallinisch; auch durch direktes Glühen des Nitrats erhält man ein anscheinend krystallinisches Oxyd von schwach grünlichem Reflex. (Monatshefte f. Chemie **30**. 47—50. 31/1. 1909. [15/10.* 1908.] Belgrad. Lab. d. Bergbau-Akad.) HÖHN.

F. A. H. Schreinemakers, *Über die Doppelsalze von Ammoniumsulfat und Mangansulfat.* Es wurde das ternäre System Wasser—Ammoniumsulfat—Mangansulfat bei 25° u. bei 50° untersucht. Bei 25° vermag nur das Doppelsalz $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, bei 50° nur das Doppelsalz $2MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ in Lsg. zu existieren. Wünscht man also das Salz $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ darzustellen, so löst man

$MnSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ in äquimolekularem Verhältnis und läßt bei 25° auskrystallisieren; wünscht man das Salz $2MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ zu erhalten, so stellt man eine Lsg. von 1 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ u. 2 Mol. $MnSO_4$ her u. läßt bei 50° auskrystallisieren. (Chemisch Weekblad 6. 131—36. 20/2. Leiden.) HENLE.

F. A. H. Schreinemakers, *Die Löslichkeit von Mangansulfat in Wasser—Alkoholgemischen.* Es wurde die Löslichkeit von Mangansulfat in Gemischen von A. u. W. bei 25° u. bei 50° bestimmt. Bei 50° nimmt mit zunehmendem Alkoholgehalt die Löslichkeit von $MnSO_4 \cdot H_2O$ ab; der Wassergehalt der Lsgg. nimmt zuerst zu, dann ab, zeigt also bei einer bestimmten Zus. der Mischung ein Maximum. Konjugierte Flüssigkeitspaare bestehen bei 50° nur in metastabilem Zustande; unter Abscheidung von $MnSO_4 \cdot H_2O$ bildet sich eine einzige Flüssigkeitsschicht. Bei 25° sind die Verhältnisse wesentlich andere; es tritt Entmischung in stabilem Zustande ein. (Chemisch Weekblad 6. 136—39. 20/2. Leiden.) HENLE.

A. J. Allmand, *Phasengleichgewicht der roten Cupriferrosulfate.* Der Vf. untersuchte auf Anregung von DONNAN die roten Ndd., die durch Einw. wechselnder Mengen von wss. Lsgg. von $FeSO_4$ u. $CuSO_4$ in Ggw. einer großen Menge starker H_2SO_4 gebildet werden. Er brachte sorgfältig gewogene Mengen $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ u. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in eine Flasche, vertrieb die Luft daraus durch CO_2, fügte einige Tropfen H_2SO_4 zu u. zur Lsg. stets 60 ccm k. ausgekochtes W., ließ hierauf 75 ccm S. langsam unter fortwährendem Umschütteln zulaufen, kühlte zuerst, ließ nach vollständigem Zulauf der S. die nach Verdrängung der Luft durch CO_2 gut verschlossenen (zugeschmolzenen) Flaschen bis zum Gleichgewicht (wenigstens 3 Wochen) im Thermostaten bei 25° schütteln, filtrierte durch einen GOOCHschen-Tiegel, dekantierte den Nd. mit H_2SO_4 von derselben Stärke wie in der Gleichgewichtsfl., wusch dreimal mit A. aus, trocknete im Vakuum und untersuchte Nd. und Lsg. analytisch und mkr. Die Ndd. bilden bei 25° u. einer $^1/_{10}$-n. H_2SO_4-Konzentration eine vollständige homogene Reihe isomorpher, krystallisierter Gemische von der Zus. $(Cu, Fe)SO_4 \cdot H_2O$, wobei das immer vorhandene Ferrieisen als eine aufgelöste Verunreinigung zu betrachten ist. Die Endglieder dieser Reihe sind das weiße Salz $FeSO_4 \cdot H_2O$ u. das schwach blaue Salz $CuSO_4 \cdot H_2O$. Nach dem angewandten Darstellungsverf. muß Ferrieisen immer in den Salzen vorhanden sein, da es als Prod. der Nebenrk. $Cu^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ auftritt. Die roten Ndd. sind etwas basisch, obwohl sie aus stark schwefelsauren Lsgg. ausgefällt werden, Diese Basizität steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Ggw. von Ferrieisen.

Die Ndd. sind Aggregate von (vielleicht prismatischen) Krystallen, bei kleinem Fe-Gehalt gestreift und schwach citronengelb; mit dem Steigen des Fe-Gehalts wird die Streifung ausgeprägter, die Farbe mehr braungelb. Gegen die Mitte der Reihe zeigt die Färbung die maximale Intensität. Kupferärmer werden die Partikel blasser und keilförmig und radial gestreift. Die Salze absorbieren an der Luft Feuchtigkeit und gehen in die vollständig hydratisierte Form über; sie absorbieren nur sehr langsam O; bei Zusatz von H_2O hydratisieren sie sich schnell, werden weiß und lösen sich rasch. Beim schwachen Erhitzen werden sie wasserfrei und verlieren etwas Schwefelsäure, indem sie zuerst schokoladebraun, dann mauvefarben werden; an der Luft werden diese Prodd. wieder rotbraun. Im Vakuum verlieren sie bei 150° Wasser und bisweilen bei 170—180° Spuren von Schwefelsäure.

Die experimentellen Tatsachen sind nicht hinreichend, um mit Sicherheit einige Eigentümlichkeiten der Gleichgewichtskurven aufzuklären, nämlich das Auftreten eines Maximums in der Kurve der Kupferkonzentration im ccm pro Liter der Fl. gegen den prozentischen Cu-Gehalt im festen Stoff u. dann den steilen Anstieg in

der gleichen Kurve der Eisenkonzentrationen. Aus der Kurve der Kupferkonzentration läßt sich schließen, daß *Cuprisulfat* sich in Ferrosulfat bis zu einer Konzentration von ungefähr 75% in der normalen, nicht polymerisierten Molekel löst. Darüber polymerisiert es sich allmählich. — Die chemischen u. physikalischen Erklärungsmöglichkeiten für die Ursache der Farbe der Salze werden gegeben und die Beziehungen von *Farbe u. Elektronenoszillation* infolge von Residualaffinitäten betont. Nicht nur intramolekulare, sondern auch intermolekulare Elektronenvibrationen können in Betracht gezogen werden. Näheres darüber siehe im Original. (Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 202—37. 1/2. 1909. [12/10. 1908.] MUSPRATT Lab. of Physic. and Electrochem. Univ. Liverpool.) BLOCH.

Fr. Heusler und **F. Richarz**, *Studien über magnetisierbare Mangan-Legierungen.* X. Mitteilung: *Über Mangan-Aluminium-Kupfer.* (Vgl. HEUSLER, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **5**. 219 [1903]; HEUSLER, STARK, HAUPT, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **5**. 220 [1903]; HEUSLER, RICHARZ, STARK, HAUPT, Schriften Naturf. Ges. Marburg [ELWERTS Verlag] [5] **13**. 237 [1904]; vergl. HEUSLER, Verh. Gewerbefleiß **1903**. 277; Ztschr. f. angew. Ch. **17**. 260; C. **1904**. I. 1181; TAKE, Naturf. Ges. Marburg, Sitzg. vom 13/8. 1904; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **7**. 133 [1905]; TAKE, Schriften d. Naturf. Ges. [6] **13**. 299 [1906]; Ann. der Physik [4] **20**. 849 [1906]; Naturw. Rundsch. **22**. 209 und 221 [1907]; ASTEROTH, Diss. Marburg 1907; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **10**. 21 [1908]; Naturw. Rundsch. **23**. 249 [1908]; Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 21; C. **1908**. I. 916; FASSBENDER, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **10**. 256 [1908]; HEUSLER, Sitzg. d. Marb. Ges. vom 16/6. 1908; PREUSSER, Diss., Marburg 1909; RICHARZ, Sitzg. d. Marb. Ges. vom 5/8. 1908; ferner HEUSLER, RICHARZ, STARK, HAUPT, Sitgsber. d. Ges. zur Beförd. d. ges. Naturw. zu Marburg Nr. **7**. 98 [1905]; C. **1906**. I. 817.) Vff. geben eine zusammenfassende Darst. ihrer Verss. über diese Legierungen.

Mn-Al-Cu-Legierungen, welche ca. 20% und weniger Mn und ca. 6% u. mehr Al enthalten (*schmiedbare Manganaluminiumbronze*), sind in geschmiedetem Zustand, bei Rotglut in k. W. oder Hg abgeschreckt, zunächst vollkommen unmagnetisch (Zustand *a*). Wenn man sie dann in sd. Toluol oder schneller und bequemer in sd. Xylol einige Stdn. altert, wird schnell das Maximum der Magnetisierbarkeit erreicht, und zwar hat das so behandelte Material keine oder höchstens eine verschwindend kleine Hysteresis (Zustand *b*). Läßt man dagegen das Schmiedestück rotglühend langsam erkalten, so hat es unmittelbar nach dem Erkalten polare Eigenschaften u. wird bei nachfolgendem Altern in annähernd dem gleichen Maße wie im ersteren Fall magnetisierbar, besitzt aber eine um so stärkere Hysteresis, je langsamer es die Umwandlungstemp. beim Erkalten durchlaufen hatte (Zustand *c*). Durch mehrfache Wiederholung dieser Operationen können diese Mn-Al-Bronzen anscheinend beliebig oft in eine der drei Modifikationen übergeführt werden. Auch die übrigen sog. HEUSLERschen Legierungen sind unmittelbar nach der Herst. vielfach in einem zwischen *a* und *b* oder *a* und *c* befindlichen Zustand, je nach den Bedingungen, welche jedoch auch bei großer Erfahrung schwierig zu beherrschen sind.

Nach RICHARZ kann die Hysteresis dadurch erklärt werden, daß man annimmt, die Richtung der WILHELM WEBERschen Molekularaggregate geschehe nur unter Überwindung eines reibungsähnlichen Widerstandes. Die HEUSLERschen Legierungen, über den Umwandlungspunkt hinaus erhitzt, dann abgekühlt u. gealtert, enthalten je nach der Schnelligkeit des Abkühlens mehr oder weniger komplizierte Molekularaggregate. Die bei langsamer Abkühlung entstehenden komplizierteren Aggregate (Zustand *c*) folgen nur mit größerer Reibung den magnetischen Kräften („unvollkommen elastisch"), die nach dem Abschrecken vorhandenen einfacheren Aggregate (Zustand *b*) dagegen mit geringer oder gar keiner Reibung („vollkommen elastisch"). In magnetischer Beziehung sind ferner die geschmiedeten Legierungen „voll-

kommener elastisch" als die nach dem Guß nicht geschmiedeten. Nimmt man an, daß der molekulare Magnetismus auf dem Vorhandensein von Elektronen, die sich in kreisförmigen Bahnen bewegen, beruht, dann könnte eine u. dieselbe Molekel magnetisierbar oder nicht magnetisierbar sein, je nachdem infolge konstitutiver innerer Änderungen derselben einzelne ihrer elektrischen Elementarquanten in solchen Bahnen beweglich sind und sich bewegen oder nicht.

In höherem Maße wird die Suszeptibilität der Mn-Al-Bronzen durch ihre chemische Zus. beeinflußt. Die Magnetisierbarkeit nimmt bei konstantem Al-Gehalt mit dem Mn-Gehalt zu, bei konstantem Mn-Gehalt mit dem Al-Gehalt zunächst zu bis ca. 13 % Al und dann wieder ab. HEUSLER nimmt deshalb einerseits an, daß in der Verb. $AlCu_3$ (cf. GWYER, Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 114; C. **1908**. I. 1033) Cu durch Mn isomorph unter B. von Al_XM_{3X} (worin M = Cu, bezw. Mn) ersetzt werden kann (nach SHEMTSCHUSHNY, URASOW, RYKOWSKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 787; Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 253; C. **1908**. I. 14. 1257, sowie SAHMEN, Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 20; C. **1908**. I. 805 bilden Mn und Cu eine Reihe Mischkrystalle), andererseits, daß das Maximum der Magnetisierung (bei gleichem Mn- und wechselndem Al-Gehalt) dieser Verb. Al_XM_{3X} entspricht, derart, daß mit steigendem Mn-Gehalt auch die maximale Magnetisierbarkeit steigt (wahrscheinlich bis die [hypothetische] Verb. $AlMn_3$ [cf. HINDRICHS, Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 441; C. **1908**. II. 1241. 1771] erreicht wird; untersucht wurden von den Vff. [wegen zu großer Härte u. Sprödigkeit] bisher nur Legierungen bis zu einem Gehalt von 30 % Mn). Die frühere Angabe, daß bei den aus 30 %ig. Mangankupfer mit Al hergestellten Legierungen das Maximum der Magnetisierbarkeit bei dem Verhältnis 1 At. Mn : 1 At. Al erreicht wird, bleibt richtig, da die Konzentration zufällig dem Verhältnis 1 At. Al : 1 At. Mn : 2 At. Cu entspricht. Bezüglich weiterer Einzelheiten muß auf die Tabellen u. Diagramme des Originals verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 265—79. 15/2. 1909. [3/10. 1908.] Dillenburg. Lab. der Isabellenhütte, G. m. b. H. Marburg. Phys. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

J. B. Senderens, *Über eine neue Methode zur Darstellung der Alkoholoxyde.* Ä. beginnt sich beim Überleiten über gefällte Tonerde bereits bei 200° in Äthylen und W. zu zers.; bei 300° ist diese Zers. eine sehr lebhafte (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1211; C. **1908**. II. 227). Bei 300° wird aber auch Äthylalkohol durch Tonerde leicht in Äthylen u. W. zerlegt, so daß bei dieser Temp. der A. niemals Ä., sondern nur Äthylen liefern kann. Leitet man jedoch Alkoholdämpfe bei 240 bis 260° über gefällte Tonerde, so erhält man mit größter Leichtigkeit Äthyläther; bei 240° ist die B. von Äthylen nahezu gleich Null, bei 260° beträgt sie erst 3 bis 4 ccm pro Minute. Die Reaktionsflüssigkeit besteht aus 2 Schichten, einer unteren, wss., mit 10 % Ä., und einer oberen, äth., von der bei der Dest. bis 60° 83,5 % übergehen, während der Ä. des Handels von 65° Bé. nur zu 78,5 % unterhalb 60° flüchtig ist. Auch 95- und 85 %ig. A. zerfällt bei dieser Behandlung glatt in Ä. u. W. Diese Spaltung der *Alkohole* — dargestellt wurden außerdem Methyl- und Propyläther — scheint eine spezifische Wrkg. der *gefällten Tonerde* zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 227—29. [25/1.*].) DÜSTERBEHN.

A. Windaus und **A. Welsch**, *Über die Phytosterine des Rüböls.* Die Phytosterine des Rüböls bestehen wie diejenigen der Calabarbohne (WINDAUS, HAUTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4378; C. **1907**. I. 329), des Kakaofettes (MATTHES, ROHDICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 19; 1591; C. **1908**. I. 664; II. 90) und des

Cocosöls (MATTHES, ACKERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2000; C. **1908**. II. 351) aus einem Gemisch eines stigmasterinartigen und eines sitosterinartigen Körpers. — Das Rohphytosterin aus Rüböl wurde in der üblichen Weise acetyliert u. das Acetat in Ä. durch eine Lsg. von Br in Eg. bromiert. Es schied sich das *Brassicasterylacetattetrabromid*, $C_{30}H_{48}O_4Br_4$, krystallinisch ab, während das Dibromid eines zweiten Phytosterins in Lsg. blieb. Das Tetrabromid wird aus Chlf.-A. in rhombischen Tafeln erhalten, zers. sich bei 209°; swl. in Methylalkohol, A., Eg., l. in Aceton und Ä.; sll. in Chlf. — Beim Kochen mit Zinkstaub und Eg. ging das Tetrabromid in das *Brassicasterylacetat*, $C_{30}H_{48}O_2$ über; sechsseitige Blättchen aus A.; F. 157—158°. — Durch Kochen der alkoh. Lsg. des Acetats mit 50%ig. KOH wurde das *Brassicasterin*, $C_{28}H_{46}O + H_2O$ erhalten; hexagonale Blättchen aus A., F. 148°; gibt die Farbenreaktionen der „Sterine" und mit alkoh. Digitoninlsg. ein unl. Additionsprod.; $[\alpha]_D^{18} = -64^0\,25'$ (in Chlf.), $-63^0\,31'$ (in Ä.) — *Propionat*, $C_{31}H_{50}O_2$. Vierseitige Blättchen aus A., F. 132°. — *Propionattetrabromid*, $C_{31}H_{50}O_2Br_4$. Rhombische Tafeln aus Chlf.-A., F. 206° unter Zers. — *Benzoat*. Nadeln aus A., schm. bei 167° zu einer trüben Fl., die bei 169—170° klar wird. — Aus dem Filtrat des Acetattetrabromids (s. o.) wurde nach dem von WINDAUS und HAUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3681; C. **1907**. II. 1598) angegebenen Verf. das sitosterinartige Phytosterin isoliert, das nur 1 Mol. Brom addierte. Es ist wahrscheinlich nicht in völlig reinem Zustande erhalten worden. Seine Analysen sind mit der Formel $C_{27}H_{46}O$ vereinbar, ohne indes eine andere (z. B. $C_{26}H_{44}O$) auszuschließen; $[\alpha]_D^{20} = -34^0\,20'$ (in Ä.). — Acetat. F. 134°. — Propionat. F. 116°. — Cinnamat. F. 151°. — Benzoat. F. 143°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 612—16. 20/2. [8/2.]. Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Maurice François, *Über die Natur des Hofmannschen Bromacetamids.* (Vgl. S. 352.) Die von HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 407) als *Bromacetamidhydrat*, $CH_3 \cdot CO \cdot NHBr + H_2O$, bezeichnete Verb. enthält den Unterss. des Vfs. zufolge sämtliches Brom in aktiver Form, d. h. in Form von Hypobromit. Das gleiche Prod. entsteht beim Eindampfen eines Gemisches von unterbromiger S. u. Acetamid. Das Bromacetamidhydrat muß daher als Hypobromit des Acetamids von der Zus., $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot BrOH$, aufgefaßt werden. Das *Bromacetamid* HOFMANNS von der Formel $CH_3 \cdot CO \cdot NHBr$, welches aus dem Hydrat durch Austritt von 1 Mol. W. bei 50° entsteht, dürfte ein sekundäres Amid, ein Amid der Essigsäure und unterbromigen S. sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 173—76. [18/1.*]; Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 145—51. 16/2.) DÜSTERBEHN.

B. Menschutkin, *Acetamid als Lösungsmittel.* In seinen Unterss. über die Ätherate des Magnesiumjodids und -bromids (C. **1903**. II. 1237; **1906**. I. 334. 335. 646. 647. 1868. 1869; II. 1481. 1715. 1719. 1838. 1839. 1840; **1908**. I. 6. 1039) hatte Vf. auf den engen Zusammenhang hingewiesen, welcher zwischen der Beständigkeit der Molekularverbb. der Magnesiumhalogensalze mit organischen Verbb. und der chemischen Natur dieser letzteren, wie auch den betreffenden Löslichkeitskurven besteht. In beiden Richtungen zeigte sich das *Acetamid* als nächstes Analogon des W. Dies veranlaßte den Vf. nachzuprüfen, ob sich jene Analogie auch auf andere Salzverbb. des Acetamids erstreckt. Zu dem Zwecke wurden nach der ALEXEJEWschen Methode die Löslichkeiten des *Kaliumjodids, Natriumbromids* u. *-jodids* und *Calciumchlorids in Acetamid* in einem weiten Temperaturintervall bestimmt, wobei sich folgendes ergeben hat:

Das System KJ u. Acetamid. Für dasselbe wurden folgende Löslichkeitswerte, bezw. Erstarrungstempp. ermittelt:

Mol.-% KJ .	0	2,5	7,1	8,8	10,2	11,3	12,2	12,4
Erstarr.-Temp.	82°	78°	70°	66°	62°	58°	54°	53°
Mol.-% KJ .	12,5	12,7	12,8	13,0	13,2	13,3	13,5	13,65
Erstarr.-Temp.	70°	85°	100°	115°	130°	145°	160°	175°.

Das Diagramm der Phasengleichgewichte besteht, ebenso wie für das System KJ + Wasser, aus zwei Kurvenästen: der Löslichkeitskurve des Acetamids (von 82—53°) und derjenigen des KJ (von 53°). Demnach gehen beide Komponenten keine Molekularverb. ein, u. die seinerzeit von WALKER u. JOHNSON (Journ. Chem. Soc. London **87**. 1597; C. **1905**. II. 1781) beschriebene *Doppelverb.* $KJ \cdot 6 CH_3CONH_2$ nähert sich ihrer Zus. nach dem eutektischen Gemisch $KJ \cdot 7{,}1 CH_3CONH_2$.

Das System NaBr + Acetamid. Seine Erstarrungstempp., bezw. Löslichkeitswerte betrugen:

Mol.-% NaBr·2Acet.	0	1,6	3,3	4,9	6,3	7,4	8,2	9,0
Erstarr.-Tempp. . .	82°	80°	78°	76°	74°	72°	70°	80°
Mol.-% NaBr·2Acet.	10,0	11,2	12,6	14,3	16,5	18,1	18,4	18,7
Erstarr.-Tempp. . .	90°	100°	110°	120°	130°	135°	155°	175°.

Das Erstarrungsdiagramm besteht, ganz ebenso wie beim System NaBr + W., aus folgenden drei Kurvenästen: der Löslichkeitskurve des Acetamids von 82—70°, der Dopperverb. $NaBr \cdot 2 CH_3CONH_2$ von 70—135° und derjenigen des NaBr von 135° ansetzend. Die *Molekularverb.* $NaBr \cdot 2 CH_3CONH_2$ wurde schon von TITHERLEY (Journ. Chem. Soc. London **79**. 413; C. **1901**. I. 678. 775) beschrieben. Sie krystallisiert in schönen Nadeln, zers. sich bei 135—136° und läßt sich aus A. und Methylalkohol umkrystallisieren.

Das System NaJ + Acetamid. Es zeigte folgende Erstarrungstempp.:

Mol.-% NaJ·2Acet.	0	2,4	4,7	7,0	9,3	13,8	16,0	18,2
Erstarr.-Tempp. . .	82°	78°	74°	70°	66°	58°	54°	50°
Mol.-% NaJ·2Acet.	20,4	23,0	23,9	25,0	26,4	28,1	30,2	33,0
Erstarr.-Tempp. . .	46°	41,5°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Mol.-% NaJ·2Acet.	36,4	40,0	44,6	54,7	55,5	56,5		
Erstarr.-Tempp. . .	110°	115°	120°	125°	150°	175°		

Ähnlich wie beim System NaJ + Wasser besteht das Zustandsdiagramm dieses Systems aus drei Löslichkeitskurven: derjenigen des Acetamids von 82—41,5°, der Doppelverb. $NaJ \cdot 2 CH_3CONH_2$ von 41,5—125° und des reinen NaJ von 125° anfangend. Der wesentliche Unterschied gegenüber dem System NaJ + H_2O besteht darin, daß der kurze Kurvenzweig, welcher der Löslichkeit des Hydrats $NaJ \cdot 5 H_2O$ entspricht, hier vollständig fehlt. Die *Molekularverb.* $NaJ \cdot 2 CH_3CONH_2$, welche ebenfalls von TITHERLEY entdeckt wurde, zers. sich bei 125° u. bildet prismatische, sehr hygroskopische Krystalle, die sich aus A. umkrystallisieren lassen.

Das System $CaCl_2$ + Acetamid gab folgende Erstarrungstempp.:

Mol.-% $CaCl_2 \cdot 3$Acet.	0	3,6	5,3	6,9	8,5	10,0	12,9	14,3	14,7
Erstarr.-Tempp. . .	82°	74°	70°	66°	62°	58°	50°	46°	50°
Mol.-% $CaCl_2 \cdot 3$Acet.	15,3	17,0	19,9	24,8	26,3	27,9	29,7	31,7	33,0
Erstarr.-Tempp. . .	54°	60°	62°	64°	80°	100°	120°	140°	150°
Mol.-% $CaCl_2 \cdot 3$Acet.	35,7	37,7	41,5	45,9	53,6	63,0	77,7	88,7	100
Erstarr.-Tempp. . .	160°	165°	170°	175°	180°	184°	186°	200°	210°.

Sein Zustandsdiagramm besteht in dem untersuchten Teil aus vier Kurvenästen, und zwar aus der Löslichkeitskurve des Acetamids (von 82—46°), der Verb. $CaCl_2 \cdot 6CH_3CONH_2$ (von 46—64°), der Verb. $CaCl_2 \cdot 3CH_3CONH_2$ (von 64—186°) u. wahrscheinlich noch einer Verb. $CaCl_2 \cdot CH_3CONH_2$ (über 186°). Die *Molekularverb.* $CaCl_2 \cdot 6CH_3CONH_2$, F. ca. 64°. Krystallisiert gut aus Methylalkohol, ist sehr hygroskopisch und viel unbeständiger als das entsprechende Hydrat $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Die *Verb.* $CaCl_2 \cdot 3CH_3CONH_2$ krystallisiert noch besser in kleinen Nadeln, ist ebenfalls sehr hygroskopisch u. zers. sich bei 186°. Im allgemeinen erinnert dieses Zustandsdiagramm an dasjenige des Systems $CaCl_2 + H_2O$. Es fehlen aber in demselben Kurvenzweige, welche den Hydraten α- und β-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ entsprechen, und an Stelle der ausgedehntesten Löslichkeitskurve des Hydrats $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ tritt diejenige der Verb. $CaCl_2 \cdot 3CH_3CONH_2$ auf.

Demnach ist die Analogie zwischen Acetamid und W. in bezug auf deren Löslichkeitsvermögen, sowie die Tendenz zur B. von Additionsverbb. eine recht weitgehende. Es bestehen aber auch manche Unterschiede, derenwegen man dem Acetamid eine Mittelstellung zwischen W. und Methylalkohol einräumen muß. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1415—34. 3/2. 1909. [10/12. 1908.] Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechn.) v. ZAWIDZKI.

Wilhelm Steinkopf, *Über Nitroacetonitril.* (*IV. Mitteilung.*) (Vgl. STEINKOPF, BOHRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1044; C. **1908**. I. 1678.) Die bisher vergeblich versuchte Überführung des Nitroacetonitrils in *Nitroacetamid* läßt sich bewerkstelligen, wenn man das Nitronitril entsprechend dem Trichloracetonitril (STEINKOPF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1643; C. **1907**. I. 1736) in methylalkoh. Lsg. mit HCl-Gas behandelt. Die Rk. ist durch die intermediäre B. des salzsauren Nitroacetimidomethyläthers, $CH_2(NO_2) \cdot C(O \cdot CH_3) : NH, HCl$, und den Zerfall desselben in das Amid und CH_3Cl zu erklären. Die Ausbeute an Amid ist aber nur sehr gering u. kann wesentlich gesteigert werden, wenn man die Rk. in äth. Verdünnung vor sich gehen läßt. — Die Reinigung des *Nitroacetonitrils*, welche bisher über das NH_4-Salz erfolgte, kann durch Dest. des Rohnitrils mit Wasserdampf im luftverd. Raum wesentlich abgekürzt werden. Durch Ausäthern des wss. Dest., Trocknen der äth. Lsg. und Verjagen des Ä. erhält man das Nitronitril in reinem Zustande; $D.^{18}$ 1,36. — Löst man Nitroacetonitril und absol. Methylalkohol in trockenem Ä. und sättigt die Lsg. unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung mit HCl, so erhält man das *Nitroacetamid*, $CH_2(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. Das Amid schm. nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Bzl. bei 106—107° u. zers. sich bei 115°. Die früheren Angaben: F. 98—99° (RATZ, Monatshefte f. Chemie **25**. 687; C. **1904**. II. 1109) und F. 101—102° (STEINKOPF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4626; C. **1905**. I. 148), sind dementsprechend abzuändern. — Beim Einleiten von Chlor in eine konz. wss. Lsg. von Ammonium-aci-nitroacetonitril bis zur beginnenden Grünfärbung der Lsg. scheidet sich das *Dichlornitroacetonitril*, $CCl_2(NO_2) \cdot CN$, ölig aus. Farbloses, schweres Öl, $Kp._{21}$ 39°; zers. sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. — Setzt man zu einer wss. Lsg. von Ammonium-aci-nitroacetonitril eine ebensolche Lsg. von $NaNO_2$ u. dann unter Eiskühlung verd. H_2SO_4, so erhält man die *Cyanmethylnitrolsäure*, $C(:NOH)(NO_2) \cdot CN$; zähes Öl, das beim Stehen krystallinisch erstarrt; hygroskopisch; sll. in W., A., Ä., zl. in Bzl., kaum l. in Chlf., unl. in Lg.; zers. sich nach kurzer Zeit unter Verharzung; löst sich in Alkalien mit roter Farbe; liefert in äth. Lsg. mit NH_3 ein rotes, zersetzliches NH_4-Salz. — Ag-Salz. Carminrote Krystalle, verpufft schwach in der Flamme. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 617—21. 20/2. [8/2.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Anton Kailan, *Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Goldschmidt: Untersuchungen über Esterbildung* (S. 438). Der Vf. weist zunächst den Vorwurf zurück,

als hätte er unberechtigt in das Arbeitsgebiet GOLDSCHMIDTs eingegriffen, und unterzieht dann die sachlichen Einwände GOLDSCHMIDTs einer eingehenden Kritik. Die Esterbildung scheint ein komplizierterer Vorgang zu sein, als nach der GOLDSCHMIDTschen Theorie zu erwarten wäre. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 106—10. 15/2. [26/1.] Barmen.) SACKUR.

Rud. Wegscheider, *Bemerkung zu der Abhandlung von H. Goldschmidt: Untersuchungen über Esterbildung* (vgl. vorsteh. Ref.). Als der Vf. Herrn KAILAN zur Ausführung seiner Unterss. veranlaßte, waren 8 Jahre seit der letzten Publikation GOLDSCHMIDTs über diesen Gegenstand verflossen. Die Vorwürfe des letzteren sind daher unberechtigt. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 111. 15/2. [26/1.].) SACKUR.

A. Haller und **Ed. Bauer**, *Über eine allgemeine Darstellungsweise der Trialkylessigsäuren.* Die *Trialkylacetophenone*, $C_6H_5CORR'R''$, zerfallen bei der Einw. von Na-Amid gemäß der Gleichung:

$$C_6H_5CORR'R'' + NaNH_2 + H_2O = C_6H_6 + NH_2 \cdot CO \cdot CRR'R'' + NaOH$$

in Bzl. und *Trialkylacetamid.* Man löst 1 Mol. des Ketons in dem 4—5-fachen Vol. Bzl. oder Toluol, setzt der Lsg. 1,5 Mol. fein pulverisiertes $NaNH_2$ hinzu, kocht das Ganze 4—5 Stdn. am Rückflußkühler und zers. die M. durch tropfenweisen Zusatz von W. Diese Amide krystallisieren in der Regel in Form perlmutterglänzender Blättchen, die vor ihrem F. sublimieren; ihre Löslichkeit in Bzl. nimmt mit steigender Kohlenstoffzahl zu, ihr F. dagegen ab. Gegen Kalilauge sind die Amide beständig; zur Überführung in die korrespondierende S. löst man das Amid in konz. H_2SO_4, versetzt die Lsg. mit der theoretischen Menge Nitrosylsulfat, gibt zur Lsg. etwas W. hinzu, verd. die M. nach beendigter Rk. mit W. und entzieht ihr die gebildete S. durch Ä. Die *Trialkylessigsäuren* sind in der Regel bewegliche Fll., deren Geruch nur wenig an die gewöhnlichen Fettsäuren erinnert. Mit Ausnahme der Pivalinsäure sind sie in W. fast unl. und sd. unzers. unter gewöhnlichem Druck.

Pivalinsäureamid, $(CH_3)_3C \cdot CONH_2$, Nadeln aus A., F. 155—156°, swl. in Bzl. — *Dimethyläthylacetamid*, $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot CONH_2$, Blättchen aus Bzl., F. 103—104°. *Dimethyläthylessigsäure*, $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot COOH$, Öl von schwachem Fettsäuregeruch, Kp. 184—185°. — *Propyldimethylacetamid*, $(CH_3)_2(C_3H_7)C \cdot CONH_2$, Blättchen, F. 95—96°. *Propyldimethylessigsäure*, $(CH_3)_2(C_3H_7)C \cdot COOH$, Fl. von eigenartigem Geruch, $Kp._{11}$ 101—102°, Kp. 199—200°. — *Methyldiäthylacetamid*, $(C_2H_5)_2(CH_3)C \cdot CONH_2$, Nadeln aus Bzl., F. 78—79°. *Methyldiäthylessigsäure*, $(C_2H_5)_2(CH_3)C \cdot COOH$, Fl. von angenehmem, an den der Fettsäureester mit normaler Kohlenstoffkette erinnernden Geruch, Kp. 203—204°. — *Triäthylacetamid*, $(C_2H_5)_3C \cdot CONH_2$, Nadeln aus A., F. 108°, $Kp._{20}$ 148—149°. *Triäthylessigsäure*, $(C_2H_5)_3C \cdot COOH$, Krystallmasse, F. 39,5°, Kp. 220—222°, $Kp._{14}$ 119°. — *Methyläthylpropylacetamid*, $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)C \cdot CONH_2$, Nadeln, F. 46°, durch Abkühlen der Toluollsg. mit Eis und Kochsalz, sll. in den organischen Lösungsmitteln, $Kp._{12}$ 134—135°. *Methyläthylpropylessigsäure*, $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)C \cdot COOH$, Fl. von äth. Geruch, Kp. 215—220°. — Bei den Allylalkylacetophenonen $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_3H_5)R_2$ u. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_3H_5)RR'$, ließ sich eine analoge Spaltung durch Na-Amid nicht ausführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 127—32. [18/1.*].) DÜSTERBEHN.

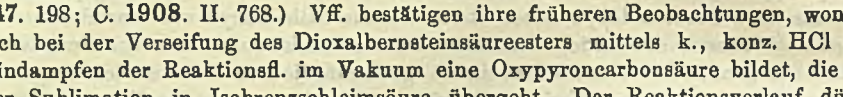
Riko Majima, *Zur Konstitution der Eläostearinsäure.* Der Vf. hat mit Hilfe der Ozonmethode von HARRIES die Konstitution der Eläostearinsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, aufzuklären versucht. Die S. nimmt zwei Moleküle Ozon auf. Hierdurch erhält die Ansicht, daß sie zwei Doppelbindungen enthält und die obige Zus. besitzt, eine neue Stütze. Beim Kochen mit W. wird das Ozonid in n. Valeraldehyd, n. Valerian-

säure, Azelainsäurehalbaldehyd und Azelainsäure gespalten. Hiernach müssen bei der S. zwischen dem 5. und 6. u. zwischen dem 9. u. 10. Kohlenstoffatom Doppelbindungen (vgl. MAQUENNE, C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 696; C. **1902**. II. 1364) vorhanden sein, wie folgende Formel zeigt: $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. Nach dieser Formel sollte man unter den Spaltungsprodd. des Ozonids auch Succinaldehyd neben Bernsteinsäurehalbaldehyd u. Bernsteinsäure erwarten. Während die beiden letzteren Verbb. sich nicht nachweisen ließen, ist die B. der erstgenannten sehr wahrscheinlich gemacht; jedoch reichte die Menge des Aldehyds zu einer einwandfreien Identifizierung nicht aus. — Die Eläostearinsäure wurde nach KAMETAKA (Journ. Chem. Soc. London **83**. 1043; C. **1903**. II. 657) aus japanischem Holzöl dargestellt. F. 48—49°. Sie destilliert unter 12 mm Druck in CO_2-Atmosphäre bei ca. 235° größtenteils unzers. und hinterläßt eine braune amorphe, wahrscheinlich polymerisierte Substanz, deren Menge je nach der Schnelligkeit der Dest. $^1/_8$—$^1/_7$ der ursprünglichen S. beträgt. — Beim Ozonisieren der S. in Chlf. unter Eiskühlung wird das Ozonid $C_{18}H_{32}O_6$ als gelbliche, halbfeste M. erhalten, die an der Flamme verpufft. — Beim Kochen mit W. zers. sich das Ozonid unter Sauerstoffabgabe. Die wss. Lsg. zeigte H_2O_2-Rk. Zur Isolierung der Spaltungsprodd. wurde die wss. Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt und die äth. Lsg. mit $NaHCO_3$-Lsg. behandelt. Aus der äth. Lsg. wurde nach dem Verjagen des Ä. durch fraktionierte Dest. des Rückstandes unter vermindertem Druck *n.-Valeraldehyd* gewonnen u. in dem nichtdestillierbaren Anteil der *Azelainsäurehalbaldehyd* nachgewiesen. — Aus der $NaHCO_3$-Lsg. wurde durch Ansäuern, Ausäthern u. Dest. des Rückstandes der äth. Lsg. mit Wasserdampf zunächst die *n-Valeriansäure* erhalten, die ein bei 60° schm. *Anilid* gab. — Die Angaben über Valeriansäureanilide vom F. 103—105° (C. **96**. I. 37) u. F. 95—96° (C. **99**. I. 467) beziehen sich nicht auf das Derivat der n-Valeriansäure, sondern vielleicht auf das der gewöhnlichen Isovaleriansäure. — In dem krystallinischen Rückstande der Wasserdampfdest. wurde durch Umkrystallisieren aus Aceton die hierin unl. *Azelainsäure* von dem l. *Azelainsäurehalbaldehyd* getrennt. — Die ursprüngliche wss. Lsg. wurde nach dem Ausschütteln mit Ä. unter vermindertem Druck im Wasserbade dest. Das Dest. sowie die ursprüngliche Lsg. gaben die Pyrrolrk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 674—80. 20/2. [10/2.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

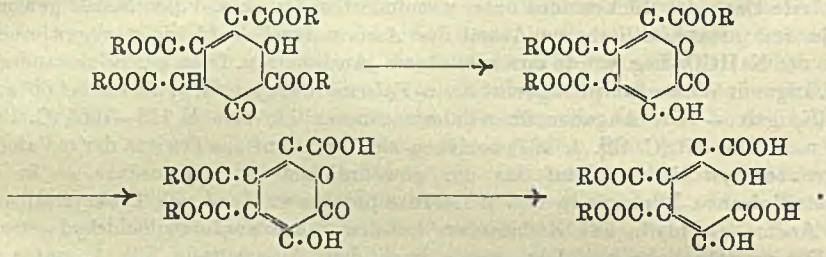
H. N. Morse und **W. W. Holland**, *Der osmotische Druck von Saccharoselösungen bei 25°.* Die Ergebnisse der früheren Messungen, die an 0,1—1,0 gewichtsnormalen Saccharoselsgg. in Intervallen von je 5° bei 0—15° ausgeführt worden sind, sind in der Abhandlung von MORSE u. MEARS (Amer. Chem. Journ. **40**. 194; C. **1908**. II. 1164) in einer Tabelle zusammengefaßt worden. Als Ergebnisse der vorliegenden Messungen bei 25° sind in diese zusammenfassende Tabelle die folgenden Daten (Reihe VII.) einzutragen: Die Drucke 0,1, 0,2 etc. bis 1,0 gewichtsnormaler Lsgg. bei 25° betragen 10,12, 12,73, 15,42, 18,02, 20,73, 23,66, 26,33. 1. Gesamtdrucke 142,24, 2. mittlerer molekularer osmotischer Druck 25,70, 3. mittlerer molekularer Gasdruck 24,30, 4. mittleres Verhältnis Osmot. : Gasdruck 1,064, 5. mittlerer Rotationsverlust (%) 0,20. In einer besonderen Tabelle sind die Verhältnisse Osmot. : Gasdruck für jede einzelne Konzentration zusammengestellt. Diese Verhältnisse müssen, wenn der osmotische Druck dem GAY-LUSSACschen Gesetz folgt, bei gegebener Konzentration bei allen Tempp. konstant sein. Die Zahlen zeigen, daß in Betracht kommende Differenzen nur bei den ersten, noch mit geringerer Genauigkeit ausgeführten Messungen vorhanden sind. Vff. gedenken, eingehender auf diesen Punkt zurückzukommen, wenn die Messungen bei 20 und 30° vorliegen, und die Messungen bei 0 u. 5° und teilweise die Messungen bei 10, 15

und 25° wiederholt sein werden. (Amer. Chem. Journ. **41**. 1—19. Januar 1909. [Nov. 1908.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

E. E. Blaise und **H. Gault**, *Untersuchungen über die Verseifungsprodukte des Dioxalbernsteinsäureesters. Isobrenzschleimsäure.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 198; C. **1908**. II. 768.) Vff. bestätigen ihre früheren Beobachtungen, wonach sich bei der Verseifung des Dioxalbernsteinsäureesters mittels k., konz. HCl und Eindampfen der Reaktionsfl. im Vakuum eine Oxypyroncarbonsäure bildet, die bei der Sublimation in Isobrenzschleimsäure übergeht. Der Reaktionsverlauf dürfte also folgender sein:



Diese Resultate lassen die von WISLICENUS u. BOECKLER (LIEBIGS Ann. **285**. 11; C. **95**. I. 1017) aus der Unters. des Dioxalbernsteinsäureesters gezogenen Schlüsse als wenig wahrscheinlich erscheinen. Die Umwandlung des Dioxalbernsteinsäureesters in ein Lacton, welches fähig ist, unter dem Einfluß von verd. Alkali teilweise verseift zu werden oder selbst den Lactonring zu öffnen, dürfte vielmehr in folgendem Sinne vor sich gehen:



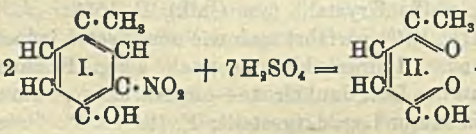
Das von WISLICENUS isolierte, dem unverseiften Ester entsprechende Lacton ist ebenfalls ein δ-Lacton. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 176—79. [18/1.*].) DÜSTERBEHN.

Arthur Michael und **Harald Hibbert**, *Über Desmotropie und Merotropie.* 6. Abhandlung. *Zur Konstitution der Cyansäure.* (Vgl. S. 522.) MICHAEL hat schon früher aus theoretischen Gründen für die freie *Cyansäure* die Carbonimidstruktur HNCO, für die Salze dagegen die Formel MeOCN angenommen, doch ist dieser Auffassung von verschiedenen Seiten widersprochen worden. Die Vff. versuchen jetzt, dies Problem experimentell dadurch zu lösen, daß sie das Verhalten der Cyansäure gegen Alkylamine untersuchen. Dies Verhalten variiert zum Teil mit dem Lösungsmittel, doch wirken die primären und sekundären Amine stets unter Salzbildung ein, oder man erhält die aus den primär entstandenen Salzen gebildeten Harnstoffe. Von den tertiären Basen liefern *Trimethyl-* und *Triäthylamin* stets Cyanate, *Tripropylamin* ein Gemisch von Cyanat mit Cyamelid, während *Triisoamylamin* stets nur Cyamelid liefert. (*Triisobutylamin* reagiert entweder garnicht oder gibt Cyamelid.) Da andererseits Triisoamylamincyanat unter den Versuchsbedingungen existenzfähig und auf andere Weise darstellbar ist, so muß in den angewandten Lösungsmitteln u. im gasförmigen Zustande die freie Cyansäure die Carbonamidstruktur besitzen. Eine Salzbildung kann demnach nur nach vorangegangener Merotropisierung eintreten und diese hängt von der Natur der Alkylreste im Amin ab. Die Fähigkeit gewisser Lösungsmittel, die Cyamelidumlagerung zu unterdrücken, kann ihrerseits wieder von manchen Aminen überwunden werden, während andere Amine ohne Wirkung sind.

Die Umlagerung eines Cyanats in einen Harnstoff beruht auf einer teilweisen Dissoziation des Salzes. In dem reversiblen System $NH_3 + HNCO \rightleftharpoons H_4NOCN$ kann nun der dissoziierte Teil der langsamer ablaufenden, aber der maximalen Entropie entsprechenden Rk. anheimfallen, d. h. es bildet sich der im Vergleich zum Cyanat gegen Hitze viel beständigere Harnstoff, und da diese Umwandlung nicht reversibel ist, verläuft die Rk. quantitativ nach dieser Richtung hin. Die Vff. haben nun auch für die Umwandlung Cyanat $\longrightarrow$ Harnstoff untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante, bezw. Dissoziationsvermögen organischer Lösungsmittel u. isomerisierender Kraft bei desmotropen Umlagerungen besteht, und wiederum gefunden, daß keine einfache Beziehung besteht.

Experimenteller Teil. *Carbonimid* (*Cyansäure*) ist bei gewöhnlicher Temp. äußerst unbeständig kann aber in Ä., Toluol, Bzl. u. Chlf. wochenlang aufbewahrt werden. 2—3 g Cyanursäure werden im Wasserstoffstrom in einer kleinen Retorte erhitzt, deren Mündung direkt in das durch Kältemischung gekühlte Lösungsmittel (ca. 100 ccm) eintaucht. Die Lsg. wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit filtriert. Die Salze der *Cyansäure* mit *Alkylaminen* werden durch Vermischen der auf —10° abgekühlten äth. Lsgg. gewonnen. *Tripropyl-*, *Triisobutyl-* u. *Triisoamylamincyanat* lassen sich so nicht gewinnen. Die Salze sind mit neutraler Rk. in W. l., l. ferner in A. und meist in Chlf., unl. in Ä. Die Salze der primären u. sekundären Amine lagern sich bei gewöhnlicher Temp. in die entsprechenden Harnstoffe um, langsamer bei 0°. — *Monoisoamylammoniumcyanat*, $C_5H_{11}NH_3OCN$. Weiß, nicht zerfließlich, bei 0° beständig. F. 49—51°, nach vorherigem Erweichen unter Umlagerung in Isoamylharnstoff, der dann bei 80—85° schm. — *Diäthylammoniumcyanat*, $(C_2H_5)_2 \cdot NH_2OCN$. Weiß, zerfließlich. F. 30—32° unter Umlagerung in Diäthylharnstoff vom F. 74°. — *Diisobutylammoniumcyanat*, $(C_4H_9)_2NH_2OCN$. Weiß, zerfließlich. F. 53—54°, anscheinend ohne sich in einen Harnstoff umzulagern. — *Piperidiniumcyanat*, $C_5H_{11}NHOCN$. Weiß, zerfließlich. Erweicht bei 35—37°, ohne zu schm. unter Umlagerung in Piperidinharnstoff vom F. 105—106°. — *Trimethylammoniumcyanat*, $(CH_3)_3NHOCN$. Weiß, relativ beständig. Hält sich bei Zimmertemperatur mehrere Tage. Dissoziiert beim Erhitzen in Trimethylamin u. Cyansäure, die sofort Cyamelid liefert. Ein F. läßt sich daher nicht bestimmen. — *Triäthylammoniumcyanat*. Weiß, krystallinisch. Ziemlich beständig. — *Tripropylammoniumcyanat* läßt sich nur aus Chlf.-Lsg. rein darstellen. — *Triisobutylamin* liefert nur unreines Cyanat, und *Triisoamylamin* liefert mit Cyansäure nur Cyamelid. — *Monopropylammoniumcyanat*. Weißes Salz aus der Chlf.-Lsg. der Komponenten. — *Monobenzylammoniumcyanat*. Weißer Nd. aus der Chlf.-Lsg. der Komponenten. — *Triisoamylammoniumcyanat* entsteht nur aus trockenem Triisoamylammoniumchlorid und Silbercyanat in absol. Methylalkohol bei —10°. Dickes, ziemlich beständiges Öl, unl. in Ä., zwl. in W. Schließlich wurden *Acetonitril*, *Chloroform*, *Aceton*, *Methyl-* und *Äthylalkohol*, *Äther*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Äthylbromid* und *Toluol* als Lösungsmittel auf ihre isomerisierende Wirkung gegen Cyanate geprüft (vgl. Einleitung). (LIEBIGS Ann. **364**. 129—46. 14/1.) POSNER.

G. Schultz und **Oskar Löw**, *Über das Verhalten von o-Nitro-p-kresol zu Schwefelsäure.* Der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4324; C. **1908**. I. 29) aus o-Nitro-p-kresol (I.) u. rauchender H_2SO_4 erhaltenen N- u. S-freien *Ketosäure* kommt



nicht die *Formel* $C_7H_8O_4$ zu, sondern die Zahlen stimmen nach oftmaligem Um-

krystallisieren auf die Formel $C_5H_6O_6$, und die S. ist höchstwahrscheinlich identisch mit der *Acetylacrylsäure* (II.). Da sich bei der Rk. SO_2, CO_2 und NH_3 bilden, so verläuft der Spaltungsprozeß wohl nach der obigen Gleichung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 577—78. 20/2. [5/2.] Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule München.) BLOCH.

Gustav Knöpfer, *Über die Umsetzung von Azinen in Hydrazone.* (Vgl. FÜRTH, Monatshefte f. Chemie **27**. 839; C. **1906**. II. 1837.) Vf. prüft das Verhalten von *Aldazinen* und *Ketazinen* gegen *Phenylhydrazin;* die Unters. ergab, daß alle in Betracht gezogenen Azine in die entsprechenden Hydrazone umsetzbar waren. Es handelt sich um eine Verdrängungsrk.; die Umsetzung ist eine Folge der Massenwrkg., da die Komponenten im nahezu theoretischen Verhältnis angewandt wurden, und die Umsetzung des Azins meist praktisch vollständig war. Der Hydrazonbildung geht keine Spaltung des Azins voran. Die Azine sind, im Gegensatz zu den Hydrazonen, swl. in A., so daß die Rk. auch nicht als Fällung zu deuten ist. — Zur Darst. der Azine versetzt man eine sehr verd. Lsg. äquimolekularer Mengen von Hydrazinsulfat + Soda mit Aldehyd, bezw. Keton im fl. Zustand oder in alkoh. Lsg., schüttelt, läßt einige Tage stehen und krystallisiert den entstandenen Nd. aus sd. A. um. Die Azine sind gut krystallisierende, gelbe, hochschm. Körper. Die Umsetzung in die Hydrazone erfolgte in der Weise, daß zu einer Suspension des Azins in A. die theoretische Menge oder ein geringer Überschuß von freiem Phenylhydrazin zugefügt und bis zur völligen Lsg. des Reaktionsprod am Rückflußkühler gekocht wurde. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$R\cdot CH(\text{bezw. } R):N\cdot N:H(\text{bezw. } R)C\cdot R + 2C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2 = 2R\cdot CH(\text{bezw. } R):N\cdot NH\cdot C_6H_5 + N_2H_4.$$

Benzaldazin setzt sich nach kurzem Erwärmen mit Phenylhydrazin in A. völlig um. — *Salicylaldehyd:* F. des *Azins* 213°, *Hydrazon*, F. 142°. — *Anisaldehyd:* das *Azin*, F. 168° zu einer trüben bei 177° sich klärenden Fl., setzt sich mit Phenylhydrazin innerhalb 1 Stde. um. — *Zimtaldehyd: Azin*, F. 164°, wl. in Ä. *Phenylhydrazon*, F. 168°, ll. in Ä. — *Cuminol: Azin*, glänzende, gelbe Blätter, F. 109—110°. *Hydrazon*, weiße Krystalle, F. 129°. — *Furfurol: Azin*, relativ ll. in A., F. 113—114°; setzt sich mit Phenylhydrazin bei 3—4-stdg. Kochen in A. um. *Hydrazon*, F. 87—98°. — *p-Oxybenzaldehyd: Azin*, F. 267° unter Zers. — *Hydrazon*, F. 179° (aus Benzol). — *Vanillin: Azin*, F. 174—176°. *Hydrazon*, F. 105°. — *Piperonal: Azin*, gelbes Krystallpulver, F. 202,5°, swl. in A. *Hydrazon*, F. 102—103° (aus A.). — *p-Nitrobenzaldehyd:* das *Azin* (F. 297°, fast unl. in A.), setzt sich mit Phenylhydrazin in A. selbst bei vielstündigem Kochen nur unvollständig um, leicht und vollständig dagegen in sd. Eg. — *o-Nitrobenzaldehyd: Azin*, F. 205°. *Hydrazon* (B. in Eg.), F. 150—153°. — *m-Nitrobenzaldehyd:* das *Azin* (F. 196—197°, unl. in A.), ist in A. selbst bei langem Kochen nicht umsetzbar. Die Rk. erfolgt wie bei den Isomeren in Eg. — *Dimethylaminobenzaldehyd:* das *Azin*, F. 250—253°, setzt sich in A. oder Eg. um. *Hydrazon*, F. 148°, ll. in Ä. — *Protocatechualdehyd:* das *Azin* $C_{14}H_{12}O_4N_2$ (Krystalle aus verd. A., zers. sich bei ca. 245°; ll. in A., etwas l. in W.), setzt sich mit Phenylhydrazin bei kurzem Kochen in A. um. *Hydrazon*, weiße Krystalle, F. 176°. — *Resorcylaldehyd: Azin*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$, schm. noch nicht bei 310°. *Hydrazon*, weiße Krystalle (aus Chlf.), F. 159°.

Acetophenon: Zur Darst. des *Azins* (F. 124°) verfährt man wie oben, setzt jedoch nach mehreren Stunden etwas HCl zu. Hydrazonbildung nach 4-stg. Kochen. *Hydrazon*, F. 106°, wird beim Liegen an der Luft dunkelrot. — *m-Nitroacetophenon:* das *Azin*, $C_{16}H_{14}O_4N_4$, wird ebenfalls in saurer Lsg. dargestellt; F. 194—195°. Setzt sich in A. nicht um, wohl aber in Eg. *Hydrazon*, F. 128°. — *p-Aminoacetophenon*

Azin, $C_{16}H_{18}N_4$, schwere, gelbe Krystalle, F. 166°, ll. in A. Das *Hydrazon* ist schwer zu reinigen; rötliche Krystalle, F. ca. 114°. HCl-Salz, F. 207°, unl. in W. — *Benzylidenaceton: Azin*, $C_{20}H_{20}N_2$, gelbe Krystalle, F. 160°, ll. in h. A. Durch 6—8-stdg. Kochen mit Phenylhydrazin in A. entsteht das *Hydrazon*, F. 159°, intensiv gelb l. in HCl. (Monatshefte f. Chemie **30**. 29—38. 31/1. 1909. [15/10.* 1908.] Brünn. Chem. Lab. d. Oberrealschule.) HÖHN.

A. Béhal, *Darstellung von Aldehyden und Säureanhydriden.* (Vergl. S. 443.) *Benzalchlorid* reagiert auf Essigsäure unter B. von *Benzaldehyd* und *Essigsäureanhydrid* im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot CHCl_2 + 2CH_3COOH = 2HCl + C_6H_5 \cdot CHO + CH_3CO \cdot O \cdot COCH_3.$$

Verwendet man 1 Mol. Benzalchlorid (161 g) und etwas mehr als 2 Mol. Eg. (130 g), so ist die Rk. in ca. 32 Stdn. beendet; nach der ersten Stunde sind etwa 10% Benzalchlorid verbraucht. Die Salze gewisser Metalle wirken auch hier als Beschleuniger; so werden in Ggw. von 1 g $CoCl_2$ in der ersten Stunde bereits über 50% des Benzalchlorids umgewandelt. — Eine Nebenrk. tritt nicht auf. — Nach JACOBSEN (DRP. Nr. 11 494 u. 13 127) bildet sich bei der Einw. von Benzalchlorid auf die äquimolekulare Menge Eg. in Ggw. von $ZnCl_2$, $SbCl_3$ oder $CuCl_2$, Benzaldehyd, Acetylchlorid u. HCl. Das Acetylchlorid entsteht hier sekundär aus HCl u. primär gebildetem Essigsäureanhydrid. Das JACOBSENsche Verf. liefert übrigens große Mengen von Polymerisationsprodd. des Benzaldehyds. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 179—82. [18/1.*].) DÜSTERBEHN.

K. Auwers, *Weitere Untersuchungen über die intramolekularen Umlagerungen acylierter Verbindungen.* Vf. hat früher (LIEBIGs Ann. **332**. 159; C. **1904**. II. 207) gezeigt, daß ein am Phenolsauerstoff haftendes Acyl regelmäßig an das Stickstoffatom einer basischen Gruppe wandert, wenn diese mit dem ersten Kohlenstoffatom einer o-ständigen Seitenkette verbunden ist. Im Gegensatz dazu sind die O-Acylderivate aliphatischer *Aminoalkohole* beständig. Eine Mittelstellung nehmen anscheinend die O-Ester der aromatischen Aminoalkohole ein. Das O-Acetat des o-Aminobenzylalkohols ist existenzfähig, geht aber allmählich in das beständigere N-Acetat über. Damals konnte hinsichtlich der Natur des wandernden Restes oder der basischen Gruppe kein bestimmter Einfluß auf den Verlauf der Rk. nachgewiesen werden. Jetzt hat sich jedoch herausgestellt, daß auch die chemische Natur des Säurerestes und der basischen Gruppe bei diesen Umlagerungen eine Rolle spielen können. Außerdem ist festgestellt worden, daß eine Wanderung des Acyls mindestens bis an das dritte Glied einer o-ständigen Seitenkette erfolgen kann.

Ausnahmslos bestätigt wurde die Regel gefunden, daß die *O-Ester von o-Aminophenolen* und *o-Oxybenzylaminen in die N-Ester übergehen*, u. daß eine Wanderung des Säurerestes nicht stattfindet, wenn sich der basische Rest in m- oder p-Stellung zum Hydroxyl befindet. Die Wanderung des Acyls in das dritte Glied der Seitenkette wurde an den Acetaten der Phenylhydrazone verschiedener substituierter Salicylaldehyde studiert. Es wurde beobachtet, daß auch *Benzoate* die gleiche Umwandlung erleiden, wie *Acetate*. Im Gegensatz zu den beiden ersterwähnten Rkk. tritt die Umlagerung der O-Ester dieser Hydrazone nicht freiwillig, sondern unter dem Einfluß umlagernder Mittel, namentlich beim Erwärmen mit Eg., ein, auch kann die Wanderung des Säurerestes durch verschiedene Umstände verhindert werden. Im übrigen hat sich, abgesehen von dem später zu besprechenden Einfluß von Substituenten, im wesentlichen folgendes ergeben: Bei genügender Acidität des sauren Restes und hinreichender Basizität der stickstoffhaltigen Gruppe wandert

unter gewöhnlichen Verhältnissen das Acyl sofort vom Sauerstoff zum Stickstoff, mag dieser das erste, zweite oder dritte Glied einer o-ständigen Seitenkette bilden. Starke Abschwächung des basischen Charakters der Amino- oder Iminogruppe erschwert den Platzwechsel des Acyls. In vielen Fällen unterbleibt die Umlagerung dann gänzlich. Ähnlich wirkt starke Herabminderung der Acidität des Säurerestes, doch sind Fälle, daß hierdurch die Wanderung des Acyls völlig verhindert wird, bis jetzt noch nicht aufgefunden worden. Auch wo O-Ester dieser Gruppe isolierbar sind, besitzen sie nur eine gewisse Beständigkeit u. können in stabilere Verbb. übergeführt werden. Solange die stickstoffhaltige Gruppe ausgeprägt basischen Charakter besitzt, vermag sie die schwersten Säurereste ebenso an sich zu ziehen wie die leichteren. In schwach basischen oder indifferenten Verbb. spielt dagegen die relative Schwere des Säurerestes für das Zustandekommen der Umlagerungen eine wesentliche Rolle, und zwar nimmt in der Regel die Wanderungsfähigkeit der Acyle in diesen Fällen mit ihrer zunehmenden Schwere rehr rasch ab.

Experimenteller Teil. Kondensationsprodd. aus o-Chloraceto-p-kresol. (Bearbeitet von **K. Müller.**) *o-Chloraceto-p-kresol*, $C_9H_9O_2Cl = C_6H_3(OH)^1(CO \cdot CH_2Cl)^2(CH_3)^4$. Aus p-Kresolmethyläther in 10 Tln. CS_2 mit der äquimolekularen Menge Chloracetylchlorid und der doppelten Menge $AlCl_3$ beim Erwärmen. Nädelchen aus Lg., F. 63°, sll. in Ä., Chlf., Bzl. und Eg., zll. in A., zwl. in Eg., wl. in W. Wirkt stark reizend auf Augen, Haut etc., l. in Alkali mit gelber, dann roter Farbe. Reduziert FEHLINGsche Lsg., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *o-Aceto-p-kresol*, $C_9H_{10}O_2 = C_6H_3(OH)^1(COCH_3)^2(CH_3)^4$. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Zinkstaub und Eg. Farblose Prismen aus PAe., F. 50°, ll. in allen organischen Fll., wl. in W. $FeCl_3$ gibt blauviolette Färbung, l. in Alkali u. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Riecht angenehm süßlich. Entsteht auch aus p-Kresolmethyläther, Acetylchlorid und $AlCl_3$. — *o,o-Dichloraceto-p-kresol*, $C_{11}H_{10}O_3Cl_2 = C_6H_3(OH)^1(COCH_2Cl)_2^{2,6}(CH_3)^4$. Entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Chloracetokresols. Weiße Nädelchen aus Eg., F. 167—168°, zwl. in Bzl., Ä., Chlf., Eg., swl. in Lg. — *o,o-Diaceto-p-kresol*, $C_{11}H_{12}O_3$. Aus p-Kresoläther, 3 Mol. Acetylchlorid und $AlCl_3$. Feine Nadeln aus Eg., die sich beim Erschüttern in derbe Prismen verwandeln, F. 82—83°, l. in Alkalien u. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *Benzoat des o-Chloraceto-p-kresols*, $C_{16}H_{13}O_3Cl$. Aus dem Oxyketon und Benzoylchlorid bei 160°. Prismen aus Lg. u. PAe., F. 92°, ll. in Eg. u. Bzl., zwl. in Ä. u. A., wl. in Lg. — *N-Benzoat des o-Phenylglycyl-p-kresols*, $C_{22}H_{19}O_3N = C_6H_3(OH)^1(CO \cdot CH_2 \cdot NBzC_6H_5)^2(CH_3)^4$. Aus vorstehendem Benzoat mit 2 Mol. Anilin in Toluol beim Kochen (8 Stdn.). Schüppchen aus A., F. 172,5°, ll. in Chlf., zll. in Eg., zwl. in Ä., A., Lg. H_2SO_4 färbt die Krystalle gelb, löst sie aber farblos. *Oxim*, $C_{22}H_{20}O_3N_2$. Nadeln aus A., F. 157—158° zu einer blutroten M., ll. in Eg., zll. in Chlf. u. Ä., wl. in Bzl., A., Lg. — *o-Phenylglycyl-p-kresol*, $C_{15}H_{15}O_2N$. Aus 5 g o-Chloraceto-p-kresol und 5,2 g Anilin in 50 g A. auf dem Wasserbade (1 Stde.). Gelbliche Nädelchen, ll. in Chlf., Ä., Eg., Bzl., zwl. in Lg., F. 82—83°, gelb l. in NaOH und H_2SO_4. Konz. HCl liefert ein Chlorhydrat, das in W. sll. ist. Liefert mit Benzoylchlorid das vorher beschriebene Benzoat. Ein O-Benzoat konnte nicht erhalten werden. — *N-Benzoat des o-(p)-Tolylglycyl-p-kresols*, $C_{23}H_{21}O_3N$. Aus Benzoyl-o-chloraceto-p-kresol mit p-Toluidin. Blättchen aus A., F. 193,5°.

K. Sonnenstuhl fand, daß *m-Oxydiphenylamin* in Pyridin mit 1 oder 2 Mol. Benzoylchlorid *O-Benzoyl-m-oxydiphenylamin*, $C_{19}H_{15}O_2N$, liefert. Nädelchen aus A., F. 125,5—126,5°, ll. in Ä. und Bzl., zll. in A. u. Eg., wl. in Lg., unl. in Alkali. — *N-Benzoyl-m-oxydiphenylamin*, $C_{19}H_{15}O_2N$, erhält man durch Erhitzen des O-Benzoats mit Benzoylchlorid auf 150—160° und Verseifen des öligen Dibenzoats mit alkoh. NaOH. Wird aus der alkal. Lsg. durch CO_2 gefällt. Farblose Krystalle aus verd. A., F. 201°.

Kondensationsprod. aus Dibrom-o-acetoxybenzylbromid u. p-Nitrophenylhydrazin. (Bearbeitet von **H. Dannehl.**) Wenn man die *Acetylverb. des Dibromoxybenzylbromids* mit 2 Mol. p-Nitrophenylhydrazin 8 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt, erhält man das *N_α-Acetat des Dibrom-p-oxybenzyl-p-nitrophenylhydrazins*, $C_{15}H_{13}O_4N_3Br_2 = C_6H_3Br_2(OH)(CH_2 \cdot NAc \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)$. Entsteht auch aus Dibrom-o-oxybenzylbromid mit symm. Acetyl-p-nitrophenylhydrazin. Schokoladenbraune Krystalle aus A., F. 258—259°.

Carbanilidoverbb. von o-Aminophenolen. (Bearbeitet von **F. Eisenlohr.**) *Phenylurethan des 6-Chlor-2'-methyl-5'-oxybenzidins* wurde in der schon bekannten Weise aus dem Phenylurethan des m-Chlorbenzolazo-p-kresols erhalten, nur wurde zur Erzielung eines wasserfreien Präparats die Lsg. mit $CaCl_2$ getrocknet. Beim Erhitzen einer toluolischen Lsg. wird es nicht verändert, während beim Kochen mit Eg. offenbar der Rest $CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ zum Stickstoff wandert, da die entstehende Verb. alkalil. ist. — *Phenylurethan des o-Nitro-p-kresols*, $C_{14}H_{13}O_4N_2 = C_6H_3(OCO \cdot NHC_6H_5)^1(NO_2)^2(CH_3)^4$. Aus 6 Tln. Nitrokresol u. 5 Tln. Phenylcyanat bei 120—130° (20 Stdn.). Goldgelbe Krystalle aus Bzl., F. 102°. — *N-Carbanilido-o-amino-p-kresol*, $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_3(OH)^1(NHCONH \cdot C_6H_5)^2(CH_3)^4$. Aus Aminokresol und Phenylcyanat bei gewöhnlicher Temp. Nadeln aus Bzl., F. 158—159°. — *O-Carbanilido-o-amino-p-kresol*, $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_3(OCONHC_6H_5)^1(NH_2)^2(CH_3)^4$. Aus dem Phenylurethan des o-Nitro-p-kresols in A. mit Zinkstaub und etwas Eg. unter Kühlung, meist neben etwas N-Urethan. Durch Lösen in HCl gereinigt. Weiße Krystalle aus viel h. Ä., F. 169°. Wird die Reduktion ohne Kühlung ausgeführt, so entsteht die vorher beschriebene N-Carbanilidoverb.

Unterss. über die Umlagerungsfähigkeit von Propionylverbb. (Bearbeitet von **W. Hirt** und **K. Müller.**) *Propionylbenzolazo-p-kresol*, $C_{16}H_{15}O_2N_2$. Aus Benzolazokresol durch Digestion mit Propionylchlorid. Hellrote Nädelchen aus A., F. 48—49°, zwl. in k. A., Eg. und Lg., ll. in Ä. und Bzl. Liefert bei der Reduktion in alkoh. essigsaurer Lsg. mit Natriumamalgam *Benzolhydrazo-p-kresol-O-propionat*, $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_6H_3(OPr)^1(NH \cdot NHC_6H_5)^2(CH_3)^4$. Grünlich flockiger Nd. Läßt sich nicht umkrystallisieren, unl. in Alkali. Aus der B. des O-Esters ergibt sich ein deutlicher Unterschied in der Wanderfähigkeit zwischen Propionyl und Acetyl, da im analogen Falle das N-Acetat entsteht. — *Propionyl-p-toluolazo-p-kresol*, $C_{17}H_{18}O_2N_2$. Aus dem Azokresol beim Kochen mit Propionsäureanhydrid. Dunkelrote Blättchen aus Lg., ll. in Ä. und Bzl., zwl. in A., wl. in Eg. und Lg., F. 62°. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam *p-Toluolhydrazo-p-kresol-O-propionat*, $C_{17}H_{20}O_2N_2$. Weiße Blättchen, die sich beim Umkrystallisieren verändern. F. ca. 105°, unl. in Alkali.

Propionyldibromoxybenzylbromid, $C_{10}H_9O_2Br_3$. Aus Dibromoxybenzylbromid mit der doppelten Menge Propionylchlorid auf dem Wasserbade (2 Stdn.). Weiße Nädelchen aus Lg., F. 89°, ll. in Bzl. u. Chlf., zwl. in Ä. u. Eg., wl. in A. u. Lg. Kocht man diese Verb. in benzolischer Lsg. mit 2 Mol. Phenylhydrazin, so entsteht das *N_α-Propionat des Dibrom-o-oxybenzylphenylhydrazins*, $C_{16}H_{16}O_2N_2Br_2 = C_6H_2(OH)^1(CH_2 \cdot NPr \cdot NH \cdot C_6H_5)^3(Br)_2^{4,6}$. Blättchen aus A., F. 164°, zll. in Chlf., zwl. in Bzl. und Eg., wl. in A. u. Lg., l. in Alkali. Entsteht auch aus Dibromoxybenzylbromid und symm. Propionylphenylhydrazin. — *O-Propionat-N_α-Acetat des Dibromoxybenzylphenylhydrazins*, $C_{18}H_{18}O_3N_2Br_2$, entsteht aus dem vorstehenden Propionat des Dibromoxybenzylbromids (1,4 g) und symm. Acetylphenylhydrazin (1 g) beim Kochen in benzolischer Lsg. (6 Stdn.). Blättchen aus Methylalkohol, F. 188—189°, unl. in Alkali, zll. in Chlf., Bzl., Eg., zwl. in A., wl. in Ä. und Lg. Auch durch tagelanges Kochen mit Eg. konnte keine Wanderung des Propionyls an das β-N-Atom, wie in anderen analogen Fällen, erzielt werden. (LIEBIGS Ann. **364.** 147 bis 182. 14/1. 1909. [21/11. 1908.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. Guyot und E. Michel, *Kondensation der Mesoxalsäureester mit den tertiären aromatischen Aminen.* Wie das Alloxan vermögen auch die Mesoxalsäureester aromatische Amine, Phenole u. KW-stoffe zu addieren. So entsteht bei halbstündigem Erhitzen von 77 g Mesoxalsäureäthylester mit 49 g Dimethylanilin u. 150 g Eg. auf 100° *Dimethyl-p-aminophenyltartronsäureäthylester*, $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot C(OH)(COOC_2H_5)_2$, farblose Blättchen aus CS_2, F. 76,5°. Auf analoge Weise wurden dargestellt: *Dimethyl-p-aminophenyltartronsäuremethylester*, farblose Prismen, F. 115°, *Diäthyl-p-aminophenyltartronsäureäthylester*, farblose, durchscheinende Prismen, F. 45°, *Diäthyl-p-aminophenyltartronsäuremethylester*, weiße Nadeln, F. 103°. Wss. Kalilauge verseift diese Ester bei 100° rasch in die korrespondierenden freien SS., welche in bekannter Weise in Aldehyde, Glyoxylsäuren u. Glykolsäuren verwandelt wurden.

Diese Phenyltartronsäureester kondensieren sich in Ggw. von $POCl_3$ ebenfalls mit tertiären, aromatischen Aminen zu substituierten Diphenylmalonsäureestern. Dargestellt wurden: *Tetramethyldiaminodiphenylmalonsäureäthylester*, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C(COOC_2H_5)_2$, weiße Blättchen aus A., F. 93°, *Dimethylaminodiäthylaminodiphenylmalonsäureäthylester*, weiße Krystalle, F. 82°, *Tetraäthyldiaminodiphenylmalonsäureäthylester*, farblose Prismen, F. 82,5°, *Tetramethyldiaminodiphenylmalonsäuremethylester*, Blättchen, F. 166°, *Tetraäthyldiaminodiphenylmalonsäuremethylester*, Prismen, F. 98°, *Dimethylaminodiäthylaminodiphenylmalonsäuremethylester*, weiße Nadeln, F. 121°. Durch alkoh. Kalilauge werden diese Ester zu K_2CO_3 u. *Tetraalkyldiaminodiphenylessigsäuren*, ziemlich leicht veränderliche, sich an der Luft rasch färbende Prodd. ohne feste FF., verseift. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 229—32. [25/1.*].)

DÜSTERBEHN.

Hans Stobbe, *Lichtreaktionen des weißen und des gelben Diphenyloctatetrens.* In Gemeinschaft mit Siegfried Seydel hat Vf. die Einw. des Lichts auf weißes (F. 124°) u. auf gelbes Diphenyloctatetren, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (F. 225°), studiert, und zwar der Lsgg. wie der festen Verbb., in Ggw. und bei Ausschluß von Luft, um durch etwa eintretende Isomerisierung den Beweis für die Stereoisomerie beider Verbb. zu erbringen. — Beim Belichten der gelben Cumollsg. oder der sd. Naphthalinlsg. des gelben KW-stoffs mit direktem Sonnenlicht erfolgt zuerst Farbaufhellung, dann Bräunung; der Rückstand ist, wie auch beim Arbeiten in Chlf. + Jod, ein Harz. — Setzt man den an der Kolbenwandung in fester Form fein verteilten gelben KW-stoff bei Luftzutritt der Lichtwirkung aus, so wird er allmählich dunkel; es tritt Benzaldehydgeruch auf, und neben einem Harz ist Benzoesäure entstanden. Da sich die gelbe Substanz im Dunkeln jahrelang unverändert hält, so liegt hier eine oxydative Photork. vor.

Leitet man, zwecks Luftabschluß, einen Strom von CO_2 in die jodhaltige Chlf.-Lsg. des gelben KW-stoffs, so hinterläßt die nach mehrtägiger Insolation resultierende Fl. (nach der Entjodung) eine braune, harzige M., aus der sich durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. + PAe. das weiße, isomere Diphenyloctatetren isolieren läßt. Ebenso liefert nach dreimonatlicher Belichtung die feste, an der Wandung eines mit CO_2 gefüllten Kolbens verteilte gelbe Substanz das weiße Isomere. — Der weiße KW-stoff zerfällt in Ggw. von Luft, wie der gelbe, unter B. von Benzaldehyd, bezw. Benzoesäure; eine Umwandlung in das gelbe Produkt wurde nicht beobachtet. — Die Verss. lehren, daß der über den lichtempfindlichen Stoffen lagernden Gasschicht besondere Aufmerksamkeit zu schenken ist; O_2 ist bei vielen Photorkk. wichtig wegen seiner Oxydationswrkgg., sowie wegen seines großen Einflusses auf die Geschwindigkeit der Lichtrkk. — Das weiße Diphenyloctatetren, $C_{30}H_{18}$, F. 124°, fluoresciert schon in fester Form stark blau; es wird durch eine k., bezw. w. sodaalkal. $KMnO_4$-Lsg. unter Entw. eines Benzaldehydgeruchs, bezw. B. von Benzoesäure oxydiert. — In gleicher Weise wirkt $KMnO_4$

auf das goldgelbe Diphenyloctatetren, das in fester Form grün fluoresciert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 565—68. 20/2. [6/2.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Roure-Bertrand Fils, *Beiträge zum Studium der ätherischen Öle. Äth. Öl aus dem Linaloesamen.* Das äth. Öl der Linaloesamen (vgl. Wiss. u. industr. Berichte [2] **6**. 16; C. **1908**. I. 464) unterscheidet sich im Geruch in keiner Weise von guten, aus dem Holz des Baumes gewonnenen Ölen, dagegen zeigt es die Eigentümlichkeit, schwach nach rechts zu drehen, während das aus dem Holz gewonnene Öl stark linksdrehend ist. $D.^{15}$ 0,8858, $[\alpha]_D^{20} = +1^0\ 30'$, $n_D^{18} =$ 1,4655, l. in 1,5 Vol. 70%ig. A., 2,25 Vol. 65%ig. A., 4 Vol. 60%ig. A., SZ. 3,4, VZ. 34,3, EZ. 30,9, Estergehalt, als Linalylacetat berechnet, 10,8%. Die Fraktionierung des zuvor durch alkoh. Kalilauge verseiften Öles ergab als Bestandteile desselben: Methylheptenon, $Kp._{760}$ 173°, $D.^{20}$ 0,8530, $n_D = 1,440$, Linalool, Kp_8 89°, $D.^{22}$ 0,8646, $n_D^{22} = 1,4645$, Drehungsvermögen $+5^0\ 30'$, in dem wahrscheinlich ein Gemisch von d- und l-Linalool vorlag, Geraniol, $Kp._9$ 110—111°, $Kp._{760}$ 229°, Nerol und l-Terpineol. — *Grasser Pfefferminzöl.* Das Grasser Pfefferminzöl besitzt

	$D.^{15}$	α_D	Menthol	Menthylacetat
Öl von 1907, roh	0,921 04	—13° 4′	49,8%	13,5%
Öl von 1907, rektifiziert	0,919 8	—17° 6′	53,5 „	13,7 „
Öl von 1908, roh	0,915 6	—15° 28′	52,2 „	13,4 „
Öl von 1908, rektifiziert	0,915 9	—16° 50′	54,9 „	13,3 „

eine merklich höherere D., als die Öle anderer Herkunft. Auch in anderen Punkten entspricht dieses Öl nicht immer den Forderungen der ausländischen Arzneibücher.

Javanisches Patchouliöl. In der folgenden Tabelle bedeutet: I. Öl von Pogostemon patchouli Var. Singapore, auf Java kultiviert, frische Pflanzen, II. desgl., trockne Pflanzen, III. Var. Java, frische Pflanzen, 1. Destillat, IV. desgl., 2. Destillat, V. Var. Java, trockne Pflanzen, VI. Var. Java, leicht vergorene Pflanzen, VII. desgl., stark vergorene Pflanzen, VIII. Var. Singapore, trockne Pflanzen, eigenes Destillat. Die Öle I.—VII. wurden in Buitenzorg, Java, destilliert.

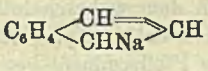
	$D.^{15}$	α	Löslichkeit in A.	VZ.	VZ. nach der Acetylierung.
I.	0,9662	—52° 2′	½ Vol. 90%ig. A., dann Trübung, neue Lsg. in 5 und mehr Vol.	2,7	20,7
II.	0,9677	—51° 32′	8 Vol. 90%ig. A.	0	12,5
III.	0,9112	+ 0° 52′	8,5 Vol. 90%ig. A.	4,1	33,4
IV.	0,9457	—15° 18′	½ Vol. 90%ig. A., dann Trübung, neue Lösung in 3,5 Vol.	2,7	43,8
V.	0,9174	+ 3° 24′	8 Vol. 90%ig. A.	3,4	13,9
VI.	0,9217	+ 2° 40′	12 Vol. 90%ig. A., leichte Trübung	2,7	34,1
VII.	0,9236	— 0° 8′	8 Vol. 90%ig. A.	2,1	32,1
VIII.	0,9888	—65° 4′	½ und mehr Vol. 90%ig., 1 und mehr Vol. 85%ig. A.	3,5	24,3

Das Öl der Javavarietät zeigt ein Drehungsvermögen, welches von dem des Singaporeöles völlig verschieden ist. Hinsichtlich des Geruches ließen die Öle I. bis VII. zu wünschen übrig.

Äth. Öl aus weißen, bulgarischen Rosen. $D.^{15}$ 0,8723, Drehungsvermögen

= —2° 54′ ist bei +14° fest, wird bei +20° fl. u. durchsichtig, l. in 1 Vol. 90%ig. A.; die Lsg. scheidet rasch Paraffin ab. VZ. 11,14, entsprechend 3,9% Citronellylacetat, VZ. nach der Acetylierung 222,44, entsprechend 74,44% Alkohole der Formel $C_{10}H_{20}O$. Geruch weniger fein und weniger anhaltend als der der roten Rosen. — *Ylang-Ylangöl aus Réunion.* D.^{15} 0,9492, Drehungsvermögen = —30° 8′, Ester, als Linalylacetat berechnet, 33,6%, Gesamtalkohol, als Linalool berechnet 40,3%, l. in 0,5—1 Vol. 90%ig. A.; die Lsg. zeigt bald eine leichte Trübung. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [2] **8.** 18—30. Okt. 1908. Grasse.) DÜSTERB.

R. Weißgerber, *Über eine Natriumverbindung des Indens.* Wie das Fluoren (vgl. WEISSGERBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 2913; C. **1908.** II. 1361) läßt sich auch das Inden auf Grund seiner schwach sauren Methylengruppe überraschend leicht mittels *Natriumamid* in die Na-Verb. (Formel nebenstehend) überführen und auf diese Weise vollkommen von seinen Begleitern trennen. — Übergießt man zerriebenes Natriumamid mit überschüssigem, reinem oder mit technischem Rohinden, so erfolgt Selbsterwärmung, und das Amid zerfließt unter NH_3-Entw. zu einem an der Luft rasch dunkel werdenden, ziemlich dickfl. Öl. Zur Beendigung der Rk. erwärmt man unter Umrühren 2 Stdn. auf 110—115° und dann bei 20—30 mm einige Zeit wenig über 100°. Alle nicht an Na gebundenen KW-stoffe destillieren hierbei über, und es hinterbleibt das Indennatrium als dunkle, amorphe M., die an der Luft begierig W. u. CO_2 anzieht u., in W. eingetragen, sogleich in NaOH und Inden zerfällt; letzteres wird durch Überblasen im Dampfstrom u. einmaliges Fraktionieren leicht rein gewonnen.



Das Indennatrium erhält man in noch reinerem Zustande, wenn man (l. c.) in Rohinden die annähernd berechnete Menge *Natrium* einträgt und 5—6 Stdn. unter Rühren bei 120—130° einen Strom *Ammoniak* einleitet; die so gewonnene Na-Verb. ist kolophoniumähnlich, bisweilen rubinrot; ihre glänzende Oberfläche läuft an der Luft sofort an (oxydierende Einw.?). — In Gemeinschaft mit **Dombrowsky** stellte Vf. fest, daß bei 140—150° u. etwas längerer Operationszeit auch Natrium allein ein sehr reines Indennatrium gibt; wesentlich gefördert wird der Prozeß durch Zugabe von ca. 2% organischer Basen (Anilin, Toluidin u. namentlich Pyridin). In letzterem Falle braucht man nur 3 Stdn. auf 100—105° zu erhitzen; von dem geringen Basengehalt läßt sich das gewonnene Inden leicht reinigen. — Durch diese bequeme u. billige *Darst.* ist das *Inden* zu einem der leichtest zugänglichen reinen KW-stoffe des Teers geworden. Zur Gewinnung behandelt man am besten die von Phenolen und Benzonitril befreite Fraktion 175—185° in einem eisernen, mit Thermometer und Destillationsstutzen versehenen Rührkessel nach einer der geschilderten Methoden. Das erzielte Inden ist sehr rein (vgl. das folgende Ref.); es erstarrt unter 0° vollständig zu großen, farblosen Krystallen, die bei ca. —2° wieder schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42.** 569—72. 20/2. [6/2.] Duisburg-Meiderich. Lab. d. Ges. f. Teerverwertung.) JOST.

A. Spilker und A. Dombrowsky, *Über das Inden im Steinkohlenteer.* (Vgl. KRAEMER, SPILKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23.** 3276 und das vorstehende Referat.) Nachdem nunmehr das Inden in völlig reinem Zustande gewonnen werden kann, haben Vff. die alten Angaben über den KW-stoff revidiert. Das reine Inden hat den E. —2°; $Kp._{761}$ 182,2—182,4° (korr.); D.$^{15}_{15}$ 1,0002 (früher D.$^{15}_{15}$ 1,040); $n_D^{18,5}$ = 1,5773. — *Indendibromid,* $C_9H_8Br_2$, (l. c.) (aus reinem Inden) ist, im Gegensatz zu dem früheren Befund, recht beständig; farblose, dicke Prismen aus PAe.; F. 31,5 bis 32,5°. Eine charakteristische Farbenreaktion erhält man, wenn man das Dibromid mit k., konz. H_2SO_4 übergießt; letztere wird fuchsinrot, und diese Färbung

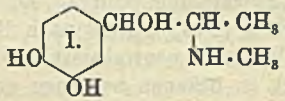
verschwindet beim Verd. der H_2SO_4 mit W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 572 bis 573. 20/2. [6/2.] Duisburg-Meiderich. Lab. d. Ges. f. Teerverwertung.) JOST.

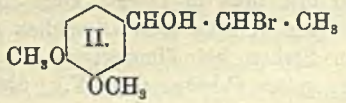
L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe. III. Eine neue Abbaumethode in der Chlorophyllchemie.* (II. KOZNIEWSKI, MARCHLEWSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 427; Biochem. Ztschr. **10**. 472; C. **1908**. II. 953.) Die nachstehend beschriebene Methode gestattet, von den Säureabbauprodd. des Chlorophylls, bezw. der Chlorophylle, den *Chlorophyllanen*, zu den Alkaliabbauprodd., den *Phyllotaoninen*, überzugehen. *Die prächtig grüne, komplexe Verb. des Chlorophyllans (Phyllogens) mit $Zn(OH)_2$ und CO_2* (vgl. HILDT, MARCHLEWSKI, ROBEL, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 261; Biochem. Ztschr. **10**. 131; C. **1908**. II. 952), vom Vf. jetzt *Zinkchlorophyll* genannt, wird leicht durch schwache SS. zers. zu olivgrünbraunem Chlorophyllan ohne CO_2-Abgabe; aber auch durch Alkalien wird sie zers. Die alkoh. Lsg. verliert mit KOH die rote Fluorescenz nahezu vollständig und gibt einen dunkelgrünen Nd. von kugeligen Aggregaten, der in W. vollständig mit prächtig grüner Farbe l. ist; auch die alkoh. Lsg. gibt mit W. eine vollständig klare Lsg., aus welcher Ä. nur spurenweise einen grünen Farbstoff auszieht. Zers. man das K-Salz unter Ä. vorsichtig mit Oxalsäure, so gibt der Farbstoff mit Ä. eine rot fluorescierende, grünblaue Lsg. Der Körper, eine stahlblaue, glänzende M., ist zll. in Ä., den Alkoholen und Chlf., swl. in h. Bzl. und CS_2 und verhält sich durchweg, auch spektroskopisch, wie *Alkachlorophyll*, nur enthält er statt Mg nicht unbeträchtliche Mengen Zn. Er liefert mit konz. HCl Phyllotaonin, bezw. Allophyllotaonin, resp. Phytorhodine; die Hauptmenge wird von 6%ig. HCl als blaugrünes Salz aufgenommen. Die Muttersubstanz des Phyllotaonins, vom Vf. *Zinkprophyllotaonin* genannt, gibt beim Erhitzen mit KOH auf hohe Temp. eine rote Substanz, welche schwächer basisch als Phylloporphyrin und wahrscheinlich mit dem *Alloporphyrin* identisch ist. Das *Alkachlorophyll* dürfte ein Magnesiumprophyllotaonin sein.

Diese Rkk. sind ein Beweis dafür, daß die Art der Verknüpfung des Metalles für die Natur der bei der Säurespaltung des Chlorophylls entstehenden Prodd. ausschlaggebend ist und weiter ein Beweis für die Lehre vom Mg-haltigen Chlorophyll. Wie im Zinkprophyllotaonin muß auch im Alkachlorophyll ein Metall stecken, da anderenfalls Phyllotaonin aus ihm nicht entstehen könnte. (Biochem. Ztschr. **16**. 3—8. 4/2. 254. 23/2. 1909. [23/12. 1908.] Med.-chem. Lab. d. Univ. Krakau.) BLOCH.

J. S. Meulenhoff, *Die neueren Untersuchungen über die wirksamen Bestandteile des Mutterkorns.* Bericht über die im Lauf der letzten Jahre auf genanntem Gebiet ausgeführten Unterss. (Pharmaceutisch Weekblad **46**. 76—84. 23/1. 99—104. 30/1. 129—35. 6/2. 154—62. 13/2. 183—92. 20/2. Zwolle.) HENLE.

C. Mannich, *Synthesen in der Reihe des Adrenalins.* Vorläufige Mitteilung. Vf. berichtet, durch die Publikationen von H. PAULY und K. NEUKAM (S. 371) und von K. BÖTTCHER (S. 767) veranlaßt, über einige Ergebnisse der von ihm in Gemeinschaft mit **Jacobsohn** in der gleichen Richtung angestellten Verss. Bei besserer experimenteller Durcharbeitung der von BARGER und JOWETT (Journ. Chem. Soc. London **87**. 967; C. **1905**. II. 685), bezw. von PAULY und NEUKAM angewandten Rk. ist es dem Vf. gelungen, den *Methylenäther*, F. 81°, Kp.$_{14}$ 189—192°, u. *Dimethyläther des Adrenalins*, F. 64—65°, Chlorhydrat, F. 178—179°, in reiner Form dar-

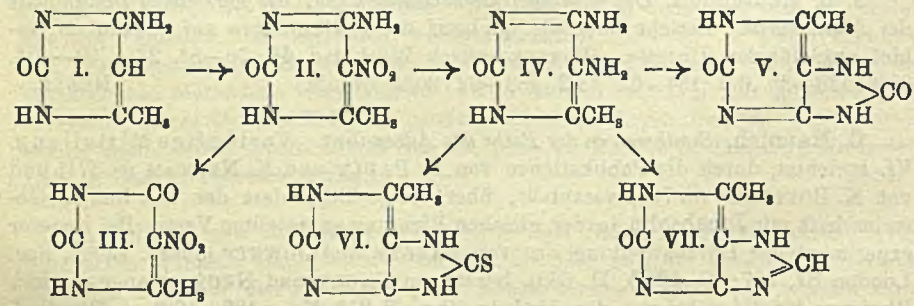




zustellen. Die Salze krystallisieren gut. Ferner hat Vf. das *β-Methyladrenalin* (I.) dargestellt, indem er Isoeugenol mit Methylsulfat und Alkali behandelte, an den resultierenden Methyläther 2 Atome Brom anlagerte, das Dibromid durch Auflösen in verd. Aceton in das *Bromhydrin* (II.), F. 78°, verwandelte u. dieses mit Methylamin umsetzte. Den so erhaltenen *Dimethyläther des β-Methyladrenalins*, F. 63°, überführte Vf. durch Kochen mit HJ in das β-Methyladrenalin; Jodhydrat, F. 160°. Diese Base gibt die Rkk. des Adrenalins, steigert aber nach KOBERT den Blutdruck nicht. (Apoth.-Ztg. **24**. 60—61. 23/1. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

Carl O. Johns, *Untersuchungen über Pyrimidine: Über die Bildung von Purinderivaten aus 4-Methylcytosin.* 41. Mitteilungen. (40. vergl. WHEELER, LIDDLE, S. 447.) GABRIEL u. COLMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 1240; C. **1901**. I. 1279) fanden, daß 4-Methyl-6-aminopyrimidin und 2-Chlor-4-methyl-6-aminopyrimidin beim Nitrieren nicht die zu erwartenden 5-Nitroderivate, sondern 6-Nitramine geben. Wird aber *4-Methylcytosin* (I.) bei Ggw. von H_2SO_4 nitriert, so entsteht *4-Methyl-5-nitrocytosin* (II.) in nahezu quantitativer Ausbeute. Daß kein 6-Nitramin, sondern ein 5-Nitropyrimidin vorliegt, geht daraus hervor, daß beim Erhitzen mit 30%iger H_2SO_4 das die NO_2-Gruppe in 5-Stellung enthaltende BEHRENDsche Nitromethyluracil (III) (LIEBIGS Ann. **240**. 3) entsteht. Die Reduktion des 4-Methyl-5-nitrocytosins bietet, wie die des 4-Nitrocytosins (vgl. JOHNSON, JOHNS, HEYL, Amer. Chem. Journ. **36**. 170; C. **1906**. II. 1066) große Schwierigkeiten. *2-Oxy-4-methyl-5,5-diaminopyrimidin* (IV.) konnte weder durch Reduktion mit $SnCl_2$, noch mit Schwefelammonium erhalten werden, sondern nur bei der Einw. von Aluminiumamalgam bei einer 45° nicht übersteigenden Temp. Bei höherer Temp. wird, wie bei Verwendung von Schwefelammonium, NH_3 abgespalten und 4-Methylcytosin zurückgebildet. Wie 4-Methyl-5,6-diaminopyrimidin (GABRIEL und COLMAN, l. c.) kondensiert sich auch 2-Oxy-4-methyl-5,6-diaminopyrimidin mit Harnstoff und Thioharnstoff unter B. von *Purinderivaten* (V. und VI.). Mit Ameisensäure gibt das Diaminopyrimidin ein Monoformylderivat, dessen Na-Salz beim Erhitzen W. verliert u. in *2-Oxy-6-methylpurin* (VII.) übergeht. Der Angabe E. FISCHERS (Unterss. in der Puringruppe, S. 74) entsprechend, daß die Einführung von O in Purin dessen Löslichkeit in W. herabsetzt, ist 2-Oxy-6-methylpurin in h. W. ll., während dasselbe Purin mit O oder S in 8-Stellung in h. W. fast unl. ist.

Vf. will versuchen, durch Erhitzen von 2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin mit Harnstoff 2,8-Dioxypurin, das einzige noch nicht dargestellte Dioxypurin, zu erhalten.



Experimentelles. *4-Methyl-5-nitrocytosin*, $C_5H_6O_3N_4$ (II.). B. 4 g 4-Methylcytosin löst man in 11 ccm konz. H_2SO_4, wobei Erwärmung eintritt. Die noch warme Lsg. versetzt man allmählich mit 11 ccm HNO_3 (D. 1,5), gießt nach 10 Min. langem Stehen bei Zimmertemp. in 100 ccm k. W. und neutralisiert mit NH_3. Kleine, spitze Prismen (aus W.), die bei 260° sich zu bräunen beginnen und bei

280° schwärzen, ohne zu schm. Zur Reduktion zum *2-Oxy-4-methyl-5,6-diaminopyrimidin*, $C_5H_8ON_4 \cdot 1^1/_2$ oder $1H_2O$ (IV.), läßt man auf eine Suspension von 2,2 g fein gepulvertem 4-Methyl-5-nitrocytosin in 100 ccm W. $^1/_2$ Stde. lang bei 45° nicht übersteigender Temp. 1 g Aluminiumamalgam lebhaft einwirken. Das Filtrat vom $Al(OH)_3$ dampft man unter vermindertem Druck auf ca. 15 ccm ein. Bringt man die dabei sich ausscheidenden Krystalle durch vorsichtiges Erwärmen mit W. wieder in Lsg., so krystallisieren beim Erkalten flache, gedrungene Prismen aus, die $1^1/_2H_2O$ enthalten. Beim Umkrystallisieren aus W. gehen diese flachen Krystalle in lange Prismen über, die nur $1H_2O$ enthalten. Bräunt sich bei ca. 250° und zers. sich langsam bei 280—285°, ohne zu schm.; ll. in h. W., wl. in k. W., unl. in A. Die getrockneten Krystalle sind sehr hygroskopisch. Die wss. Lsgg. werden durch $HgCl_2$ oder Pikrinsäure gefällt. Das Pikrat verkohlt oberhalb 240°, ohne zu schm. Verreibt man 1 g des wasserfreien Diaminopyrimidins mit 1 g Harnstoff erhitzt im Ölbade $^1/_2$ Stde. lang auf 170—180°, löst die entstandene Schmelze in etwas NH_3 enthaltendem W., entfärbt mit Tierkohle u. verdrängt aus dem Filtrate NH_3 durch Kochen, so scheidet sich in kleinen Krystallen *2,8-Dioxy-6-methylpurin*, $C_6H_6O_2N_4$ (V.), aus. Schm. bei 345° nicht, fast unl. in sd. W., ll. in Mineralsäuren u. Basen, unl. in A., Eg. In entsprechender Weise entsteht aus dem Diaminopyrimidin und Thiobarnstoff bei 180—190° *2-Oxy-6-methyl-8-thiopurin*, $C_6H_6ON_4S$ (VI.). Sehr kleine Krystalle (aus sehr verd. NH_3 durch Essigsäure gefällt), die bei 345° nicht schm., unl. in A., fast unl. in sd. W. u. sd. Eg., ll. in Alkalien u. Mineralsäuren. Das *Monoformylderivat des 2-Oxy-4-methyl-5,6-diaminopyrimidins*, $C_5H_7ON_4 \cdot CHO$, entsteht, wenn man eine Lsg. von 4 g des Diaminopyrimidins in 4 ccm Ameisensäure (D. 1,2) $^1/_2$ Stde. lang auf dem Wasserbad erwärmt, die überschüssige S. in offener Schale verdampft und die wss. Lsg. des Rückstandes mit NH_3 neutralisiert. Kleine Krystalle (aus W.), die sich bei ca. 325° schwärzen, aber bei 345° nicht schm., l. in W., ll. in Eg., wl. in sd. A. Löst man das Monoformylderivat in überschüssiger 10%ig. NaOH und fügt A. zur Lsg., so fällt das Na-Salz als weißes Pulver aus. Trocknet man dieses Salz und erhitzt es im Ölbad auf 200°, so wird unter starkem Schäumen Wasser abgespalten und es bleibt als poröse Masse *2-Oxy-6-methylpurin*, $C_6H_6ON_4$ (VII.), zurück. Krusten schlanker Prismen (aus W.), die sich bei ca. 280° bräunen, bei ca. 300° schwarz werden, aber bei 345° nicht schm., ll. in Eg. und Ammoniak, wl. in sd. A. Die wss. Lsg. wird durch $HgCl_2$, aber nicht durch $FeCl_3$, $CuSO_4$ oder H_2PtCl_6 gefällt. (Amer. Chem. Journ. **41.** 58—65. Jan. 1909. [Nov. 1908.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

L. Hugounenq und **A. Morel**, *Beitrag zur Kenntnis der Proteine durch die hydrolysierende Wirkung der Fluorwasserstoffsäure. Gewinnung bestimmter natürlicher Peptide.* (Vgl. S. 194.) Durch Abänderung der Konzentration der HF ist es möglich, einerseits freie Aminosäuren, andererseits Polypeptide zu erhalten. Läßt man z. B. HF von weniger als 20% so lange auf *Pepsin* einwirken, bis die Biuretrk. verschwunden ist, so erhält man bei der Abscheidung der Diamine gleichzeitig eine Reihe von Peptiden, die durch ihre Pikrate charakterisiert werden können. Isoliert wurde: 1. ein Dipikrat des *Diarginylarginins*, $(C_6H_{13}ON_4 \cdot C_6H_{13}ON_4 \cdot C_6H_{13}O_2N_4)(C_6H_3O_7N_3)_2 \cdot 2H_2O$, voluminöse Krystalle, F. 207° (korr.), — 2. ein Monopikrat des *Glutamyllysins*, $(C_6H_{13}O_2N_2 \cdot C_5H_8O_3N) \cdot C_6H_3O_7N_3 \cdot H_2O$, Prismen, F. 216°, — 3. ein Dipikrat des *Lysyllysins*, $(C_6H_{13}O_2N_2 \cdot C_6H_{13}ON_2)(C_6H_3O_7N_3)_2$, Tafeln, F. 238—242°. Ebenso ließen sich aus der *Gelatine* durch gemäßigte Hydrolyse mehrere krystallinische Pikrate gewinnen, u. a. ein Monopikrat des *Arginylarginins*, $(C_6H_{13}O_2N_4 \cdot C_6H_{13}ON_4) \cdot C_6H_3O_7N_3 \cdot 2H_2O$, Nadeln, F. 213°. — Um freie Aminosäuren aus den Proteinstoffen zu erhalten, ist es nötig, Fluorwasserstoffsäuren über 30% zu verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148.** 236—38. [25/1.*].) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Wilhelm Sigmund, *Über ein salicinspaltendes und ein arbutinspaltendes Enzym.* Ein salicinspaltendes Ferment wurde in einigen *Salix*- und *Populus*-Arten nachgewiesen (Salix caprea, alba und fragilis; Populus alba, pyramidalis und tremula). Die Spaltung des Salicins in Glucose u. Saligenin wurde sowohl durch Autolysenverss. als auch durch die mittels A. isolierte enzymhaltige Substanz sichergestellt. Mitwrkg. von Bakterien war ausgeschlossen; das isolierte Enzym war nicht Emulsin. Vf. schlägt für das salicinspaltende Enzym den Namen „*Salicase*" vor. — In ähnlicher Weise wurde in *Calluna vulgaris* und *Vaccinium Myrtillus* eine auf Arbutin wirksame Substanz nachgewiesen, welche Arbutin in Hydrochinon und Glucose spaltet. Für dieses Enzym wird die Bezeichnung „*Arbutase*" vorgeschlagen. (Monatshefte f. Chemie **30**. 77—87. 31/1. 1909. [3/12.* 1908.] Prag. Deutsche Techn. Hochschule.) HÖHN.

Karl Landsteiner und **Hugo Raubitschek**, *Über die Adsorption von Immunstoffen.* V. Mitteilung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **40**. 265; **41**. 108; **42**. 353. 562; C. **1905**. I. 1580; **1906**. I. 1175; **1907**. II. 1000; **1908**. I. 1191.) Nach früheren Verss. der Vff. muß man die Bindungsrkk. der Immunkörper als nahe verwandt mit der sogenannten Adsorption von Kolloiden ansehen (S. 246); um diese Rkk. näher kennen zu lernen, wurde eine Reihe von Unterss. angestellt. Durch diese ist es wahrscheinlich geworden, daß die Affinität von Immunstoffen, z. B. Toxinen, zu gewissen chemischen Bestandteilen der Zellen und die Einw. der Toxine auf die Zellen selbst in Zusammenhang stehen. Die *Agglutinine* besitzen nachweisbare Affinität zu manchen Eiweißkörpern; die Verbindungsfähigkeit ist am stärksten bei den wenig spezifischen Pflanzenagglutininen, geringer bei den Serumagglutininen u. schwach bei spezifischen Agglutininen der Immunsera. Käufliches Pepton (WITTE) kann eine starke Hemmung der Hämagglutination bewirken; die hemmenden Stoffe scheinen den Albumosen anzugehören. Unverdaute Gelatine gab eine deutliche, aber nicht starke Agglutininhemmung. Auch die Hämagglutination durch Protamine (Clupeinsulfat), Histonsulfat, kolloide SiO_2 wird durch WITTEs Pepton gehemmt. In Übereinstimmung mit BELONOWSKY (Biochem. Ztschr. **5**. 65) haben Vff. eine Herabsetzung der typischen Wrkg. des Arachnolysins durch Cholesterin (und Glykogen) beobachtet, außerdem ein gewisses Adsorptionsvermögen des Cholesterins beim Staphylolysin und beim Cobrahämolysin, so daß die Adsorptionswrkg. des Cholesterins auf Hämolysine eine ziemlich allgemeine Erscheinung zu sein scheint, dann noch eine Affinität für Lysine auch bei anderen Stoffen, in beträchtlichem Grade bei Protagon, Fettsäuren, Stärke, Eiweißkörpern. Relativ zu den fettähnlichen Stoffen scheint aber die Wrkg. der bisher geprüften Eiweißstoffe im allgemeinen geringer zu sein, als bei den pflanzlichen Hämagglutininen.

An dem Bindungsvermögen der Hirnsubstanz für das *Tetanustoxin* haben die Lipoide, im besonderen das Protagon, einen wesentlichen Anteil. Die tetanusgiftbindende Hirnsubstanz und das Tetanusantitoxin des Serums sind nicht identisch. Die Toxine im engeren Sinne und die Cytotoxine haben zu verschiedenen relativ einfachen chemischen Bestandteilen der Gewebe Affinitäten, und es ist kaum zu bezweifeln, daß diese Affinitäten und die Verbindungsfähigkeit der Toxine mit den Zellen selbst in kausaler Beziehung stehen. Speziell den Neurotoxinen und Hämolysinen scheint ziemlich allgemein eine Affinität zu Lipoiden eigen zu sein, so daß angenommen werden kann, daß die Toxinwrkgg. auf einer Zerstörung n. Eiweißlipoidverbb. beruhe und der Lipoidgehalt für die Toxinbildung öfters eine ähnliche Bedeutung haben könne, wie nach den Theorien von OVERTON u. MEYER für die

Wrkg. der Narkotika. (Biochem. Ztschr. **15**. 33—51. 10/12. [11/11.] 1908. Wien. Pathol. anat. Inst.) PROSKAUER.

J. Forssmann, *Das Bindungsvermögen der Stromata.* Durch eine Kritik von H. SACHS (LUBARSCH-OSTERTAGS Ergebnisse d. allgem. Pathol. **11**.) über die vom Vf. und BANG über die Hämolysinbildung veröffentlichte Arbeit (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 238; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **40**. 151; C. **1906**. I. 481; II. 138) veranlaßt, hat Vf. die Verss. über das amboceptorfixierende Vermögen der Stromata wieder aufgenommen, um eine Erklärung der Verschiedenheit der Ergebnisse von MUIR u. FERGUSSON mit den seinigen zu finden. Diese Verss. haben dargetan, daß Immunserum für Komplementfixierung nötig ist; ob aber die Wrkg. des Immunserums hier von Sensibilatoren im Sinne BORDETS oder von anderen Immunsubstanzen abhänge, darüber brachten die Verss. keine Entscheidung. Das Komplement wird auch in der ursprünglichen BORDETschen Kombination von Stromata, Blut und Sera ohne Mitwirkung des hämolytischen Amboceptors gebunden; die gegensätzlich geäußerten Ansichten sind also unzutreffend. Die Fixierung verschwindet nicht beim Kochen; ihre Stärke kann wechseln. — Vf. diskutiert schließlich einige Äußerungen von v. LIEBERMANN (Biochem. Ztschr. **11**. 405; C. **1908**. II. 619) in dessen Arbeit: „Können Antigene Amboceptoren binden?", die darin veröffentlichten Ansichten hält er durch seine Verss. für widerlegt. (Biochem. Ztschr. **15**. 19—32. 10/12. [4/11.] 1908. Lund [Schweden]. Pathol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Erich Aschenheim, *Über die natürlichen hämolytischen Zwischenkörper des menschlichen Blutes.* Die Unterss. erstreckten sich auf den Bestand des menschlichen Blutes an bestimmten hämolytischen Zwischenkörpern im Verlaufe des n. Organismus, also in fortschreitenden Alters- und Entwicklungsstufen, ferner auf die hämolytischen Zwischenkörper des Blutserums gesunder Individuen gegenüber den Erythrocyten verschiedener Tierspezies, u. endlich auf die Frage, ob in bestimmten Erkrankungen gesetzmäßige Veränderungen des Zwischenkörperstandes erfolgen. Das mittlere Lösungsvermögen des Menschenblutserums stieg für alle untersuchten Erythrocytenarten im Laufe des extrauterinen Lebens an, und zwar in der ersten Lebensperiode stärker, als in den späteren Perioden. In den Erythrocytenspezies, denen gegenüber das Lösungsvermögen der vom Menschen stammenden angeboren zu sein pflegt, gehören diejenigen von Pferd und Meerschweinchen, zu denjenigen, welchen gegenüber das Lösungsvermögen erst extrauterin erworben zu werden pflegt, die übrigen Erythrocyten der untersuchten Tierarten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **49**. 124—38. 4/2. München. Univ.-Kinderklin.) PROSKAUER.

Fred Vlès, *Über den Wert der Muskelstreifen im polarisierten Licht.* Die Aufhellung der kontraktilen Organe zwischen gekreuzten Nicols kann verschiedenen Ursprungs sein, sie kann von einer wirklichen Doppelbrechung oder von komplexen Depolarisationserscheinungen herrühren. Ferner hat Vf. gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 388; C. **1908**. II. 956), daß die durch Doppelbrechung hervorgerufenen Aufhellungen einzig auf die Muskelelemente reduziert werden müssen. Es fragte sich nun, ob diese Aufhellung der Muskelfasern wirklich eine gleichartige ist, oder ob sie nicht ein Gemisch von Doppelbrechung mit anderen optischen Erscheinungen darstellt. Die an gestreiften u. nichtgestreiften Muskeln ausgeführte Unters. hat ergeben, daß die Muskelfaser ein weit komplexeres optisches System ist, als man bisher angenommen hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 241—42. [25/1.*].) DÜSTERBEHN.

William D. Zoethout, *Der Einfluß von Natrium- und Calciumchlorid auf die durch Kalium erzeugte Kontraktion.* Durch seine Verss. am Musculus gastrocnemius des Frosches konnte Vf. den Nachweis erbringen, daß der *Gehalt an Na im Muskel* groß genug ist, um die durch geringe Kaliumsalzmengen erzeugte Reizung aufzuheben. Durch Entfernung dieser Na-Mengen durch Rohrzuckerlsg. wird die Reizbarkeit des Muskels durch Kaliumsalze erhöht. Ähnliche Beobachtungen konnten auch für Ca-Salze festgestellt werden. Na- und Ca-Salze begünstigen die Relaxation eines Muskels gegenüber der durch K-Salze hervorgerufenen Kontraktion. RINGERsche Lsg. und eine 0,7%ige NaCl-Lsg. vermindern sehr rasch die Erregbarkeit eines Muskels durch K-Salze. Aus diesem Grunde dürfen diese Lsgg. nicht als unwirksame Fll. angesehen werden, obgleich dieselben die Erregbarkeit eines Muskels gegenüber elektrischen Reizen lange Zeit erhalten. Durch vorliegende Angaben widerlegt Vf. die Befunde GUENTHERs (Amer. Journ. Physiol. **14**. 73—104; C. **1905**. II. 563). (Amer. Journ. Physiol. **23**. 374—88. 1/2. Univ. Illinois. Physiolog. Laboratorium.) BRAHM.

M. Letulle und **A. Moutier**, *Die blutdruckerniedrigende Wirkung der „Arsonvalisation" bei permanenter arterieller Hypertension.* Der Blutdruck wurde an denselben Personen mit verschiedenen Sphygmomanometern (BLOCH, POTAIN) vor u. nach der „Arsonvalisation" (Behandlung mit Strömen hoher Frequenz) gemessen. Die blutdruckerniedrigende Wrkg. der hochfrequentierten Ströme konnte bestätigt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 375—76. [8/2.*].) GUGGENHEIM.

J. S. Edkins und **M. Tweedy**, *Der natürliche, die chemische Magensekretion beeinflussende Vorgang.* (Vorläufige Mitteilung.) Im Verfolg früherer Unterss. (Proc. Royal Soc. London Serie B. **76**. 376; Journ. of Physiol. **34**. 133—44; C. **1905**. II. 778; **1906**. I. 1278) konnten Vf. nachweisen, daß im Fundus des Magens keinerlei Absorption stattfindet. Es ließen sich keinerlei Substanzen nachweisen, die während der Zirkulation die Magensekretion aufheben. Der Pylorus und das Duodenum sind als diejenigen Stellen zu bezeichnen, wo eine Absorption stattfindet, und wo das vom Vf. als *Gastrin* bezeichnete wirksame Prinzip in Freiheit gesetzt wird. (Proc. Royal Soc. London Serie B. **80**. 529. 31/12. [10/7.] 1908.) BRAHM.

E. L. Kennaway, *Die Wirkung von Muskelarbeit auf die Ausscheidung der endogenen Purine.* Ungewohnte Muskelarbeit bewirkt charakteristische Veränderungen in der Ausscheidung der endogenen *Harnsäure* u. der Purinbasen. Während der Arbeit ist die Harnsäureausscheidung vermindert, die der Purinbasen ist vermehrt, so daß die Gesamtmenge der ausgeschiedenen Purinkörper nicht stark verändert ist. Nach der Arbeit ist die Harnsäureexkretion bedeutend gesteigert. Bei wiederholter gleicher Betätigung derselben Muskeln wird der modifizierende Einfluß auf den Purinkörperstoffwechsel progressiv vermindert. Namentlich zeigte sich an Stelle der nach der Muskelarbeit auftretenden vermehrten Harnsäureausscheidung eine Verminderung derselben. Diese Abnahme der ausgeschiedenen Harnsäure kann nicht durch die Erschöpfung eines bestimmten normalerweise im Körper vorhandenen Harnsäurevorrates bedingt sein. Denn die Harnsäureexkretion kann wieder über die normale Grenze gesteigert werden, wenn andere Muskeln betätigt werden. Die Erscheinungen erklären sich daher eher durch eine infolge der Muskeltätigkeit angeregte Harnsäurebildung als durch eine vermehrte Ausschwemmung vorgebildeter Harnsäure. Andererseits ist die durch Salicylsäure verursachte erhöhte Harnsäureabgabe von einer bedeutenden Verminderung der Harnsäureausscheidung gefolgt. Hier scheint die Ausschwemmung präformierter Harnsäure angeregt zu werden. Bei gleichzeitiger Eingabe von Salicylsäure und

Muskelarbeit zeigt sich eine intensiv gesteigerte Harnsäureausscheidung, die einesteils durch die infolge der Muskeltätigkeit vermehrten Neubildung, anderenteils durch die infolge der Salicylsäureeingabe vergrößerte Ausschwemmung bedingt ist. Die während der Muskelarbeit bei verminderter Harnsäureausscheidung beobachtete vermehrte Exkretion der Purinbasen scheint durch eine herabgesetzte Oxydation der Purinkomponenten verursacht zu sein. Der Betrag der Purinbasen wächst direkt, die ausgeschiedene Harnsäuremenge umgekehrt proportional mit dem Harnvolumen. (Journ. of Physiol. **38**. 1—25. 30/12. 1908. Lister Inst. of Prev. Medicine.) GUGGENHEIM.

Louis Gaucher, *Über die Verdauung der Frauenmilch und der Eselinnenmilch im Magen.* Die *Verdauung der Frauenmilch und der Eselinnenmilch* wird an Hunden mit permanenten Duodenalfisteln studiert. Diese Milchsorten passieren den Magen ca. zweimal rascher als die Kuhmilch. Das Casein wird nicht im Magen peptonisiert. Die große Verdaulichkeit ist durch die geringe mechanische Arbeit bedingt, welche nötig ist, um das in kleinen Flocken koagulierte Casein der Frauenmilch oder den wenig konsistenten, leicht zu zerkleinernden Caseinkuchen der Eselinnenmilch durch den Magen zu befördern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 361—63. [8/2.*].) GUGGENHEIM.

C. Fleig, *Das Verhalten des Phenolphthaleins und des Dinatriumphenolphthaleinchinons im Organismus. Phenolphthalein* u. *Dinatriumphenolphthaleinchinon* (Bull. d. Sciences Pharmacol. **15**. 381—84; C. **1908**. II. 1114) zeigen in den Absorptions- und Transformationsverhältnissen im Organismus ein ähnliches Verhalten. Beide Verbb. können bei oraler Eingabe nur nach Verabreichung groser Dosen im Harn nachgewiesen werden, sonst geht der größte Teil (85%) in die Faeces. Bei intravenöser oder subcutaner Injektion wird ein größerer Teil an Sulfosäuren gepaart im Harn ausgeschieden. Das Dinatriumphenolphthaleinchinon wird in größerer Menge absorbiert u. rascher als Sulfoderivat entfernt als das Phenolphthalein. Es ist wahrscheinlich, daß die Löslichkeit der Phenolphthaleinpräparate im Blut und im Harn durch chemische Modifikation der Prodd. erklärt werden muß. Einesteils können sich lösliche Sulfoderivate bilden, andererseits existieren vielleicht lösliche Kombinationen mit Xanthin, Kreatin, Kreatinin etc. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 55—57. 16/1. Montpellier. Physiol. Lab. d. med. Fakultät.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Effront, *Über die ammoniakalische Gärung.* (Vgl. Moniteur scient. [4] **22**. II. 429; C. **1908**. II. 548.) Trägt man in die Brennereischlempen Blumenerde ein, so geraten erstere rasch unter Entw. von H und CO_2 in Gärung. Diese Gärung wird durch Lüftung u. Alkalicarbonat begünstigt; in ihrem Verlauf verschwinden die Aminosäuren unter B. von NH_3 und flüchtigen Fettsäuren. Diese ammoniakal. Gärung der Schlempen beruht auf der symbiotischen Wrkg. eines anaeroben und eines aeroben Enzyms. Das erstere dieser Enzyme ist eine Buttersäurebakterie (WINOGRADSKI, C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 353), die sich in einem lufthaltigen Medium normal entwickeln kann, wenn gleichzeitig aerobe Mikroben zugegen sind, in Reinkulturen aber gegen O außerordentlich empfindlich ist. Dieses Buttersäureenzym zers. in sterilisierter, luftfreier Schlempe die Aminosäuren unter B. von NH_3 und Fettsäuren und bildet in luftfreier Glucoselsg. Buttersäure, H und CO_2. Verss. mit einer Nährlsg. aus 2 g Glucose, 0,5 g Hefeasche, 0,2 g K_2CO_3 und 3 g Aminosäure (Asparagin etc.) pro 100 ccm ergaben, daß die ammoniakalische Gärung anfangs parallel mit der Glucosegärung verläuft, und daß das Maximum der

Ammoniakbildung mit dem Verschwinden des Zuckers zusammenfällt. Während aber die Aminosäuren, wie *Glykokoll*, *Asparagin* und *Glutaminsäure*, aminfreies Ammoniak liefern, bildet *Betain* nur Trimethylamin. Außerdem liefern Glykokoll und Betain vor allem Essigsäure, Asparagin dagegen Propionsäure, und Glutaminsäure in der Hauptsache Buttersäure.

Diese ammoniakalische Gärung läßt sich also auf zweierlei Weise erzeugen; in völlig luftfreiem Medium durch eine Reinkultur des Buttersäureenzyms, in lufthaltigem Medium durch Blumenerde. In letzterem Falle verläuft die Gärung gewöhnlich rascher und vollständiger. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 238—41. [25/1.*].) DÜSTERBEHN.

B. Němec, *Über die Natur des Bakterienprotoplasten.* Auf Grund eigener Verss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß in der Frage nach der Kernnatur irgend einer plasmatischen Substanz ihr Verhalten gegenüber der Pepsinsalzsäure allein gar keinen näheren und entscheidenden Aufschluß geben kann. (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **26a**. 809—12. 28/1. 1909. [19/12. 1908.] Prag. Pflanzenphysiol. Inst. d. böhmischen Univ.) BRAHM.

Karl Frégonneau, *Über die Wirkung von Bakterien auf Azofarbstoffe.* Bakterien aus der Typhus-Coligruppe in Peptonbouillon hatten das der Nährfl. zugesetzte Methylorange zerstört und die Fl. entfärbt oder gelb gefärbt. Ob es sich hierbei um eine Reduktion oder einen Abbau des Methylorange handelt, sollen weitere Unterss. erweisen. Die verschiedenen Arten brauchen verschieden lange, um den Farbstoff zu zerstören. Paratyphus A greift den Farbstoff nicht an, Typhus bringt das Methylorange soweit zum Verblassen, daß ein sehr deutliches Gelb entsteht u. Paratyphus B zerstört den Farbstoff völlig. Wird der Methylorangebouillon ein Tropfen Methylenblau zugesetzt, so beobachtet man beim Paratyphus B am Flüssigkeitsmeniskus eine grüne Zone, die bei anaerober Züchtung verschwindet. Der Vorgang bei der Zerstörung des Methylorange scheint, wie bei der Einw. von $SnCl_2$ in HCl-Lsg., ein Spaltungsprozeß zu sein. Man ist mittels der Methylorangebouillon imstande, die nahe stehenden Vertreter der Typhus-Coligruppe voneinander zu unterscheiden. (Zentralblatt f. Bakter.- u. Parasitenk. I. Abt. **49**. 276—80. 16/2. Freiburg i/B. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

S. A. Sewerin, *Zur Frage über die Zersetzung von salpetersauren Salzen durch Bakterien.* 2. Mitteilung. (Vergl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **3**. 504; C. **98**. I. 73.) Vf. teilt eine Reihe von Verss. mit, welche das *Denitrifikationsvermögen des Bac. pyocyaneus* u. einer neuen Bakterienart, des *Vibrio denitrificans* charakterisieren. KNO_3 wird von beiden Mikroben energisch sowohl unter anaeroben, wie aeroben Bedingungen zers. Die Nitritreduktion gewinnt unter anaeroben Bedingungen an Stärke. Unter diesen Bedingungen erzeugt der Pyocyaneus gelbes Pigment. Während sich bei diesem als Zwischenstufe der Reduktion von Nitrat Nitrit bildet, gelang es für den Vibrio denitrificans in keinem Stadium des Prozesses Nitrit nachzuweisen. — Neben den Denitrifikationsverss. in Nährfl. wurden auch solche in Böden angestellt. Kot u. Stroh vereint beeinflussen sowohl das Wachstum, als auch die Lebenstätigkeit der beiden Bacillen in Böden günstig, nur reagiert der Vibrio denitrificans viel schwächer auf die Düngung, als der Pyocyaneus. HNO_2 konnte bei der Denitrifikation bei beiden Bakterienarten in den Versuchsböden nicht konstatiert werden. — Die Bakterienflora des Bodens ist in ihrer Zus. von dem Wechselverhältnis zwischen der Natur des Bodens einerseits und der Natur der Bodenmikroben andererseits abhängig. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **22**. 348—70. 14/1. Moskau. Lab. d. bakter.-agrar. Stat. d. K. Russ. Akklimatisat.-Ges. f. Pflanzen u. Tiere.) PROSKAUER.

N. Simanowski, *Mikroorganismen der Krimschen Busà.* Die *Busà* ist ein erfrischendes Getränk, welches durch Vergären eines Gemenges von Hirse- u. Weizenmehl mit Honig oder Zucker unter Zusatz von Hefe gewonnen wird. Von den in dem Getränk enthaltenen *Mikroorganismen* werden 3 Hefen genauer beschrieben, außerdem noch eine säurebildende Bakterienart. Diese 4 Organismen sind zur Erzeugung des charakteristischen Geschmackes der Busà erforderlich. (Wchschr. f. Brauerei **26**. 58—59. 30/1. St. Petersburg. Botan. Inst. d. Univ.) MEISENHEIMER.

G. Bredemann, *Bemerkungen zu „Hans Pringsheim: Zur Regeneration des Stickstoffbindungsvermögens von Clostridien".* Vf. weist die von H. PRINGSHEIM (S. 454) erhobenen Angriffe und Prioritätsanrechte zurück und stellt ausführliche Beweise in seiner demnächst erscheinenden Arbeit in Aussicht. (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **26a**. 795—96. 28/1. 1909. [12/12. 1908.] Marburg.) BRAHM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Julius Grünwald, *Die Gefährlichkeit von Bleiverbindungen in Industrie und Haushalt.* Betrachtungen über die Anwendungsweise und Schädlichkeit von Bleiverbb. in der Industrie im allgemeinen und in der *Keramik* im speziellen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **12**. 33—36. Lafeschotte.) JOST.

J. F. Snell, *Chemie in bezug auf Nahrungsmittel.* Vortrag über die Best. des Nährwertes der Nahrungsmittel, über Verdauungsvorgänge, die hygienische Bedeutung der Konservierungsmittel und den Nachweis von Verfälschungen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 49—53. 30/1. 1909. [19/11.* 1908.] Montreal. Canadian Section.) FRANZ.

Hittcher, *Untersuchung der Milch der Kuhherde der Königlichen Domäne Kleinhof-Tapiau im Jahre 1906/07.* Die Verss. zeigen den Einfluß des Überganges von Stallfütterung zu Weidegang und umgekehrt, der Lactationsperiode und anderer Umstände (Melkzeiten, Witterung, Futter) auf die Milchmenge und die Zus. der Milch. Wegen aller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Milch-Ztg. **38**. 49—51. 30/1. 63—64. 6/2. Kleinhof-Tapiau. Vers.-Stat. u. Lehranstalt für Molkereiwesen.) RÜHLE.

A. Wolff, *Ursache und Wesen bitterer Milch.* Als Ursachen kommen in Betracht: 1. die Verfütterung bestimmter Pflanzenfuttermittel, 2. hoher Gehalt der Milch an MgO-Salzen kurz vor und nach dem Geburtsakt, 3. B. von Eisenlactat, wenn Milch in ungenügend verzinnten oder emaillierten eisernen Gefäßen aufbewahrt wird und 4. die Tätigkeit von Mikroorganismen. Es ist zurzeit noch nicht endgültig festgestellt, in welchem Maße bei der unter 1. genannten Ursache vielleicht bakteriologische Vorgänge mitwirken (vgl. WEIGMANN, Landw. Jahrbb. **37**. 261; C. **1908**. I. 1641).

Zusammen mit **Zeller** hat Vf. einige Futterpflanzen bakteriologisch untersucht und bei Gras, Weißklee und Schafgarbe das V. von Unmengen von der Coli-Aerogenesgruppe angehörenden Bakterien festgestellt, also jener Bakterienarten, die nicht selten als Erzeuger von Geschmacks- und Geruchsstoffen in Milch in Frage kommen.

Den eigentlichen Mikroben der bitteren Milch kommt wohl allen die Eigenschaft zu, die Eiweißstoffe der Milch anzugreifen und zur Erzeugung eines Bitterstoffes zu benutzen. Meist werden die Eiweißstoffe durch Abscheidung eines Enzyms gelöst und in Pepton und peptonartige Stoffe verwandelt, wodurch ein bitterer Ge-

schmack verursacht werden kann. Vf. bespricht die einzelnen Gruppen der hier in Frage kommenden Bakterien und beschreibt ein von ihm aus bitterer Milch isoliertes Stäbchen genauer. Chemisch ist der Bitterstoff der bitteren Milch noch sehr wenig untersucht; er wird mit der Art der Organismen verschieden sein. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 67—73. Februar. Kiel.) RÜHLE.

Orla Jensen, *Über den Einfluß des Futters auf Milch und Käse.* Mannigfache Verss. haben gezeigt, daß die Fähigkeit der Kühe, fette Milch zu geben, individuell und so gut wie gar nicht durch die Fütterung zu beeinflussen ist. Dagegen hängt die Zus. des Milchfettes in hohem Maße von dem Futter ab, und zwar nicht nur von dessen Fettstoffen, sondern auch von dessen anderen Bestandteilen. Fest steht, daß der Gehalt des Milchfettes an flüchtigen SS. am geringsten bei fleisch- u. allesfressenden Tieren, am größten bei Pflanzenfressern, insbesondere den Wiederkäuern ist. Durch eingehende Verss. zeigt Vf., daß die Menge der normalen Aschenbestandteile der Milch durch Zugabe verschiedener anorganischer Salze zum Futter nicht zu verändern ist, wohl aber konnte durch reichliche Fütterung mit organischen P-Verbb. (Zugaben von Sesamkuchen u. Weizenkleie) der Phosphorsäuregehalt und somit der Säuregrad der Milch etwas gehoben werden. Ferner konnte der Alkaligehalt u. der Säuregrad der Milch durch Fütterung mit alkali- u. phosphorsäurearmem Gras etwas gesenkt werden. Ein Einfluß auf den Kalkgehalt der Milch konnte indes nicht beobachtet werden. Für die Qualität des Käses sind die chemischen Einwirkungen des Futters auf die Milch von geringerer Bedeutung; hier sind die bakteriologischen Wrkgg. von größter Bedeutung (vgl. Original!). (Maelkeritidende **21**. 685—89; Milch-Ztg. **38**. 62—63. 6/2. Referent KAUFMANN.) RÜHLE.

R. H. Shaw und **C. H. Eckles**, *Eine chemische und physikalische Studie über die großen und kleinen Fettkügelchen in der Kuhmilch.* Zu den Unterss. dienten *Milchproben* von Kühen, die in bezug auf Rasse, Alter, Laktationsstadium, Milchergiebigkeit und Fettgehalt der Milch sehr verschieden waren. Eine vollständige Trennung der kleinen und großen Fettkügelchen läßt sich mit den bekannten Verff. zwar nicht durchführen, doch können 2 Rahmsorten gewonnen werden, in denen die mittlere Größe der Kügelchen sehr groß, bezw. sehr klein ist. Das aus diesen beiden Rahmproben gewonnene Fett zeigte in den physikalischen und chemischen Konstanten nur innerhalb der Analysenfehler liegende Unterschiede. Die Farbe der Butter und des Butterfettes aus kleinen oder großen Kügelchen war wenig oder nicht verschieden. Die kleinen und großen Fettkügelchen aus einer und derselben Milch besitzen daher eine identische chemische und physikalische Zus. (U. S. Departm. of Agricult. Bureau of animal ind. Bull. **111**. 16 Seiten. 9/2. Sep. v. Vff.) MACH.

Eyvind Bödtker, *Über die Hüllen der Fettkügelchen der Milch.* Bereits vor VOELTZ (vgl. WINKLER S. 393) hat DUMAS das Vorhandensein solcher Hüllen vermutet, u. BÉCHAMP sie unzweideutig nachgewiesen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 74. Februar. Kristiania. Chem. Lab. d. Univ.) RÜHLE.

F. O. Koch, *Owalanußöl.* Mit dem Namen *Owalanuß* wird der platte, braune, talergroße, elliptische Same von *Penthaclethra macrophylla* bezeichnet, einem sehr stattlichen, im ganzen tropischen Westafrika häufigen u. auch an einzelnen Stellen Ostafrikas gefundenen Leguminosenbaum mit ca. $^1/_2$ m langen Hülsen. Die sehr nahrhaften Samen liegen in einer dünnen, harten, leicht ablösbaren Schale von mittel- bis dunkelbrauner Farbe. Sie enthalten ca. 45% Fett (F. ca. 25°) u. 30,5% Eiweißstoffe und sind von zuerst etwas süßlichem, dann bitterem Geschmack.

Die Einwohner von Gabun (Westküste Afrikas) vermischen diese Samen mit

denen von *Irvingia Barteri* zur Herst. ihres ca. 72% Fett und 11% Eiweiß enthaltenden *Dikabrotes*. Die 8—20 g schweren Samen besitzen braune Oberfläche mit Netzadern u. auf dem Querschnitt ein weißes Fleisch mit grünbraunen Färbungen. Das extrahierte *Öl* ist von schwach gelblicher Farbe, bei Zimmertemp. flüssig mit geringen Ausscheidungen und klar l. in den bekannteren Solvenzien. Durch Raffination läßt sich ein zu Speisezwecken geeignetes feines Öl gewinnen. (Seifensieder-Ztg. **36**. 97. 27/1.) VOLLAND.

Cecil H. Cribb, *Einige Analysen von Rahmkäse*. Obwohl man unter Rahmkäse nur solchen Käse verstehen sollte, welcher aus nicht abgerahmter Milch möglichst unter Rahmzusatz hergestellt wurde und daher einen hohen Fettgehalt besitzen sollte, fand Vf. bei Unters. verschiedener „Rahmkäse" des Handels auch solche, welche nur einen ganz geringen Fettgehalt, 0,67—1,61%, besaßen, welche also offenbar aus stark abgerahmter Milch ohne jeden weiteren Rahmzusatz hergestellt waren. (The Analyst **34**. 45—48. Febr. 1909. [2/12.* 1908].) DITTRICH.

H. Lührig und **O. Bürger**, *Zur Kenntnis des Pflaumenmuses*. Pflaumenmus wird durch Einkochen reifer, entkernter Pflaumen hergestellt; Zusätze von Zucker sind nicht üblich u. von Stärkesirup als unzulässig zu bezeichnen. Zusätze anderer Fruchtarten, wie von Birnen, sind als solche kenntlich zu machen. Sichere Anhaltspunkte für die Reinheitsbeurteilung solcher Prodd. ließen sich durch chemische Unters. dreier selbst hergestellter Muse nicht gewinnen; von diesen 3 Musen war das eine nur aus Pflaumen, das andere aus Pflaumen mit 20% geschälten Birnen, und das dritte aus Pflaumen mit 20% Zuckerrüben hergestellt worden. Der Rohrzuckergehalt der Zuckerrüben kann nicht zur Erkennung eines Zusatzes solcher dienen, da der Rohrzucker bei der Darst. des Muses invertiert wird. Dagegen gibt die Prüfung des mit W. ausgewaschenen und mit A. behandelten unl. Anteils des Muses u. Mk. ein zuverlässigeres Bild über die Reinheit eines Pflaumenmuses; besonders werden ungeschälte fremde Früchte sicher zu erkennen sein (Vergleichspräparate). (Vgl. WOY, Ztschr. f. öffentl. Ch. **8**. 270; C. **1902**. II. 773 u. KÖPCKE, Pharm. Zentralhalle **49**. 376; C. **1908**. II. 91.) (Pharm. Zentralhalle **50**. 105—7. 11/2. 1909. [Dezember 1908.] Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Em. Perrot, *Die ätherischen Öle und der internationale Kongreß zur Verhütung von Verfälschungen der Nahrungsmittel*. Vf. berichtet kurz über das Programm u. die Tätigkeit des unter der Ägide der Société universelle de la Croix Blanche de Genève im Sept. 1908 in Genf abgehaltenen Kongresses. Auf dem Gebiete der äth. Öle wurden folgende Definitionen festgelegt. — *Äth. Öle* sind ausschließlich Prodd. einer Extraktion der in den Pflanzen sich vorfindenden aromatischen, bezw. riechenden Bestandteile; sie erhalten den Namen ihrer Stammpflanze. — *Äth. Öl aus gelbem Sandelholz*. Das Öl wird aus dem gelben Sandelholz (Santalum album L.) durch Dest. mit Wasserdampf gewonnen. Farbloses oder hellgelbes, etwas dickliches Öl, l. bei 20° in 5 Tln. 70%ig. A., $D.^{15}$ 0,975—0,985, α = —10 bis —20° (l = 100 mm). Das Öl darf nicht weniger als 90% Santalol, $C_{15}H_{24}O$, enthalten; VZ. nicht über 25. — *Äth. Anisöl*. Wird aus den Früchten von Pimpinella anisum durch Dest. mit Wasserdampf gewonnen. Die Prüfung hat sich auf die Best. der D., des Drehungsvermögens u. des E. zu erstrecken; $D.^{15}$ 0,980—0,990, α = ca. —1° 50′, nicht rechtsdrehend, E. +15 bis +19°, im Mittel +17°. Das Sternanisöl, welches sich vom Anisöl nur durch seinen Geruch und Geschmack unterscheidet, darf nicht an dessen Stelle abgegeben werden. — Die unter der Bezeichnung „*Fruchtessenz*" in den Handel kommenden Prodd. dürfen nichts anderes sein, als diejenigen Stoffe, welche aus der Pflanze, deren Namen sie tragen, gewonnen werden, und zwar in

reiner Form oder in alkoh. Lsg. Wenn es sich um aus verschiedenen Pflanzen gewonnene Gemische handelt, so muß die Fruchtessenz als „zusammengesetzt" bezeichnet werden und den Namen ihres Hauptbestandteiles führen. Wenn für die Herst. auch nur teilweise künstliche chemische Prodd. Verwendung finden, so muß die betreffende Ware als „künstliche Fruchtessenz" kenntlich gemacht werden. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND Fils [2] **8**. 3—18. Okt. 1908. Grasse.) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Leonard S. Dudgeon, *Über die Anwesenheit von Hämagglutininen, Hämopsoninen und Hämolysinen im Blute bei infektiösen und nichtinfektiösen Erkrankungen beim Menschen.* (Vorläufige Mitteilung.) Im Verlauf einer großen Reihe von Verss. über den Einfluß von normalem und immunem Serum auf normale und immune Blutzellen konnte Vf. feststellen, daß eine autohämolytische Wrkg. nicht vorhanden war, dagegen eine hämolysierende Eigenschaft desselben Serums gegen normale rote Blutkörperchen. Der Ausdruck immun soll nur den Unterschied beispielsweise zwischen einem gesunden u. einem durch irgendeine Krankheit veränderten Serum bedeuten. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Proc. Royal Soc. London Serie B. **80**. 531—44. 31/12. [31/7.] 1908. St. Thomas Hospital. Pathol. Lab.) BRAHM.

W. Ohmke, *Über die Lichtempfindlichkeit weißer Tiere nach Buchweizengenuß. (Fagopyrismus).* Bei weißen und weißgefleckten Tieren treten nach Buchweizenfütterung unter der Wrkg. der Sonnenstrahlen Hautaffektionen auf, die unter dem Namen *Fagopyrismus* beschrieben sind. Vf. studiert diese Erscheinungen an Mäusen, Kaninchen u. Meerschweinchen. An weißen Tieren traten nach Verfütterung von Buchweizen sowohl im direkten als diffusen Sonnenlicht fagopyritsche Affektionen auf, die nach kürzerer oder längerer Zeit den Tod herbeiführten. Sowohl die Schale als auch der Kern zeigt sich in der angeführten Weise wirksam. Wurden die Tiere im Dunkeln gehalten, so konnte der Buchweizen ohne Schaden verfüttert werden. Desgleichen zeigte sich keine Wrkg. bei grauen Mäusen. Durch A. extrahierter Buchweizen ist bei belichteten u. nicht belichteten Tieren wirkungslos. Der Rückstand des fluorescierenden alkoh. Extraktes vermag, an weißen Mäusen per os appliziert, Lähmungserscheinungen und den Tod der Tiere herbeizuführen. (Zentralblatt f. Physiol. **22**. 685—86. 23/1. 1909. [18/12. 1908.] Berlin. Tierphysiol. Inst. der landwirtschaftl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

W. G. Ruppel, *Über Tuberkulin und andere Präparate zur Erkennung und Bekämpfung der Tuberkulose.* Das Alttuberkulin ist eine sirupöse Fl. von D. 1,17 bis 1,18. Es gibt mit allen Alkaloid- und Eiweißfällungsmitteln Ndd. KÜHNE fand darin alle Albumose, die in dem Pepton WITTE, dem Nährboden, enthalten sind. Nur mit Essigsäure erhielt er einen Nd., den er Acroalbumose nannte, der, wie Vf. nachweisen konnte, P-haltig war. Vf. gelang es, ferner aus dem Tuberkulin ein hochwirksames Nucleoprotein zu gewinnen, daß er in eine Nucleinsäure und ein Protein spalten konnte. Die spezifisch wirkende S. ergab bei der Spaltung das *Tuberkulotymin* und Alloxurbasen. Bei weiterem Abbau lieferte ersteres Prod. das in rhombischen Blättchen krystallisierende *Tuberkulosin.* KOCH versuchte, durch Waschen mit 60%ig. A. die wirksame Substanz zu gewinnen. Aus der alkal. Lsg. schied er durch NaCl und HCl eine feste Substanz, die in alkoh. Lsg. das Tuberculinum depuratum darstellt, das hauptsächlich als Diagnostikum Verwendung findet. Des weiteren werden die verschiedenen Rkk. zur Erkennung der Tuber-

kulose und die dazu benutzten Präparate besprochen, ferner die *Darst. von Tuberkulin TO und TR.* Auch über Immunisierung der Rinder, Arbeiten zur passiven Immunisierung und die Darst. eines wirksamen Serums finden sich bemerkenswerte Angaben. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **19.** 58—88; Pharm. Post **42.** 137—38. 12/2. [4/2.] Höchst a. M. Vortrag in der Deutschen Pharm. Ges.) BRAHM.

Paul Salmon, *Das Antimon in der Syphilis.* Durch Vorbehandlung mit *Äthylstibin* und *Äthylstibiniumjodid* gelang es, Affen vor Syphilisinfektion zu schützen. Mit *Brechweinstein* wurden inkonstante Resultate erhalten. Bei kurativer Anwendung des Brechweinstein im Menschen konnten primäre, sekundäre und tertiäre Läsionen günstig beeinflußt, ja geheilt werden. Bisweilen treten aber sehr rapide Rückfälle der Spirillosis auf, was mit der von EHRLICH beobachteten großen Widerstandsfähigkeit der Spirillen gegen Brechweinstein übereinstimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148.** 377—78. [8/2.*].) GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

F. Zernik, *Irrigaltabletten.* Nach den Ergebnissen der vom Vf. ausgeführten Unters. bestehen die Irrigaltabletten der Chemischen Fabrik H. BARKOWSKI, Berlin O, auch „*Holzessig in fester Form*" genannt, im wesentlichen aus einem parfümierten Gemisch von teilweise entwässertem Natriumacetat mit geringen Mengen Holzteer und Kreosot, welch letzteres anscheinend mittels Magnesia in bekannter Weise in feste Form gebracht wurde. Es muß fraglich erscheinen, ob die alkalisch reagierende Lsg. von 1—2 Tabletten in 1 l W. geeignet ist, den Holzessig vollwertig zu ersetzen. (Apoth.-Ztg. **24.** 61. 23/1. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Ostauxin und Parabismut.* Nach den Angaben der Chemischen Fabrik GEDEON RICHTER in Budapest ist Ostauxin das Ca-Salz, Parabismut das Bi-Salz der Paranucleinsäure. Für Ostauxin wird ein Gehalt von 17% Ca, 9% N und 2,5% P, für Parabismut ein Wismutgehalt von 50% angegeben. Die Unters. des Ostauxins ergab 12,35% Gewichtsverlust bei 100°, 5,88% Ca, 9,75% N und 1,75% P, diejenige des Parabismuts 5,20% Gewichtsverlust bei 100°, 51,20% Asche, darin 49,30% Bi_2O_3, entsprechend 44,20% Bi, ferner 5,76% N und 0,67% P. Auch in anderen Punkten zeigten sich zum Teil recht erhebliche Abweichungen von den Angaben des Fabrikanten. (Apoth.-Ztg. **24.** 88. 3/2. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Mergandol.* Mergandol, ein von dem Chem. Lab. ALFRED KOCH, Berlin W, dargestelltes Antisyphiliticum, ist angeblich die Lsg. eines Quecksilbernatriumglycerats in Glycerin; 1 ccm der Lsg. soll 0,0035 g Hg enthalten. Die vom Vf. ausgeführte Unters. hat ergeben, daß das Mergandol nicht die Lsg. eines Quecksilbernatriumglycerats in Glycerin, sondern lediglich eine Lsg. von 0,5 Gewichtsteilen $HgCl_2$ und 0,1 Gewichtsteil NaCl in 100 Gewichtsteilen wasserhaltigen Glycerins ist, und daß jeder ccm Mergandol nicht 0,0035, sondern über 0,0044 g Hg, 1 g Mercandol aber 0,0036 g Hg enthält. (Apoth.-Ztg. **24.** 98—99. 6/2. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Gecker, *Liquor aluminii acetici.* Vf. rät davon ab, zum Haltbarmachen des Liqu. alum. acet. einen Zusatz von Acid. boric. anzuwenden, da sich in solchen Liqu., der sich allerdings leicht wasserklar filtrieren läßt, bald ein weißer, krystallinischer Nd. bildet, der sogar das spez. Gewicht beeinflußt. Verdünnungen bleiben

andererseits, mit einem solchen Zusatz bereitet, wochenlang klar, während solche ohne Zusatz schon nach Stunden oder wenigen Tagen gelatinieren. (Pharmaz. Ztg. **54**. 86. 30/1.) BUSCH.

A. Rathje, *Vorläufige Untersuchungen über die Zusammensetzung der Amapamilch.* Die Amapamilch, die Pflanzenmilch einer in Brasilien einheimischen Apocynee, wahrscheinlich einer Hancorniaart, ist ein von den südamerikanischen Indianern des Amazonengebietes hochgeschätztes Heilmittel gegen Schwindsucht. Diese sauer reagierende und stark sauer schmeckende Fl., D. 1,0304, erwies sich als frei von Alkaloiden und Glucosiden, sie enthielt dagegen Pflanzensäuren, Schleimsubstanzen, Zuckerarten, Gewebereste und W., ferner freie oder an Alkohole gebundene Fettsäuren, nämlich Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure und solche vom F. 53—54°, 63—64°, 69—70° und 78—79°, sowie Phytosterin und KW-stoffe, bezw. KW-stoffabkömmlinge vom F. 120—121°, 196—197°, 200—201° und 205—206°. (Arch. der Pharm. **247**. 49—53. 16/1. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Julius Feldhaus, *Zur Beurteilung von Fluidextrakten.* Vf. bringt folgende Angaben über die D. und den Extraktgehalt: die D. wurde bei 15° bestimmt, sie allein kann keinen Anhalt zur Beurteilung eines Fluidextraktes oder einer Tinktur geben. Der Extraktgehalt wurde ermittelt, indem 20 g Extrakt auf dem Wasserbade eingedampft und dann bis zur Gewichtskonstanz im Dampftrockenschrank getrocknet wurden. Bei glycerinhaltigen Präparaten ist der Extrakt nie ganz trocken, sondern mehr oder minder dickflüssig. Aus einer Zusammenstellung einer Reihe von Untersuchungsresultaten ergibt sich, daß D. und Extraktgehalt bei den von denselben oder von verschiedenen Fabriken angebotenen Präparaten erhebliche Unterschiede zeigen. — Bei 2 Sorten *Tinctura Valerianae* konnte mit Hilfe der Methode von AMTHOR Zuckercouleur nachgewiesen werden, diese gefälschten Tinkturen riefen übrigens, zum Unterschiede von echter, auf Filtrierpapier deutlich gelbe Flecken hervor. (Pharmaz. Ztg. **54**. 57—58. 20/1.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

A. Muntz und **H. Gaudechon**, *Über die Diffusion von Salzdüngungen im Boden.* Gemeinhin wird angenommen, daß sich Salzdüngungen (Natriumnitrat, Ammoniumsulfat, Chlorkalium, Kaliumsulfat) rasch im Boden ausbreiten infolge ihrer Löslichkeit in der Bodenfeuchtigkeit, und tatsächlich ist auch in Trockenperioden von letzterer genug vorhanden, um pro Hektar 200—300 kg Düngesalz zu lösen. Die Annahme erscheint unsicher, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Bodenfeuchtigkeit dünne Schichten um die Krume bildet, zwischen deren kleinsten Teilchen Luft zirkuliert, und daß ferner die Düngung nicht in Gestalt feinsten Pulvers, sondern grober Krystalle gegeben wird. Wurden in lufttrocknen Boden (7—8% Feuchtigkeitsgehalt) Krystalle von Natriumnitrat oder Chlorkalium gebracht, so entstanden über denselben nach 1—2 Tagen feuchte Flecken, und die Unters. zeigte, daß über diese Flecken hinaus keinerlei Salz gewandert war, wohl aber hatte sich die Feuchtigkeit in ihnen konzentriert. Eine hergerichtete Probe mit 3,2% Feuchtigkeit enthielt in den Flecken nach 8 Tagen 7,3, im trockenen Zwischenboden 2,6% Feuchtigkeit. Das Salz wandert also gar nicht, wohl aber das W. Damit erklärt sich, warum Salzdüngungen zur Saatzeit das Keimen hemmen: in den feuchten Flecken wirkt die konzentrierte Lsg. keimtötend, im trocknen Zwischenboden fehlt die notwendige Feuchtigkeit. Eine kleine Versuchsparzelle wurde in Abständen mit je

2 g schweren Krystallen von Natriumnitrat und Chlorkalium versehen, eine Kontrollparzelle blieb frei von solchen, in jener ging von 36 Saatkörnern innerhalb von 3 Wochen nicht ein einziges auf, in dieser keimten 34. Selbst in durchfeuchtetem Boden, in dem sich die Lage der Düngekrystalle nicht durch die dunkle Färbung zeigte, waren weder Natriumnitrat, noch Chlorkalium innerhalb 6 Tagen in 25 mm horizontalem Abstand vom Krystall nachweisbar, ebensowenig waren sie in die Tiefe gewandert. Erst nach einem Monat ließen sich die Salze 20 mm von ihrer ursprünglichen Lage entfernt nachweisen, fehlten aber in 40 mm Abstand noch völlig, so daß also in stark feuchtem Boden eine zwar deutliche, jedoch sehr langsame Diffusion stattfindet. Durch weitere Verss. wurde festgestellt, daß Regen die Salze in die Tiefe führt, aber nur bei langer Dauer eine fächerartige Verbreitung derselben bewirkt. Der Boden stellt sich nach alledem als so diskontinuierliche M. dar, daß sich auch ll. Materialien nur äußerst langsam verbreiten, u. durch Ackern für gleichmäßige Beschaffenheit gesorgt werden muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 253—58. [1/2.*]) ETZOLD.

Rudolf Miklauz, *Beiträge zur Kenntnis der Humussubstanzen.* Vf. hat das Verhalten von *Torf* und *Dopplerit* beim Behandeln mit verd. SS. und Alkalien, sowie das der dabei erhaltenen Humussubstanzen studiert. Die Hauptergebnisse seiner Verss. mit Torf sind folgende: 1. Verd. sd. Mineralsäuren greifen Torfe je nach Alter und Zers. verschieden stark an; je weiter die Humifizierung vorgeschritten ist, desto geringere Mengen werden durch SS. gelöst. Die gleichzeitige Entstehung von humusähnlichen, in A. l. Verbb., die mit den Phlobaphenen vergleichbar sind, hängt von den Pflanzenkonstituenten des Torfes und von dem Zersetzungszustand ab. — 2. Die aus Torf dargestellten sogenannten Humussäuren ändern beim anhaltenden Kochen mit SS. ihre Zus.; ihr C-Gehalt steigt bedeutend, ihr H-Gehalt sinkt. — 3. Löst man eine in A. unl. Humussubstanz in wenn auch noch so verd. Alkalien, so bilden sich stets in A. l. Humuskörper mit höherem C- und H-Gehalt. Die Menge dieser in A. l. Körper hängt ab von der Natur der Humussubstanz, der Zeit der Einw. und der Konzentration der alkal. Lsg. Trocknet man die Substanz vor der Behandlung mit A., so steigt die Löslichkeit. — 4. Extrahiert man einen mit S. und A. ausgekochten Torf wiederholt mit verd. Alkalien, so erhält man aus den Lsgg. mit SS. ausfällbare Substanzen, deren in A. l. und unl. Anteile einen steigenden C- und H-Gehalt aufweisen. — 5. Nicht mit S. ausgekochter Torf liefert dagegen Humussubstanzen, die sich im C- und H-Gehalt kaum unterscheiden. — 6. Pyridin löst aus mit Ä. und A. behandelten Torfen Humussubstanzen, die höheren C- und H-Gehalt besitzen als die mit Alkalien ausziehbaren. — 7. Durch Lösen einer Humussubstanz in Alkalien und nachfolgendem Ausfällen wird ein Teil in A. l., auch wird die Hauptmenge des in A. unl. Teiles in Pyridin l. — 8. Alle in A. l. Humussubstanzen sind auch in Pyridin l. — 9. Die qualitative Prüfung auf *Pentosane* fällt stets, auch bei den in A. und Pyridin l. Substanzen, positiv aus. — 10. Die Gewinnung chemisch reiner Substanzen mittels verd. Alkalien ist unmöglich, daher sind chemische Formeln, die nach den Elementaranalysen aufgestellt werden, wertlos.

Die mit Dopplerit ausgeführten Unterss. lassen erkennen, daß dieses Mineral sich vom Torf, abgesehen von seinem geringeren Gehalt an Asche, N und in A. l. Stoffen, durch seine viel stärkere Acidität und seine Unlöslichkeit in Pyridin unterscheidet, während die aus beiden Stoffen mittels Alkalien gewonnenen sogenannten Humussäuren keine bemerkenswerten Verschiedenheiten aufweisen.

Die B. des Dopplerits läßt sich nach Vf. so erklären, daß die Humussubstanzen, besonders die nicht an Basen gebundenen, zll. in weichem W. (Regenwasser) sind, aus welchen Lsgg. sie beim Hinzutreten von Ca-, bezw. Fe-haltigen Wässern, sei

es durch Koagulation oder B. von Additionsprodukten, niedergeschlagen und an geeigneten Stellen abgelagert werden. (Ztschr. f. Moorkult. u. Torfverwert. **1908**. 285—327. 2/2. Sep. v. Vf.) MACH.

Leopold Wilk, *Beiträge zur Bewertung der Torfstreu auf Grund ihrer Wasserkapazität.* Nach den Unterss. des Vfs. ermöglichen die bisher vorgeschlagenen Verff. zur *Bestimmung des Aufsaugungsvermögens von Torfstreu* keine vollkommen zutreffende Bewertung der Torfstreu für praktische Zwecke. Auch zeigt Vf., daß das Zerzupfen der Probe, die Größe der Einwage, die Temp. des W., der Zusatz von NH_3 zum Zweck der besseren Benetzung und der Wassergehalt der zu untersuchenden Probe die für das Aufsaugungsvermögen gefundenen Werte mehr oder weniger stark beeinflussen. Näheres siehe Original. (Ztschr. f. Moorkult. u. Torfverwert. **1908**. 328—49. 2/2. Sep. v. Vf.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Gaubert, *Über den Habitus natürlicher Krystalle.* Vf. hat früher gezeigt, daß von allen den Krystallhabitus bestimmenden Faktoren die Krystallisationsgeschwindigkeit und die Beimengung fremder Substanzen am wichtigsten sind. Wenn die wenigen bei rascher Krystallisation entstehenden Flächen als fundamentale zu betrachten sind, so fällt auf, daß natürliche Krystalle oft mit wechselndem Habitus auftreten u. man darf schließen, daß dies durch Beimengungen bewirkt wird. Dafür sprechen auch folgende Beobachtungen: Gips wird durch hinreichenden Zusatz von Methylenblau genau so langspießig wie viele natürliche Vorkommnisse. Pyrit und Bleinitrat zeigen beide das Oktaeder und gelegentlich den Würfel. Bleinitrat bildet aus reiner Mutterlauge das Oktaeder, auf Methylenblauzusatz erscheint der Würfel. Analog dürfte sich der Pyrit verhalten, und zwar deutet manches darauf hin, daß bei ihm Markasitbeimengungen gestaltändernd wirken könnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 1483—85. [28/12.* 1908.].) ETZOLD.

Edward S. Simpson, *Tantal und Niobium in Australien.* Es werden Auftreten, Eigenschaften u. Zus. der in Australien vorkommenden Ta- u. Nb-haltigen Mineralien beschrieben. Die Analyse eines Musters *Manganotantalit*, eines hauptsächlich in Wodgina auftretenden Minerals, ergab die Ggw. von 69% Ta_2O_5, 15% Nb_2O_5 und 14% MnO; daneben wurden geringe Mengen von Ti, Sn, Fe und Mg nachgewiesen. In einem Muster *Manganocolumbit*, das gleichfalls aus Wodgina stammte, wurden 23% Ta-Oxyd u. 55% Nb-Oxyd gefunden. *Mikrolit*, ein Mineral, welches in Verb. mit Manganotantalit in Wodgina in einem Erz auftritt, enthielt 77,2% Ta_2O_5 + Nb_2O_5, 13,5% CaO, 3,6% FeO, 0,4% MgO, 0,6% MnO, 0,2% K_2O, 1,7% Na_2O und 1,3% H_2O; es ist im wesentlichen Ca-Pyrotantalat, $Ca_2Ta_2O_7$. — *Stibiotantalit*, ein in Greenbushes aufgefundenes Mineral, enthielt ca. 52% Ta_2O_5, 6% Nb_2O_5, 40% Sb_2O_3 u. 0,8% Bi_2O_3; seine Zus. entspricht der Formel $Sb(Ta, Nb)O_4$ oder $(SbO)_2(Ta, Nb)_2O_6$. (Chem. News **99**. 49—52. 29/1. 77—80. 12/2.) HENLE.

H. E. Boeke, *Rinneit, ein neu aufgefundenes, eisenchlorürhaltiges Salzmineral* (vgl. S. 313). Vf. schlägt vor, das eigentümliche, eisenführende Salz, welches jetzt auf den Nordhäuser Kaliwerken abgebaut wird, *Rinneit* zu nennen. Dasselbe tritt in Hartsalz auf, das im Ganzen eisenchlorürhaltig ist u. bildet der Schichtung jenes Salzes parallel gelagerte Linsen von durchschnittlich 80 zu 25 cm Größe, die nur oben durch eine 5 cm dicke Schicht von weißem Sylvin begrenzt werden. Nach diesem Auftreten muß der Rinneit gleichzeitig mit dem Hartsalz entstanden sein. Er ist

auf frischem Anhieb fast wasserklar, läuft aber rasch gelb an und hat sich vollkommen rein ausgeschieden, indem ihn nur hier und da kleine, rote Adern (Eisenglimmer?) durchziehen und randlich Sylvinkrystalle durchspicken. Nach dem unten stehenden Analysenmittel ist das Atomverhältnis Fe : K : Na : Cl (+ B_2) = 1,02 : 3,02 : 1,00 : 6,00, es liegt also das noch unbekannte Tripelchlorid, $FeCl_2 \cdot 3KCl \cdot NaCl$ und damit das Beispiel eines bis jetzt nicht als Tripelsalz vertretenen Salztypus vor. Das Salz oxydiert allmählich an der Luft (Braunfärbung), schmilzt leicht, läßt sich in W. nicht umkrystallisieren und schmeckt herb nach Tinte. D. 2,34. 3 Spaltbarkeiten unter Winkeln von 60°, starker, häufig seidenartiger Glanz, rosae, violette oder gelbliche Farbe, sehr schwache, positive Doppelbrechung, Härte fast 3, wahrscheinlich hexagonale Symmetrie (vgl. S. 313).

Fe	K	Na	Cl	Br
13,94	28,90	5,61	51,87	0,04.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 72—75. 1/2. Königsberg.) ETZOLD.

F. Cornu, *Rezente Bildung von Smithsonit und Hydrozinkit in den Gruben von Raibl und Bleiberg.* Aus den beiden Vorkommnissen geht erneut hervor, daß besonders in an Kalksteine oder Dolomite gebundenen Lagerstätten die genannten Mineralien sich unter normalen Temperatur- u. Druckverhältnissen bilden. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 509—10. 21/1. Leoben.) ETZOLD.

W. M. Bradley, *Analyse und chemische Zusammensetzung des Warwickits.* Seit SHEPARD 1838 den Warwickit entdeckt, HUNT 1846 dessen unreines Verwitterungsprod. als Enceladit beschrieben u. endlich SMITH 1853 auf den hohen B_2O_3-Gehalt aufmerksam geworden war, gab man dem Mineral die Formel $6MgO \cdot FeO \cdot 2TiO_2 \cdot 3B_2O_3$. Vf. konnte Material von Amity, N.-Y., untersuchen, das dort als charakteristischer Bestandteil des Granitkontaktbereiches in einem dichten, weißen, krystallinen Kalkstein, vergesellschaftet mit grünblauem u. schwarzem Spinell, Magnetit, Serpentin, Chondrodit u. gelegentlich Graphitschüppchen auftritt. Das sorgfältigst mit der Lupe und schweren Fll. ausgesuchte Material hatte D. 3,342 u. im Durchschnitt zweier Analysen, deren Gang genau beschrieben wird, die unter 1 angegebene chemische Zus. Wird auf beigemengten Spinell ein Abzug von 1,26 MgO, 0,42 Fe_2O_3 und 2,91 Al_2O_3, auf Magnetit ein solcher von 1,95 FeO und 4,34 Fe_2O_3 gemacht und auf 100 umgerechnet, so ergeben sich die Zahlen unter 2 und die Formel $(Mg, Fe)_3TiB_2O_8$.

	B_2O_3	TiO_2	SiO_2	MgO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Summe
1.	21,29	24,86	1,39	35,71	9,15	4,76	2,91	100,07
2.	23,87	27,87	1,56	38,63	8,07	—	—	100,00.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **27**. 179—84. Febr. Yale University. Sheffield Scientific School.) ETZOLD.

Rose, *Zur Frage der Entstehung der nassauischen Roteisensteinlager.* Vf. tritt in der strittigen Frage dafür ein, daß zunächst als Nd. aus dem Meer sich Flußeisensteinlager gebildet haben, und daß an später zerrütteten Stellen infolge von Auslaugung zwischengelagerten Schalsteins Veredelungen zu Roteisenstein stattgefunden haben. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 497—501. 10/1.) ETZOLD.

B. Lotti, *Ostungarische und italienische Bauxite.* Vf. ist der Überzeugung, daß die *Bauxitlagerstätten* an der Oberfläche im Bereiche des Meeres entstanden sind, indem sich auf Kalkuntergrunde saure, Eisen und Tonerde führende Lsgg.

ausbreiteten, die bei gleichzeitigem Aufzehren des Kalkes in diesem einen Austausch der Basen und deshalb Ausfällung des Fe_2O_3 und Al_2O_3 bewirkten. Hingewiesen wird auf die ganz analogen Verhältnisse bei den oolithischen *Brauneisenlagerstätten*, die Übergänge zu und die räumliche Verknüpfung mit solchen. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 501—4. 21/1.) ETZOLD.

A. Daunderer, *Über die in den unteren Schichten der Atmosphäre vorhandene freie elektrische Raumladung.* Der Vf. mißt in Bad Aibling (480 m) mittels Flammenkollektoren und EBERTschen Ionenzählern. Messungen mit letzteren Instrumenten sind nur vergleichbar, wenn sie gleiche Konstanten haben. Das Potentialgefälle war im Sommer weit kleiner als im Winter, mit ziemlich schroffen Übergängen. Die Schwankungen sind im Sommer größer. Die freie Raumdichte hat im Sommer ziemlich gleichbleibende, hohe positive Werte, im Winter überwiegend negative. Im Sommer wirken zum Teil andere Faktoren bei der Unterhaltung des elektrischen Feldes mit als im Winter. Bei feuchtem Boden nähern sich die Sommerwerte den Winterwerten; letztere sind bei gefrorenem Boden am ausgesprochensten, so daß alles für die EBERTsche Theorie der Bodenatmung spricht. Der tägliche und jährliche Verlauf aller luftelektrischer Größen sind von der Sonnenintensität und der Bodenwärme abhängig, was ebenfalls auf Bodenatmung weist. Der Überschuß an positiven Ionen im Sommer kommt zum Teil direkt aus dem Boden. Neben Emanationen und neben Ionen mit normaler Geschwindigkeit tritt auch eine Menge von molisierten Ionen mit starkem, positivem Überschuß aus dem Boden aus. Der Föhnwind bringt große Mengen von Ionen mit normaler Geschwindigkeit. Der Geschwindigkeitsquotient ist im Mittel von allen Messungen 1,131. Die weiteren Einzelheiten haben nur meteorologisches Interesse. (Physikal. Ztschr. **10**. 113—18. 15/2. 1909. [Dez. 1908.] Bad Aibling in Bayern.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Lacroix, *Die Laven der letzten Ausbrüche des Vulkano (äolische Inseln).* Vf. zeigt, daß die als Andesite, Trachyte oder mit dem besonderen Namen „*Vulkanite*" bezeichneten Auswurfsmassen Trachyte sind (mit Anorthit oder Natronorthoklas, Andesin, wenig Augit und Olivin), welche mikrosanidinitische und basaltische Einschlüsse führen. Wenn in dieser Weise auch alle untersuchten Proben als Glieder einer petrographischen Provinz erscheinen, so deuten die abweichenden Ausbruchsprodd. des 18. Jahrhunderts (Pietre Cotte) darauf hin, daß in dem Magma seit jener Zeit eine ausgesprochene chemische Änderung vor sich gegangen sein muß. Alte und neue (von PISANI herrührende) Analysen sind beigegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 1451—56. [28/12.* 1908.].) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Kenzo Suto, *Ein Beitrag zur Elementaranalyse organischer Substanzen.* Der Vf. hat mit KUMAGAWA (vgl. Biochem. Ztschr. **8**. 212; C. **1908**. I. 1494) eine Methode ausgearbeitet, um C u. H in *Fettsäuren* möglichst exakt zu bestimmen. Die Methode dürfte für die C- u. H-Best. aller organischer Verbb. verwendbar sein. Damit das gebildete W. glatt und vollständig in das Rohr mit $CaCl_2$ gelangt, überzieht der Vf. die Verbindungsstelle zwischen Verbrennungs- und Chlorcalciumrohr mit einem Dampfmantel (vgl. Fig. 22, *Dm*), einem doppelwandigen, beiderseits zugeschmolzenen Glasrohr von 20—25 mm innerem Durchmesser. Die Verb. zwischen ausgezogenem Rohr und $CaCl_2$-Rohr bildet ein eventuell zugebundener Kautschukschlauch, der zur Reinigung erst 20—30 Minuten im Wasserbad zuerst mit 5%ig. NaOH, dann mit W. gekocht u. bei 90—100° getrocknet wurde. Während der Ver-

brennung wird, um Angriff des Gummischlauches zu vermeiden, der Wasserdampf im Dampfentwickler nur in mäßiger Weise entwickelt, er strömt aus dem Abflußrohr des Mantels nur als leichtes Wölkchen in Becher *B* aus. — Das „reine" *Calciumchlorid* zur Elementaranalyse enthielt eine flüchtige, von KOH absorbierbare Substanz (Cl?); es muß auf die Reinheit geprüft werden; man bringt es, in Hanfsamengröße

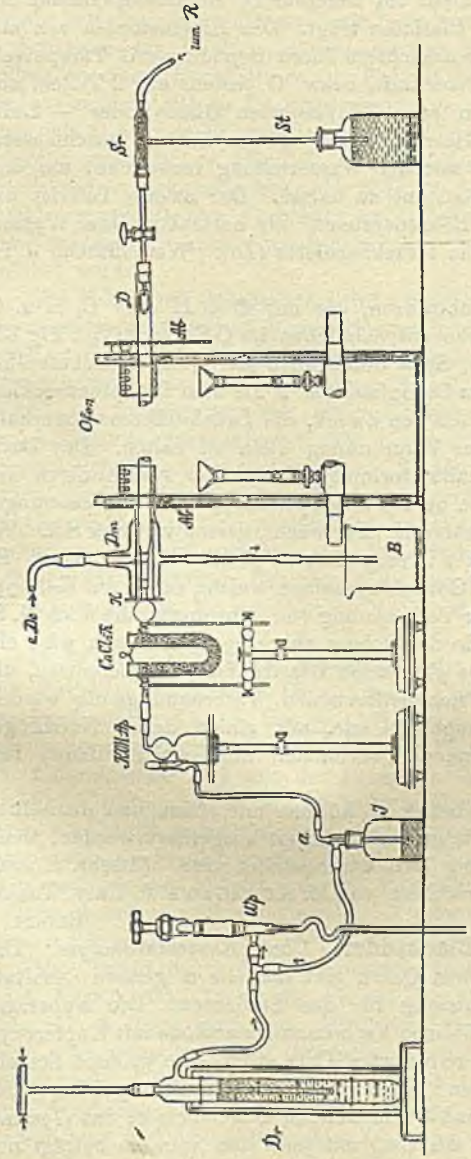


Fig. 22.

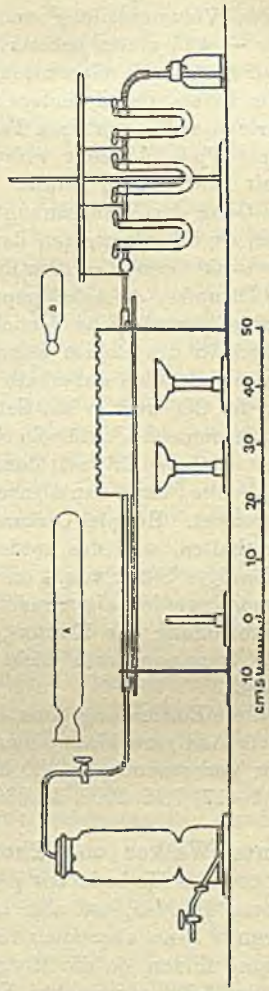


Fig. 23.

gesiebt, in ein weites Glasrohr mit offener Spitze, behandelt wie üblich mit CO_2, trocknet im Trockenschrank bei 100° und leitet gleichzeitig einen schnellen Strom von gereinigter Luft durch. Ein danach angebrachter Kaliapp. darf sich in seinem Gewicht nicht ändern (ohne Heizung). Gummischlauch, welcher direkt vor dem

Gebrauch gründlich getrocknet worden ist, gibt kein W. ab, solcher, der mehrere Tage mit Zimmerluft in Berührung war, gibt eine beträchtliche Menge ab. Zur Vermeidung von daraus entstehenden Fehlern hat der Vf. ein mit fein gekörntem Natronkalk zu einem Drittel, mit $CaCl_2$ zu zwei Dritteln gefülltes Schutzröhrchen *Sr* hinter dem Verbrennungsrohr angebracht. Zum Schutz des Gummistopfens im hinteren Ende des Verbrennungsrohrs dient ein Dämpfer *D*, ein hohler Glaszapfen, der nach hinten eine eingeschmolzene Platinöse trägt. Das Hineinstopfen von mit NaOH gereinigten Gummistopfen wird erleichtert durch Bepudern mit Talkpulver.

Die Einrichtung zum Durchleiten von Luft, bezw. O besteht aus 2 Teilen, aus einem mit Volumenteilung versehenen etwa 3 l fassenden Glaszylinder — Luftreservoir — und einem heberartigen Glasrohr von 8—10 mm lichtem Durchmesser. Beide werden mittels Gummischlauchs mit der Wasserleitung verbunden, um den Druck im Innern des Zylinders fast konstant zu halten. Der zweite Teil ist die Saugvorrichtung im vorderen Teil des Röhrensystems. Sie besteht in einer Wasserluftpumpe *Wp* und damit verbundenem Druckregulator (*Dr*). Waschflasche *J* ist zu $^1/_3$ mit konz. H_2SO_4 gefüllt.

Der Gang der Verbrennung bei Substanzen, die nur C u. H oder C, H u. O enthalten, ist im allgemeinen der übliche mit Schiffchen im O-Strom. (Vgl. Fig. 22; hierin bedeutet: zum *R* = zum Reiniger, *St* = Stützstange aus Glas, *Sr* Schutzröhrchen, *D* Dämpfer, *Ab* Asbestpappe, *Dm* Dampfmantel, *z. De* zum Dampfentwickler, *K* Korkscheibe etc.) Eine Vorrichtung hat den Zweck, die Druckdifferenz innerhalb und außerhalb des Rohres während der Verbrennung klein zu halten. Das Luftreservoir ist mit Luft außerhalb des Laboratoriums gefüllt. Zur vollständigen Gewinnung der CO_2 werden am Schluß die beiden Absorptionsapp. vom Verbrennungsrohr weggenommen u. dafür ein Natronkalkrohr angebracht, dessen vorderer Schenkel zu $^1/_3$ mit $CaCl_2$ gefüllt ist; dann wird 1 l reine Luft in 30 Min. durchgeleitet. Es zeigt sich (ohne Dampfmantel) noch eine Gewichtszunahme, welche zu der des Kaliapp. zu addieren ist. Beispiel Ölsäure. Zur Verbrennung von Substanzen, die noch N, S, P etc. enthalten, wird das vordere Ende des Rohres ausgezogen; hiernach wird ein trichterförmiges Stück von 4 cm mittels glühenden Glastropfens abgeschnitten, die Schnittenden werden abgerundet, u. Trichterröhrchen u. Verbrennungsrohr werden nach Einbringung der Kupfer-, Silberspiralen etc. mit einem durch NaOH gereinigten Gummischlauch dicht miteinander verbunden und mit Bindfaden fest verschnürt.

Ist diese Einrichtung einmal in Ordnung, so können mit einem und demselben Rohr viele Analysen hintereinander mit großer Exaktheit ausgeführt werden, wenn vor jeder Verbrennung 15—20 Min. lang Luft durchgeleitet wird. (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 1—17. 7/12. 1908. Medizin.-chem. Inst. von M. Kumagawa d. Univ. Tokio.)

Bloch.

James Walker und **Thomas Blackadder**, *Über Elementaranalyse.* Die Dennstedtsche Methode mit platiniertem Quarz gibt schnelle u. genaue Resultate in geübten Händen, ist aber zu schwierig für den Studenten. Die Apparatur Dennstedts kann aber auch für die übliche Verbrennungsmethode mit Kupferoxyd Anwendung finden, da die Menge des reduzierten CuO selten eine größere Schicht als 1 oder 2 Zoll ausmacht. Der Ofen (vgl. Fig. 23) hat nur 60 cm Länge, das Verbrennungsrohr hat 66 cm Länge und 8 mm inneren Durchmesser; das Gesamtvolumen ist 30 ccm, und das Gewicht des CuO mit samt den Spiralen beträgt nur 35 g, die Verbrennung erfolgt im O-Strom, ebenso wägen die Vff. Chlorcalciumrohr u. Kaliapparate mit O gefüllt. Das staubfreie CuO wird ähnlich Thieles Methode nach dem Ausglühen noch warm in das Vorratsrohr *A* gebracht, dieses mit Chlorcalciumrohr verschlossen. Die Mischung mit der festen Substanz findet in dem zugleich als Wägegläschen dienenden Fläschchen *B* statt, dessen Hals die Einengung

von *A* abschließt. *B* wird so 1—2 mal mit CuO nachgespült. Auch das Verbrennungsrohr kann durch Einpassen eines Endes in *A* direkt aus diesem gefüllt werden. Durch Anlegen des Halses von *B* in das Verbrennungsrohr wird die Substanz mit CuO eingefüllt. Zur besseren Konzentration der Wärme durch die beiden Breitbrenner sind die Kacheln von diesen mit Dächern aus Asbestpapier versehen Nachdem das CuO an den Breitbrennern rotglühend ist, wird die Substanz vorsichtig mit dem Bunsenbrenner verdampft u. das ganze Glasrohr allmählich durch Anbringung von Kacheln, Bewegung des Bunsenbrenners und Umwandlung desselben zu einem Breitbrenner zur Rotglut gebracht. Gewöhnlich wird dabei keine Reduktion des CuO zu Cu wahrgenommen. Es wird, wenn reiner O kommt, noch kurz mit O ausgespült und dann das heiße CuO zur nächsten Analyse in das Vorratsrohr gebracht. — Die Zeit zwischen Anschaltung und Abnehmen der Absorptionsapparate übersteigt kaum $^1/_2$ Stde. (4 Analysen von Bernsteinsäure wurden in 4 Stdn. gemacht); der Verbrauch an O bei einer Verbrennung beträgt 800 ccm, u. die Verbrennung kann ohne Störung auf dem eigenen Laboratoriumsplatz durchgeführt werden.

Bei N-haltigen Substanzen wird eine 7 cm lange Cu-Spirale verwendet, u. der O zuerst in langsamerem Strome durchgeleitet. — Flüssige Substanzen werden in der Kugel mit einer ziemlich weiten u. 8 cm langen Capillare abgewogen, flüchtige Flüssigkeiten, wie Benzol, in einer Kugel mit 2 Capillaren, die längere davon (8 cm) ist verschlossen mit einer Legierung aus Woodmetall und Quecksilber (vergl. HEMPEL, Gasanalyse S. 337 bezw. 341), die kürzere (3 cm) wird nach Einbringen des Benzols abgeschmolzen. Kugel und Capillare sind nicht von CuO umgeben, sondern die flüchtige Flüssigkeit wird sehr langsam verdampft. — Auch die Stickstoffbestimmung wird so im CO_2-Strom vorgenommen mit einer 7 cm langen, reduzierenden Spirale. — Die Methode wurde erprobt an Bernsteinsäure, Rohrzucker, Acetanilid, Benzol, Anilin und Hippursäure. (Proc. of the Royal Soc. of Edinburgh **28**. Nr. 44; Chem. News **99**. 5—6. 1/1. 1909. Univ. Coll. Dundee.)

BLOCH.

C. W. Bacon, *Über die Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen.* Die Methode STEPANOWS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4056; C. **1907**. I. 300) beruhend auf der Rk.: $R{\cdot}Hlg + C_2H_5OH + 2Na = Na{\cdot}Hlg + C_2H_5ONa + R{\cdot}H$, gab in der von STEPANOW beschriebenen Weise bei widerstandsfähigen aromatischen SS. untereinander und mit der Formel nicht genügend übereinstimmende Werte. Auf Veranlassung von M. A. ROSANOFF studierte der Vf., unter welchen Bedingungen, wenn überhaupt, nascierender H zur quantitativen Reduktion von organischen Halogenverbb. verwendet werden kann. Er fand hierbei folgende allgemein anwendbare und genaue Abänderung der STEPANOWschen Methode, deren Dauer etwa 2 Stdn. beträgt, und von welcher 3 oder 4 Beststt. nebeneinander durchgeführt werden können.

Man bringt 0,2 g der Halogenverb. in einen trockenen, birnförmigen Kolben (nach KJELDAHL). Ist *w* die Anzahl der abgewogenen *g* Substanz, so fügt man 156*w* ccm A. (von wenigstens 98%) zu bei einer Cl-Verb., 68*w* ccm bei einer Br-Verb., 44*w* ccm bei einer Jodverb., verbindet den Kolben mit einem Rückflußkühler, erhitzt über einem Drahtnetz mit Asbest, bis die Substanz gel. ist, führt dann durch den Kühler allmählich (in nicht weniger als $^1/_2$ Stde.) 19,5*w* g reines Na, resp. 8,5*w* g und 5,5*w* g (bei einer Cl-, resp. Br- oder Jodverb.), kocht gegen Ende dieser Operation die Lsg. und kocht, nachdem das gesamte Na eingeführt ist, die Lsg. noch eine Stunde lang gelinde. Dann läßt man die Temp. der Lsg. allmählich auf 50—60° fallen, verd. durch den Kühler mit k. W., säuert mit HNO_3 an, fügt einen mäßigen Überschuß von $AgNO_3$ zu u. bestimmt nach vollständigem Erkalten den Überschuß des Silbers titrimetrisch nach VOLHARD. Ist das Halogen Cl, so

filtriert man vor der Titration mit Rhodanat, ist es Br oder J, so ist die Filtration unnötig (vgl. ROSANOFF, HILL, Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 269; C. **1907**. II. 2076).

Das einstündige Kochen, nachdem das gesamte Na eingeführt ist, dürfte sich bei aliphatischen Verbb. noch als unnötig erweisen, bei den widerstandsfähigeren aromatischen Verbb. ist es nicht unnötig, da das gebildete Na-Äthylat noch auf die Halogenverb. zers. wirkt. So ergibt eine alkoh. Lsg. von *Hexachlorbenzol* bei einstündigem Kochen *mit Na-Äthylat* 25% der theoretischen Menge NaCl. Das von STEPANOW vorgeschriebene Abdest. des A. vor der Titration ist unnötig. Die Methode wurde erprobt an 1,2,4,6-Trichlorbenzoesäure, 1,2,4,6-Tribrombenzoesäureäthylester, Benzolhexachlorid ($C_6H_6Cl_6$) u. Hexachlorbenzol. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 49—52. Januar; Chem. News **99**. 6—7. 1/1. 1909. [Juni 1908] Clark Univ. Worcester. Mass.) BLOCH.

Thomas Ewan, *Über die Bestimmung von Sulfiden in Alkalicyaniden.* Der Vf. hat die verschiedenen Methoden nachgeprüft, um die Natur und Größe ihrer Fehler zu ermitteln. Die Methode der Cassel Cyanide Co. besteht darin, 10 g gepulvertes Cyanid in einem kleinen Volumen W. zu lösen und eine Lsg. von Bleinitrat aus einer Bürette einfließen zu lassen, bis ein Tropfen der Fl. mit einem Tropfen der Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ keinen braunen Fleck mehr gibt. Hierbei ist aber Menge und besonders O-Gehalt des zur Lsg. des Cyanids verwendeten W. von Einfluß, ebenso der bei der Titration aufgenommene O. Der O wirkt nach folgender Gleichung oxydierend: $K_2S + KCN + H_2O + O = 2KOH + KSCN$. Zur Aufhebung dieser Faktoren, die 18—26% des anwesenden Sulfids ausmachen, ist eine Korrektur nötig. Kleine Änderungen in der zur Lsg. verwendeten Zeit sind ohne bemerkenswerten Einfluß, in der zur Titration verwendeten Zeit von größerem Einfluß. Man erhält nach folgendem Verf. bei entsprechender Korrektur genügend genaue Resultate (für Mengen von K_2S unter 0,1%): man verrührt 10 g gepulvertes Cyanid rasch mit 15 ccm gewöhnlichem W., zerdrückt die Klumpen mit einem Glasstab (etwas ungelöster Rückstand geht bei der Titration in Lsg.), läßt Bleinitratlsg. rasch einlaufen, solange sie nicht eine merkliche Steigerung der Färbung hervorruft, fügt sie dann langsam zu, bis Tropfen der beiden Lsgg. auf dickem Filtrierpapier keine Färbung mehr geben, und multipliziert das Resultat mit 1,25 oder nimmt bei Anwendung einer Bleinitratlsg. von 2,4 g im l 1 ccm derselben als äquivalent 0,01% von K_2S im Cyanid an. Diese Best. dauert 10 Minuten.

Die colorimetrische Methode von G. W. WILLIAMS (J. Chem. Metall. and Min. Soc. S. Africa **6**. 170 [1905]; Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 137) ist folgende: Zwei gleichgroße Mengen Cyanid löst man in kochendem W., fällt aus einer Probe das Sulfid durch Schütteln mit Bleicarbonat und Filtration, fügt dann die gleiche Menge von alkal. Bleilsg. zu jeder und bestimmt die Färbung durch Zusatz einer Na_2S-Lsg. von bekanntem Gehalt. Diese Methode hat den Vorteil, daß der atmosphärische O auf beide Lsgg. in gleicher Weise wirkt, und daß für den colorimetrischen Vergleich beide Lsgg. gleich zusammengesetzt sind. Die Tiefe der *Farbe des Bleisulfids* wird nämlich durch Natur und Menge der anderen Bestandteile der Lsg. beeinflußt. WILLIAMS' Methode ist sehr genau, aber nur langsam durchzuführen. — W. FELDS Methode (die Sulfidlsg. mit überschüssigem $MgCl_2$ im CO_2-Strom zu destillieren und den H_2S in einer bekannten Menge mit HCl angesäuerter Jodlsg. zu bestimmen; vgl. Journ. f. Gasbeleuchtung **46**. 561. 603. 629. 642. 660; C. **1903**. II. 1398) ist die genaueste, aber viel zu langsam für technische Zwecke und sie erfordert große Geschicklichkeit. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 10—13. 15/1. 1909. [8/12.* 1908.] Glasgow.) BLOCH.

Emil Abderhalden und **Casimir Funk**, *Die Schwefelbestimmung im Urin.* Die Methode der Best. des Gesamtschwefels im Urin nach H. SCHULZ (PFLÜGERS

Arch. d. Physiol. **121**. 114; C. **1908**. I. 554) gibt niedrigere Werte als die Veraschung mit dem Soda-Salpetergemisch. Eine wenig Zeit beanspruchende und exakte Methode erhielten die Vff., indem sie PRINGSHEIMS Verf. (vgl. S. 317) etwas abänderten. Sie dampften 100 ccm *Harn* mit wenig Soda und 0,4 g reinem Milchzucker in einem Nickeltiegel (zu beziehen von F. KÖHLER in Leipzig) auf dem Wasserbad zur Trockne, mischten den Rückstand gut mit 6,4 g *Natriumperoxyd* mit Hilfe eines Platinspatels, tauchten den Tiegel bis zu $^3/_4$ seiner Höhe in W. in einer Porzellanschale, entzündeten seinen Inhalt mit einem glühenden Eisennagel, stürzten ihn nach dem Erkalten um, bedeckten die Porzellanschale rasch mit einem Uhrglas, überführten den Inhalt der Schale und des Tiegels quantitativ in ein Becherglas, säuerten mit HCl an und fällten, wie üblich, als $BaSO_4$. — Die Verbrennung ist vollständig, wenn das Eintrocknen des Harns nur auf dem Wasserbad erfolgt; wird der Rückstand im Trockenschrank oder Exsiccator noch weiter getrocknet, so bleiben bei der Oxydation mit Na_2O_2 leicht Spuren von Kohle zurück. (Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 331—33. 26/1. 1909. [22/12. 1908.] Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule Berlin.) BLOCH.

Graham Edgar, *Die jodometrische Bestimmung von Vanadinsäure, Chromsäure und Eisen nebeneinander.* Früher (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 333; Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 74; C. **1908**. II. 2037) ist gezeigt worden, daß Vanadin- und Chromsäure durch das verschiedene Reduktionsvermögen von Brom- u. Jodwasserstoffsäure nebeneinander bestimmt werden können. Vf. hat nun das Verf. für drei Bestandteile Vanadin, Chromsäure, Eisen ausgebildet. Er benutzt die folgenden Umsatzgleichungen:

$$V_2O_5 + 2CrO_3 + 8HBr = V_2O_4 + Cr_2O_3 + 4H_2O + 4Br_2 \text{ und}$$
$$V_2O_4 + Fe_2O_3 + 4HJ = V_2O_3 + 2FeO + 2H_2O + 2J_2.$$

Das durch Vanadin freigemachte Halogen ist in beiden Fällen das gleiche; bestimmt man dann noch einen der drei Bestandteile für sich, so kann man die Mengen jedes einzelnen ermitteln. Von einem Gemisch von ca. 0,05—0,2 g V_2O_5, 0,05—0,15 g FeO_3, 0,03—0,14 g CrO_3 auf 50 ccm Lsg., die in 2 gleiche Teile geteilt wird, versetzt man I. die eine Hälfte 1—2 g KBr, 25 ccm HCl und destilliert bis auf 25 ccm ab. Das frei gemachte Br wird in alkal. KJ-Lsg. absorbiert, das frei gemachte J durch $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ titriert. Nun gibt man II. 1 g KJ, 10 ccm konz. HCl und 3—5 ccm sirupöse Phosphorsäure hinzu, destilliert bis auf 10 ccm und titriert das J. III. Die zweite Hälfte der Lsg. säuert man mit H_2SO_4 an, setzt 3 ccm sirupöse Phosphorsäure und überschüssige n-arsenige S. hinzu, macht nach 15—20 Min. durch $NaHCO_3$ alkal. und fügt einen Überschuß von Normaljodlsg. hinzu. Das Gemisch läßt man $^1/_2$—1 Stunde stehen, entfernt den Jodüberschuß mit As_2O_3 und titriert nach Zusatz von Stärke auf Blau. Durch die Phosphorsäure fällt das Fe als Phosphat und stört nicht die Erkennung des Umschlagpunktes. Zur Berechnung werden die für I., II. u. III. erhaltenen Zahlen auf $^1/_{10}$-n. Lsgg. umgerechnet. I.—III. gibt die Anzahl ccm für die Reduktion von $V_2O_5 : V_2O_4$, dieses abgezogen von II. die Zahl für die Reduktion des Fe'''-Salzes. Zur Dest. diente eine liegende Pipette von 100 ccm, deren Einlaßrohr aufwärtsgebogen und mit einem Scheidetrichter verschmolzen war, deren Auslaßrohr gleichfalls aufwärts, dann abwärts gebogen war und in das Absorptionsgefäß mündete. Während des Vers. ging ein schwacher H_2-Strom durch den Apparat, so daß die Dest. bis zu einem sehr kleinen Volumen fortgesetzt werden konnte. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **27**. 174—78. Februar; Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 280—85. 15/2. 1909. [1/12. 1908.] New-Haven. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

G. Denigès, *Farbenreaktionen des Dioxyacetons.* (Vgl. S. 791.) Das Dioxyaceton gibt in Ggw. von H_2SO_4 mit gewissen Phenolen u. Opiumalkaloiden schöne und beständige Farbenreaktionen, vor allem mit Resorcin, Thymol, β-Naphthol u. Kodein. Man bringt 0,1 ccm der Phenol-, bezw. Alkaloidlsg. (1 g gel. in 28 ccm 90—95%ig. A.) u. 0,4 ccm der Dioxyacetonlsg., deren Gehalt 1‰ nicht übersteigen darf, in ein Reagensglas, gibt genau 2 ccm H_2SO_4, D. 1,84, hinzu und überläßt das Ganze entweder 1—2 Minuten sich selbst oder erwärmt es 2 Minuten im sd. Wasserbade. *Kodein* zeigt nach dem Erwärmen eine schöne, schwach grünliche Blaufärbung mit einem starken Absorptionsband im Rot. Bei einem Gehalt von 0,1‰ Dioxyaceton gleicht diese Färbung genau derjenigen, welche man erhält, wenn man 5 ccm einer 1%ig. K_2CrO_4-Lsg. mit 1 ccm konz. H_2SO_4 gerade zum Sieden erhitzt, darauf die Flamme löscht, tropfenweise 0,5 ccm A. zusetzt, erkalten läßt u. mit W. auf 25 ccm auffüllt. Durch diese Rk. lassen sich noch 0,2 mg Dioxyaceton im l, unter Umständen noch weniger, mit Sicherheit erkennen.

Resorcin gibt in der Kälte bei 1‰ig. Dioxyacetonlsgg. eine Rk. von der Farbe der Alkalidichromatlsgg.; im Gelbgrün tritt ein schmales, im Blaugrün ein breiteres Absorptionsband auf. — *Thymol* liefert ohne Erwärmung eine rosagelbe bis bordeauxrote Färbung, *β-Naphthol* in der Wärme eine mehr oder weniger intensive Grünfärbung von gleicher Fluorescenz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 172—73. [18/1.*].) DÜSTERBEHN.

M. Tortelli, *Über die Bestimmung der Thermozahl fester Fette mit dem Thermoleometer.* Vf. beschreibt noch einmal die Handhabung des von ihm angegebenen Thermoleometers (Boll. Chim. Farm. **43**. 193; C. **1904**. I. 1424), das sich im praktischen Gebrauch bewährt hat. Zunächst diente es zur Unters. von Olivenöl und solchen Ölen, deren Endtemperatur bei der Maumenéprobe im App. des Vfs. 90° nicht übersteigt. In anderen Fällen, also bei trocknenden Ölen u. Tranen, hat sich die ebenfalls früher (l. c.) schon angegebene Methode, bestimmte Volumenteile der zu prüfenden Öle mit Olivenöl von bekannter Thermozahl zu mischen, erprobt. So berechnete sich z. B. für *Leindotteröl* in Mischung mit Olivenöl (Thermozahl 43,7°) die Thermozahl zu 103,2. Die Anwendung von Mineral- oder Paraffinöl statt Olivenöl als Mischöl ist nicht angängig, wie Vf. an Beispielen dartut. *Cotton-*, *Mais-*, *Nuß-* und *Leinöl* ergaben dagegen in Mischung mit Olivenöl die richtigen Thermozahlen. — Die Thermozahl kann, wie Vf. schon früher hervorgehoben, zur Best. der Jodzahl der Öle dienen, bezw. eine solche ersetzen, und zwar beträgt a) für die nicht trocknenden Öle (Olivenöle und ähnliche), Jodzahl zwischen 80—90, das Verhältnis zwischen Thermo- und Jodzahl = 1,82, b) für die halbtrocknenden Öle (Rüböle und ähnliche), Jodzahl 100—110, ist die Verhältniszahl = 1,6 (sie schwankt zwischen 1,65—1,55) und c) für die trocknenden Öle (Nußöle und ähnliche), Jodzahl 125—185, beträgt das mittlere Verhältnis 1,48 (Grenzen 1,55—1,4). Wegen der vom Vf. bestimmten Thermozahlen u. Jodzahlen sei auf die auf S. 947 stehende Tabelle verwiesen.

Auch feste Fette lassen sich mit dem Thermoleometer untersuchen, indem man durch Zuhilfenahme der spez. Wärme (gleichgültig, welche Temp. die beiden reagierenden Körper besitzen) die Temp. ermittelt, die das Öl, bezw. geschm. Fett in dem Augenblick annimmt, in dem die beiden reagierenden Körper eine gleichförmige Temp. erreicht haben. Die Ausführung geschieht in der früher beschriebenen Weise, wobei für die typische Schwefelsäure, $D.^{15}$ 1,8413, q_s die zum Versuche verwendete Gewichtsmenge, c_s ihre spezifische Wärme, t_s ihre Anfangstemp., bezw. die des Versuchsraumes darstellt. Für das Öl, bezw. das Fett ist q_0 die zum Versuche verwendete Gewichtsmenge, c_0 die spezifische Wärme, t_0 die Temp. im Augenblick der Zumischung der Säure. Da nun $t_0 > t_s$ ist, unter der Voraussetzung,

	Name	Jodzahl	Thermozahl	Verhältnis d. Jodzahl zur Thermozahl
Olivenöl: 1. aus Italien	Olea europaea	81,5	44,0	1,85
„ 2. aus Spanien, Tunis, Algier	„ „	85,0	46,5	1,82
Haselnußöl	Corylus avellana	88,6	48,0	1,84
Mandelöl	Prunus amygdalus	95,1	50,7	1,87
Pfirsichkernöl	Prunus persica	94,3	52,3	1,80
Aprikosenkernöl	Prunus armeniaca	104,3	60,5	1,72
Senföl	Sinapis albis	101,0	58,6	1,72
Erdnußöl: 1. aus Indien	Arachis hypogaea	96,0	60,0	1,60
„ 2. aus Ostafrika	„ „	85,0	51,5	1,66
Rüböl	Brassica campestris	103,1	61,5	1,68
Sesamöl	Sesamus indicus	109,0	71,0	1,53
Traubenkernöl	Vitis vinifera	121,0	73,6	1,64
Ricinusöl [1])	Ricinus communis	85,0	74,0	1,15
Baumwollsamenöl	Gossypium herbaceum	109,0	78,0	1,40
Maisöl	Zea mays	123,0	82,0	1,50
Sonnenblumenöl	Helianthus annuus	134,0	87,9	1,52
Mohnöl	Papaver somniferum	135,0	88,4	1,53
Nigeröl	Guizotia oleifera	134,2	91,5	1,47
Leindotteröl	Camelina sativa	149,1	103,0	1,46
Nußöl (einheimisch)	Juglans regia	150,5	104,0	1,45
Leinöl: 1. aus Südrußland und Afrika	Linum usitatissimum	174,2	124,0	1,40
„ 2. aus Nordrußland und holländisches	„ „	186,7	133,4	1,40
Stillingiaöl		160,6	138,0	1,20
Hammelklauenöl	Ovis aries	76,0	41,5	1,83
Ochsenklauenöl	Bos taurus	74,5	40,4	1,84
Pferdefußöl	Equus caballus	86,0	58,6	1,46
Schmalzöl	(Sus scrofa)	75,0	44,9	1,67
Walfischtran	Balaena mysticatus	129.1	75,6	1,71
Robbentran	Phoca vitulina	122,6	72,1	1,70
Dorschlebertran	Gadus morrhua	155,8	102,9	1,53
Sardinentran	Clupea sardinus	173,7	112,5	1,53
Palmfett	Elaeis guineensis	52,9	31,5	1,67
Palmfett	Elaeis melanococca	61,0	37,9	1,62
Sheabutter	Bassia parkii	59,5	41,4	1,44
Kakaobutter	Theobroma cacao	34,3	26,3	1,30
Japantalg	Stillingia sebifera	37,6	37,3	1,01
Palmkernöl	Elaeis guineensis	15,7	23,4	0,67
Cocosnußfett	Cocos nucifera	7,3	22,4	0,33
Schweineschmalz (aus Amerika)	(Sus scrofa)	61,4	39,9	1,53
„ (einheimisch)	„ „	57,6	39,0	1,48
Pferdefett	Equus caballus	81,7	53,7	1,52
Rindertalg (einheimisches)	Bos taurus	42,0	31,5	1,33
„ (gereinigtes)	„ „	49,6	41,3	1,20
„ Saladero	„ „	37,5	36,5	1,04
Oleomargarine:				
einheimische (Chierichetti)	—	43,6	33,0	1,32
aus Amerika	—	40,0	29,2	1,37
Margarine, feste	—	45,5	32,4	1,40
Kuhbutter	—	32,7	31,3	1,04

[1]) Diese niedrige Verhältniszahl, die sich bei keinem anderen Öl mit Jodzahl unter 100 findet, ist für Ricinusöl charakteristisch.

daß beide Körper untereinander nicht reagieren, so ist die Wärmemenge, welche die geschmolzenen Fette abgeben, beim Fallen der Temperatur t_0 zur Temperatur des thermischen Gleichgewichts t, ebenso groß wie diejenige, welche die typische Säure aufnimmt, um von der Temp. t_s auf t zu steigen: daher ist $q_s c_s (t-t_s) = q_0 c_0 (t_0-t)$; $(q_s t_s)$ ist eine Konstante, die für jeden Versuch im Thermoleometer dieselbe bleibt, sie kann daher mit C_s bezeichnet werden. $(q_0 t_0)$ ist ebenfalls eine Konstante, gleichbleibend für jede einzelne Fettart bei den Versuchen (sie ist ausschließlich abhängig von der spezifischen Wärme des zu untersuchenden Öles) und sei mit C_0 bezeichnet; demnach erhält man: $C_s(t-t_s) = C_0(t_0-t)$; daraus berechnet sich für t der Wert $t = \frac{C_s t_s + C_0 t_0}{C_s + C_0}$. Mit dieser Formel kann man die Temp. t der Mischung Öl—typische Säure im Augenblick des Vermischens finden, d. h. in dem Augenblick, wo beide Substanzen miteinander zu reagieren und die Rk. Wärme zu entwickeln beginnt, wobei es gleichgültig ist, welche Temp. sowohl das Fett, als auch die Schwefelsäure in dem Augenblicke hatten, als die typische S. in das Vakuumgefäß fließen gelassen wurde: t ist die Anfangstemperatur des Vers., nämlich das Wärmegleichgewicht im Reaktionsaugenblick; zieht man nun diesen Wert t von dem der Endtemperatur der Probe ab, so erhält man, entsprechend wie bei der gewöhnlichen Unters. der Öle, die gesuchte Thermozahl. So z. B. wurde bei einem mit Olivenöl angestellten Vers. unter Verwendung von Öl und Säure bei gleicher Anfangstemperatur (15,4°) eine Thermozahl von 43,6 gefunden. Dagegen ergab sich beim Vers. mit S. von derselben Anfangstemperatur (t_s = 15,4), jedoch mit Öl von t_0 = 44,1°, als Endtemperatur 80,1°. Bei Benutzung der Formel erhält man $t = \frac{C_s t_s + C_0 t_0}{C_s + C_0}$; wenn nun die verschiedenen Werte eingesetzt werden, so ergibt sich C_s = 0,334; C_0 = 0,445, spezifische Wärme des Olivenöles (nach REGNAULT). Da die Gewichtsmengen der verwendeten Substanzen (20 ccm Öl u. 5 ccm S.) sich untereinander verhalten wie 2 : 1, so ergab sich für den Vers.: $C_s t_s$ = 0,334 × 15,4° = 5,1435, $C_0 t_0$ = (0,445 × 2) × 44,1° = 39,249, demnach für $t = \frac{5{,}1435 + 39{,}249}{0{,}334 + 0{,}890}$ = 36,27°. Daher ist die gesuchte Thermozahl 81,1—36,3° = 43,8°. — Vf. gedenkt, die spez. Wärme der einzelnen Fette genau zu bestimmen, doch läßt sich für alle einfachen Fette der von REGNAULT gefundene Koeffizient der spez. Wärme verwenden, der für die Praxis völlig genügende Werte liefert. Wie aus der Tabelle auf S. 947 hervorgeht, bleibt auch für die festen Fette, wie für die flüssigen Öle das Verhältnis zwischen Thermo- und Jodzahl konstant.

Das auffallende Verhältnis der Werte Jodzahl zu Thermozahl beim *Cocosfett* (0,33) im Vergleiche zu den Verhältniswerten der *Butter* (1,04) und der *Margarine* (1,4) kann nun zur Erkennung einer Verfälschung der Butter durch die genannten beiden anderen Fette dienen, besonders wenn man noch daneben andere Konstanten, z. B. die Verseifungszahl der betreffenden Butter, bestimmt. Hierüber behält sich Vf. weitere Mitteilungen vor. (Chem.-Ztg. **33**. 125—26. 4/2. 134—35. 6/2. 1908. 171—72. 16/2. u. 184—85. 18/2. 1909. Genua.) ROTH-Cöthen.

Umberto Saporetti, *Beitrag zum Nachweis der Salicylsäure in Wein, Milch, Butter und Tomatenkonserven.* Die Rk. zwischen Eisenchlorid mit Salicylsäure benutzt Vf. zum Nachweis derselben in verschiedenen Nahrungsmitteln. *Nachweis der Salicylsäure in Wein.* 10 ccm Wein werden mit einer Mischung von 3 ccm Ä. und 1 ccm PAe. geschüttelt, nachdem vorher mit 10%ig. HCl angesäuert wurde. Die überstehende Ä.-Mischung wird mit einer Pipette entfernt und auf eine verd. Eisenchloridlsg. geschichtet. Beim Erwärmen im Wasserbade entsteht die typische Violettfärbung bei Ggw. von Salicylsäure. — *Nachweis der Salicylsäure in Milch.*

10 ccm Milch werden mit 3—4 Tropfen Essigsäure versetzt, auf 60—70° erhitzt u. die verd. Eisenchloridlsg. zugesetzt. — *Nachweis der Salicylsäure in Butter.* 5—10 g geschm. Butter werden mit 7—8 ccm verd. A. (1 Tl. 95%ig. A. + 4 Tle. W.) versetzt, mit 10%ig. H_2SO_4 angesäuert und unter schwachem Erwärmen kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen wird die überstehende Fl. abgehoben, filtriert und mit der Eisenlsg. überschichtet. — *Nachweis von Salicylsäure in Tomatenkonserven.* 10 g Konserven werden mit einigen Tropfen 10%ig. H_2SO_4 angesäuert, mit 5 ccm Ä. versetzt und mit einem Glasstab gut durchgerührt. Der überstehende Ä. wird auf eine verd. Eisenchloridlsg. geschichtet u. der Ä. verdampft. (Boll. Chim. Farm. **47**. 751—55. [16/2. 1908.] Florenz.) BRAHM.

Ferdinand Blumenthal, *Über den Nachweis und den Gang der Ausscheidung des Atoxyls im Harn. Bemerkungen zu dem Aufsatze von Lockemann und Paucke.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **10**. 240; Dtsch. med. Wochenschr. **34**. 2266; C. **1908**. II. 88. 1542.) Vf. behandelt zwei Punkte der zitierten Arbeit, 1. die im diazotierten Harn atoxylbehandelter Menschen entstehende Verb. mit β-Naphthylamin und 2. die Frage der Art und Dauer der As-Ausscheidung nach Atoxyleinspritzung. Er glaubt aus den Angaben der beiden Genannten folgern zu müssen, daß die meisten der von ihnen erhaltenen Ndd. nur zum kleinsten Teil Atoxylfarbstoff enthalten haben können und zum weitaus größten Teil aus Verunreinigungen bestanden, die nach seiner Berechnung bis über 80% betragen hätten. Nach den Beobachtungen des Vfs. gibt es Reduktionsprodd. aus dem Atoxyl, deren salzsaurer Azofarbstoff hinsichtlich Farbe und Löslichkeit übereinstimmt mit dem von BLUMENTHAL und HERSCHMANN aus Atoxylharn isolierten Azofarbstoff. Vf. schließt ferner aus den Angaben LOCKEMANNs und PAUCKEs, daß auch diese nach Atoxylinjektion verschiedene, Azofarbstoffe bildende Körper im Harn gefunden haben. — Vf. kann sich alsdann der Beweisführung von LOCKEMANN und PAUCKE bezüglich der Abspaltung von As_2O_3 im Organismus nicht anschließen. Was schließlich die Dauer der As-Ausscheidung nach Atoxyl anlangt, so verharrt Vf. auf seinem früheren Standpunkte. (Dtsch. med. Wochenschr. **34**. Nr. 52. Dez. 1908. Berlin. Chem. Lab. Patholog. Inst.; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Georg Lockemann, *Zur Frage der Ausscheidung des Atoxyls durch den Harn. Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn F. Blumenthal* (vgl. vorstehendes Ref.). Vf. widerlegt im einzelnen die Angaben BLUMENTHALs, weist demselben die Unrichtigkeit seiner Folgerungen nach und kritisiert die Ausführungen des Genannten über den Wert der quantitativen Beststs. des As mit Hilfe der Wage. (Dtsch. med. Wochenschr. **35**. Nr. 5. Februar. Berlin. Inst. f. Infektionskrankheiten. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Gunnar Heikel, *Neue Bestimmungsmethode für Pflanzenalkaloide mit Kaliumquecksilberjodid.* Das Verf. besteht in einer Abänderung der früher vielfach angewandten Methode der Fällung mittels Kaliumquecksilberjodids, bekannt als MAYERsches Reagens. Da die zur Fällung einer bestimmten Alkaloidmenge erforderliche Menge des Reagenses sehr von der Konzentration abhängig ist, ist schon früher von LYON u. a. durch Verss. die Anzahl ccm von MAYERscher Lsg., die zur Fällung von 0,100 g Alkaloid bei verschiedener Konzentration erforderlich sind, ermittelt und entsprechende Korrektionszahlen angegeben worden. — Vf. hat genauere Resultate erhalten durch eine Fällung der Alkaloide mit einem großen Überschuß an Reagens u. nachträgliche Rücktitration des in Lsg. gebliebenen Hg u. auf diese Weise die Anzahl der ccm MAYERschen Reagenses, die mit 0,100 g einiger pharmazeutisch wichtiger Alkaloide reagieren, bestimmt.

Die *Bestimmung* des in Lsg. gebliebenen *Quecksilbers* geschieht durch Über-

führen in reaktionsunfähiges $Hg(CN)_2$ mittels einer bekannten Menge KCN-Lsg. und Rücktitration dieser mit $AgNO_3$-Lsg. Die MAYERsche Lsg. ist eine $^1/_{20}$-n. Lsg. und enthält 6,775 g $HgCl_2$ u. 25,000 g KJ auf 1 l; die KCN-Lsg. ist so eingestellt, daß ein bestimmtes Volumen derselben mit 10 ccm 10%ig. Ammoniak und einigen Tropfen KJ-Lsg. als Indicator das gleiche Volumen $^1/_{20}$-n. $AgNO_3$-Lsg. erfordert, um die erste bleibende Trübung von AgCN zu erzielen; bei der Rk.:

$$AgNO_3 + 2KCN = AgCN + KCN + KNO_3$$

muß sie als $^1/_{20}$-n. Lsg. angesehen werden. Aus der Gleichung:

$$HgCl_2 + 2KCN = Hg(CN)_2 + 2KCl$$

ergibt sich, daß 2 ccm $^1/_{20}$ MAYERsche Lsg. mit 1 ccm $^1/_{20}$ KCN-Lsg. reagieren; wird die zugefügte Anzahl $^1/_{20}$ KCN-Lsg. mit K, die verbrauchten ccm $^1/_{20}$ $AgNO_3$-Lsg. mit *A* u. die Anzahl ccm MAYERschen Reagenses mit *M* bezeichnet, so besteht zwischen den drei Lsgg. die einfache Beziehung $M = 2(K - A)$. Da der Titer der KCN-Lsg. allmählich abnimmt, so wurde der Korrektionsfaktor mit Hilfe dieser Gleichung ermittelt; wird er nur mittels der $^1/_{20}$-n. $AgNO_3$-Lsg. festgestellt, so bietet die Gleichung eine Kontrolle für den richtigen Titer der MAYERschen Lsg. Auf diese Weise kann das Hg genau bis auf $\pm$0,15 ccm Reagens bestimmt werden.

Als typisches Beispiel für den Einfluß der Massenwirkung bespricht Vf. eingehend das Verhalten des Chinins bei der Ausfällung mit verschiedenen Mengen des Reagenses, woraus hervorgeht, das sich bei der direkten Titrierung der Endpunkt nicht feststellen läßt. — Bei den Beststt. der Alkaloide, die im Original im einzelnen beschrieben sind, wurde das betreffende Alkaloid in Form eines l. Neutralsalzes in W. gel., gewöhnlich in solcher Menge, daß in 10 ccm 0,100 g wasserfreies Alkaloid enthalten waren. Nach dem Zusatz einer bestimmten Reagensmenge (nicht unter 15 ccm im Überschuß) zu der abgemessenen Menge (20, 10 oder 5 ccm) dieser Lsg. wurde auf 100 ccm verd., gut durchgeschüttelt und zu 80 ccm der filtrierten Lsg. 10 ccm 10%ig. Ammoniak u. eine bestimmte Menge (meistens 10 ccm) genau eingestellte KCN-Lsg. zugegeben. Unter Umrühren wurde dann die $^1/_{20}$-n. $AgNO_3$-Lsg. bis zur bleibenden Trübung hinzugelassen. Mit jedem Alkaloid wurde eine Reihe von Titrationen bei verschiedener Konzentration ausgeführt. Die Titration wurde meist in saurer Lsg. ausgeführt, und zwar betrug der Säuregehalt 10 ccm $^1/_1$-n. H_2SO_4. Bei der Fällung in neutraler Lsg. tritt besonders bei großer Verdünnung häufig der Nd. teilweise in kolloidaler Form auf, weshalb längeres Umschütteln des Kolbens nötig ist; absolute Klarheit ist nicht notwendig, da der nachträgliche Zusatz von Ammoniak eine vollständige Klärung bewirkt.

Die Tabelle auf S. 951 ermöglicht eine Übersicht über das Verhalten der einzelnen Alkaloide.

Die Eigenschaft der *Chinaalkaloide*, zwei Verbb. mit dem MAYERschen Reagens zu geben, ist wohl durch die Annahme zweier Modifikationen der Alkaloide zu erklären, von denen die eine in neutraler, die andere in saurer Lsg. vorkommt. Das verschiedene optische Drehungsvermögen der neutralen und sauren Lsg. der Chinaalkaloidsalze ist wohl auf dieselbe Erscheinung zurückzuführen. Auch das Pilocarpin bildet zwei Verbb. mit dem MAYERschen Reagens. Doch ist hier das Entstehen des einen oder anderen Nd. nicht durch das Vorhandensein einer S. bedingt, sondern beide Arten entstehen unter gleichen Umständen. — Weitere Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen.

Aus der Tabelle ergibt sich, das die Alkaloidbest. mittels MAYERschen Reagenses auch so keine ganz genauen Resultate zu liefern vermag. Im Vergleich zur alten Methode ist sie aber als eine wesentliche Verbesserung anzusehen und kann für die Praxis vielfach verwendet werden. — Zum Schluß teilt Vf. verschiedene Anwendungs-

Name des Alkaloids:	ccm Reagens erforderlich für 0,100 g Alkaloid (Mittelwert)	1 ccm Reagens entspricht g Alkaloid (Mittelwert)	Fehlergrenze bei Anwendung des Mittelwertes	Bemerkungen:
Aconitin . . .	6,3	0,015 9	± 5 %	
Atropin . . .	10,8	0,009 3	± 2 „	
Berberin . . .	10,9	0,009 2	± 10 „	Bei starken Verdünnungen ergeben 10 ccm Reagens auf 0,1 g nahezu genaue Resultate.
Brucin	8,9	0,011 2	± 12 „	
Chinin*) . . . } Chinidin . . . }	11,2	0,008 95	± 2 „	
Chinin . . . . } Chinidin . . . }	19,5	0,005 14	± 10 „	
Cinchonin*) . . } Cinchonidin . . }	11,5	0,008 7	± 5 „	
Cinchonin . . } Cinchonidin . . }	19,5	0,005 14	± 10 „	
Cocain	12,2	0,008 2	± 7 „	Bei starken Verdünnungen ergeben 13,2 ccm Reagens auf 0,1 g fast genaue Resultate.
Colchicin . . .	6,95	0,001 44	± 2 „	
Heroin	8,2	0,001 22	± 7 „	
Hydrastin . .	8,6	0,001 16	± 2 „	Die Endverdünnung darf 1:1000 nicht überschreiten.
Hyoscyamin . .	10,8	0,009 3	± 2 „	
Ipecac. Alkaloide	11,2	0,008 95	± 3 „	
Morphin*) . .	9,6	0,010 4	± 5 „	Die Endverdünnung darf 1:1000 nicht überschreiten.
Morphin . . .	9,0	0,081 1	± 7 „	Die Endverdünnung darf 1:1000 nicht überschreiten. Bei starken Verdd. ergeben 7 ccm Reagens auf 0,100 g fast genaue Resultate.
Physostigmin .	11,9	0,008 4	± 2 „	Großer Überschuß an Reagens ist hierbei erforderlich.
Pilocarpin I . .	13,1	0,007 65	± 9 „	Der Nd. ist amorph.
„ II . .	27,1	0,003 69	± 9 „	Der Nd. ist krystallinisch.
Spartein . . .	34,2	0,002 93	± 3 „	
Strychnin . . .	12,0	0,008 35	± 2 „	
Veratrin . . .	5,2	0,019 2	± 4 „	

*) Titration in neutraler Lösung.

arten mit, so die Best. von Chinin, Colchicin etc. in Tabletten und Pillen, wobei die Resultate stets innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen stimmten; von den fl. Extrakten, deren Alkaloidgehalt durch die beschriebene Methode ermittelt werden kann, nennt er Chinaextrakt, Colchicum, Hydrastis, Ipecacuanha, Nux vomica und Opium. Andere fl. Extrakte besitzen gewöhnlich einen zu niedrigen Alkaloidgehalt, um nach dieser Methode untersucht werden zu können. Für *Alkaloidbestst. in Pflanzen* ist sie direkt nicht verwendbar, wohl aber zusammen mit der Schüttelmethode, indem die von dem Lösungsmittel aufgenommenen Alkaloide, die nach dem Schütteln der Lsg. mit schwacher Schwefelsäure sich als Sulfate darin befinden, in dieser Weise in der Säurelsg. bestimmt werden können, nachdem das organische Lösungsmittel durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt ist. (Chem.-Ztg. **32**. 1149—50. 25/11. 1162—63. 28/11. 1186—87. 5/12. 1212—13. 13/12. 1908. Norwich. N.-Y. U. S. A. Chem. Lab. d. Norwich Pharmacal Co.) BUSCH.

Carl Pape, *Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung des Morphins im Opium und in den Opiumpräparaten, mit besonderer Berücksichtigung der seit 1900 erschienenen Arzneibücher.* Diese Unterss. wurden mit Opium, *Opiumextrakt* und *Opiumtinktur* ausgeführt. Vf. empfiehlt besonders die *abgekürzte Helfenberger*

Morphinbestimmung (E. DIETERICH, Pharm. Zentralhalle **31**. 591; C. **90**. II. 857). Bei Opium nimmt Vf. 7 statt 6 g zur Ausführung dieser Best., außerdem bestimmt er das Morphin nicht durch Wägung, sondern durch Titration. (Apoth.-Ztg. **24**. 70—73. 27/1. 81—82. 30/1. 88—90. 3/2. 99—101. 6/2. Braunschweig. Pharmaz. Inst. d. techn. Hochschule.) HEIDUSCHKA.

Gerhard Hübener, *Untersuchungen und Untersuchungsmethode von hartvulkanisierten Gummisorten.* Die von AXELROD (Gummi-Ztg. **21**. 1229; C. **1908**. I. 176) u. von BUDDE (Gummi-Ztg. **21**. 1205; C. **1908**. I. 175) angegebenen Methoden zur direkten Best. der Kautschuksubstanz sind nach Verss. des Vfs. bei hartvulkanisiertem Kautschuk nicht anwendbar. Dagegen fand Vf., daß der *Kautschukgehalt hartvulkanisierter Kautschuksorten* einmal aus den an die zwei doppelten Bindungen der noch vorhandenen Kautschuk-KW-stoffmoleküle gelagerten Bromatomen, das andere Mal aus den an die übrigen Kautschuck-KW-stoffmoleküle gelagerten Schwefelatomen — dem Vulkanisationsschwefel — berechnet werden kann. Die Summe der gefundenen Werte gibt den vor der Vulkanisation vorhandenen Gehalt an Reinkautschuk an. Die Schwierigkeit, ein geeignetes Quellungsmittel für den gegen die meisten chemischen Agenzien widerstandsfähigen Hartkautschuk zu finden, wurde durch die Beobachtung überwunden, daß Bromwasser allein Hartkautschuk in jeder Schwefelungsstufe quantitativ aufzuschließen vermag.

Die angegebene Methode zerfällt in 2 Hauptteile I. u. II., davon II. in zwei Unterteile a u. b. I. Best. des Gesamtschwefels in 1 g Substanz. II. Behandlung von 0,1 oder 0,2 g Substanz mit Bromwasser. a) Titrieren des im Nd. enthaltenen Br. b) Best. des im Filtrat als H_2SO_4 enthaltenen freien Schwefels. Der Kautschukgehalt wird dann berechnet aus den Ergebnissen in a + (I. — b). In verhältnismäßig kurzer Zeit können auf diese Weise bestimmt werden: 1. Gesamtschwefel, 2. Gesamtreinkautschuk, 3. Vulkanisationsschwefel, 4. freier Schwefel, 5. vulkanisierter Kautschuk und 6. unvulkanisierter Kautschuk. Die Ausführung geschieht in folgender Weise:

0,1 g fein geraspelter Hartkautschuk wird in einem 400 ccm-Erlenmeyerkolben mit ca. 75 ccm W. und ca. 10 ccm Br übergossen und auf dem Sandbade an einer nicht zu heißen Stelle der Umsetzung überlassen. Wenn Br sich zum größten Teil verflüchtigt hat, wird stärker erhitzt, bis alles Br verdrängt, und die Fl. klar geworden ist. Der dann entstandene weiße, flockige Nd. wird abfiltriert und mit h. W. ausgewaschen. Das Filtrat wird mit HCl versetzt, zum Sieden erhitzt und der bei der Vulkanisation nicht verbrauchte, durch Br zu H_2SO_4 oxydierte überschüssige S als $BaSO_4$ gefällt und gewogen. Der abfiltrierte Br-Nd. wird in einem 400 ccm-Erlenmeyerkolben mit 25 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. und 10—15 ccm halogenfreier HNO_3 (D. 1,4) versetzt, erhitzt und so lange in gelindem Sieden erhalten, bis die Fl. auf ca. 15 ccm eingedampft ist. Dann wird mit W. verd., mit 5 ccm kalt gesättigter Eisenalaunlsg. versetzt und das überschüssige $AgNO_3$ mit $^1/_{10}$-n. Rhodanammoniumlsg. zurücktitriert. 320 g gebundenes Br entsprechen 136 g $C_{10}H_{16}$. Der Vulkanisationsschwefel wird aus der Differenz zwischen Gesamtschwefel u. freiem S oder durch Best. des S ermittelt, der in dem durch Bromwasser erhaltenen Nd. chemisch gebunden blieb. Aus dem gefundenen Vulkanisationsschwefel wird der vulkanisierte Kautschuk auf Grund der Formel $C_{10}H_{16}S_2$ berechnet. Der Gesamtschwefel wurde in der üblichen Weise bestimmt. Sind Mineralstoffe zugegen, so muß außer dem freien S auch der Aschenschwefel vom Gesamtschwefel in Abzug gebracht werden, um den Vulkanisationsschwefel zu erhalten. Der Vulkanisationsschwefel konnte auch aus dem S-Gehalt des Bromnd. ermittelt werden, weil wie besondere Verss. zeigten, in den vom Vf. benutzten Hartkautschukproben vollkommen

mit S gesättigte Schwefelkautschukmoleküle nicht enthalten sein konnten. (Chem.-Ztg. **33**. 144—45. 9/2. u. 155—57. 11/2.) ALEXANDER.

Technische Chemie.

Thiesing, *Talsperren in physikalischer und chemischer Beziehung.* Vf. geht in seinem Vortrage auf die Klarheit, Farbe, Geruch und Temp. des Talsperrenwassers, sowie auf das Verhalten der Trübungen ein, die durch mineralische u. organische Bestandteile hervorgerufen werden können. Der Geruch des W. kann zu verschiedenen Jahreszeiten schwanken. Wenn Sperren H_2S-Geruch entwickeln, so ist das eine meist einmalige Erscheinung, die sich nur selten wiederholt und von der Fäulnis abgesetzter pflanzlicher Reste herrührt. Ernster als die Färbungen, die durch tonige Teilchen, die Asterionella und andere Algen hervorgerufen werden, sind die durch gel. (organische, humifizierte) Stoffe verursachten; diese verleihen dem W. eine Gelb- oder Braunfärbung, welche sich erst durch die chemische Behandlung (Eisen, Alaun) beseitigen läßt. Es ist dies ein weiterer Grund für die Forderung, neue Trinkwassertalsperren vor dem Füllen sorgfältig zu roden. — Von besonderem Interesse ist die Temp.; sie ist abhängig von der Luftwärme, aber auch vom Inhalt des Stauweihers. Das W. ist im Weiher geschichtet, und zwar so, daß lebhaftere Strömungen nicht auftreten können; im Winter ist die Schichtung nicht so stark ausgeprägt als im Sommer, wo die Unterschiede zwischen Oberfläche und Sohle zuweilen mehr als 10° betragen.

Von den chemischen Bestandteilen ist der Abdampfrückstand zu erwähnen, der oft unter 50 mg sinkt und selten mehr als 100 mg im Liter beträgt; der $KMnO_4$-Verbrauch in der Remscheider Sperre schwankt zwischen 4—8 mg im Liter. Der Gehalt an O u. CO_2 ist kein gleichmäßiger u. hängt mit den Vegetationen des W. zusammen; N-Verbb. kommen nur selten vor. Die Härte des W. ist im allgemeinen nicht sehr groß und war am höchsten bei niedrigem Wasserstande im Weiher; sie kann sich darin selbst verändern. Besonders wichtig ist der Gehalt an gel. Eisenverbb.; wo er vorkommt, scheidet er sich schon im Weiher aus. Eine Enteisenungsanlage ist den Filtern vorzuschalten; solche Fälle sind jedoch als Ausnahmen anzusehen. Die Ausscheidung des Eisens im Weiher befördert den Sedimentierungsprozeß und befreit das W. von anderen ungel. Bestandteilen. Der Aufenthalt des W. im Weiher verbessert in der Regel seine Eigenschaften; eine nachteilige Beeinflussung kann eintreten, wenn der im Staubecken vorhandene Wasservorrat und damit die Wassertiefe zu gering wird. (Journ. f. Gasbeleuchtung **52**. 75—79. 23/1. 1909. [Juni* 1908.] Jahresvers. D. Ver. von Gas- u. Wasserfachmänner. Berlin.) PROSKAUER.

J. H. Vogel, *Abwässer der Zellstoffindustrie.* Vf. behandelt in diesem Vortrage die *Ablaugen aus den Sulfitzellulosefabriken.* Die Faserstoffe der Ablaugen sind für die Vorflut durchaus nicht so harmlos, wie vielfach angenommen wird; die organischen Substanzen darin sind dagegen an sich unschädlich und können selbst bei nur ganz mäßiger Verdünnung keinen direkten Schaden im Vorfluter anrichten. Sie werden erst dadurch schädlich, daß sie in Vorflutern mit unzureichender Wasserführung zu massenhaften Pilzwucherungen Anlaß geben. Zur Bekämpfung dieser Pilzwucherungen scheint das früher von SCHREIB und neuerdings wieder von HOFER empfohlene stoßweise Ablassen der Ablaugen — nötigenfalls in verhältnismäßig konzentrierter Form — vorläufig das empfehlenswerteste Mittel zu sein (Münch. med. Wchschr. **52**. 2266; C. **1906**. II. 637). Die Neutralisierung der Kocherlaugen vor der Einleitung in den Vorfluter ist überall entbehrlich und wegen seiner Belastung der Industrie auch verwerflich. Es genügt, wenn dafür gesorgt wird, daß

die Kocherlaugen bei ihrer Ableitung nicht mehr als 1 g freie SO_2 i. l aufweisen, was nötigenfalls überall leicht durch vorherige Verdünnung erreicht werden kann. Soweit SO_2 in Betracht kommt, dürfte jede Gefahr für das Fischleben im Vorfluter ausgeschlossen bleiben, wenn die Laugen in letzterem eine mindestens 50fache Verdünnung erfahren. Die Frage der Abwasserbeseitigung aus den Zellstoffabriken erfordert im übrigen eine sorgsame Prüfung der einzelnen dabei in Betracht kommenden Faktoren von Fall zu Fall. (Ztschr. f. angew. Ch. **22.** 49—55. 8/1. 1909. [24/11.* 1908.] Berlin. Hauptvers. d. Ver. d. Zellstoff- u. Papierchemiker.) PROSKAUER.

Ed. Maurer, *Untersuchungen über das Härten und Anlassen von Eisen und Stahl.* Die an verschiedenen Stahl- und Eisensorten angestellten Verss. führten zu folgenden Ergebnissen. Die Veränderungen, die in den physikalischen Eigenschaften (D., Magnetismus, elektrischer Widerstand, Härte) des *reinen Eisens* durch Abschrecken hervorgebracht werden, sind nicht auf eine allotrope Modifikation, sondern auf einfache Deformation durch das Abschrecken (deformiertes α-Eisen) zurückzuführen. Homogener *Austenit* kann unter denselben Bedingungen wie das Gemisch Austenit-Martensit durch Abschrecken erhalten werden, falls die Legierung genügend Mn enthält; die Temp. der Umwandlung hängt vom Mn-Gehalt ab. In den Stählen geringen Mn-Gehaltes wandelt sich der Austenit beim Anlassen zwischen 150 und 250° in *Troostit* um. In dem Austenit-Martensit-Gemisch beginnt der *Martensit* sich zuerst umzuwandeln, doch geht die Umwandlung langsamer vor sich. Bei der Abkühlung wandelt sich der Austenit in Martensit um. Das Kalthärten wirkt wie das positive Abschrecken, wenngleich in viel geringerem Grade. Die durch das Abschrecken hervorgerufenen Einflüsse müssen von mindestens zwei Ursachen abhängig sein, von denen die eine, die Härtungskohle, die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit, die andere die Veränderung des Magnetismus, der Härte und der Dichte hervorruft. Der Arbeit sind zahlreiche Tabellen, Kurvenzeichnungen, Gefügebilder beigegeben.

Von **Osmond** werden noch folgende Schlüsse aus den Verss. gezogen. *γ-Eisen* kann auch in hypoeutektischen Stählen auftreten, welche metallographisch nur Martensit aufweisen, wenn die Abschrecktemp. nur genügend hoch (wenigstens 1000°) liegt. Die Kaltbearbeitung bewirkt gleichfalls die B. einer gewissen Menge γ-Eisen. Zwischen Kohle (als „Härtungskohle") und Härte besteht kein ursächlicher Zusammenhang; die Kohle muß dank dem im Martensit enthaltenen γ-Eisen in Lsg. bleiben. Das Anlassen von abgeschrecktem Stahl läßt sich in vier scharf voneinander getrennte Perioden einteilen: 1. von gewöhnlicher Temp. bis 150°; 2. 150—300°; 3. 300—450°; 4. 450° bis zum Rekalescenzpunkt. Von den Härtungstheorien sind solche, die den Kohlenstoff als direkte Ursache der Veränderung durch Abschrecken hinstellen, nicht mehr haltbar. Es bleiben die Theorien der allotropen Formen, von denen sich eine hauptsächlich auf β-Eisen, die andere auf amorphes α-Eisen stützt, die aber auch gleichzeitig gültig sein können. Weiter wird die Verwertung dieser Theorien zur Erklärung der vier Anlaßperioden diskutiert. (Metallurgie **6.** 33—52. 22/1. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

C. F. Cross und **E. J. Bevan**, *Cellulose und chemische Industrie.* Vortrag allgemeineren Inhalts über chemische Probleme in den Celluloseindustrien. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27.** 1187—91. 31/12. [9/11.*] 1908.) HÖHN.

A. Trillat, *Acetaldehyd im Weine; seine Bildung und seine Wirkungen.* (Vgl. TRILLAT u. SAUTON, C. r. d. l'Acad. des sciences **146.** 996; **147.** 77; C. **1908.** II. 186. 721.) Läßt man Weindestillate oder die Weine selbst lagern, so findet eine

Zunahme an Acetaldehyd, gleichzeitig aber auch dessen Umwandlung in Acetal statt. Diese Vorgänge, zugleich mit der B. von Essigester, bedingen eine Steigerung des Buketts. Acetal bewirkt anscheinend eine Fällung des roten Weinfarbstoffs und die allmählich eintretende Entfärbung des Weines. Wie dies Vf. auch schon früher dargelegt hatte, bewirkt Aldehyd zusammen mit NH_3 den bitteren Geschmack vieler Gärungsprodd. und auch denjenigen von Weinen. Der Bitterstoff ist flüchtig. (Ann. Inst. Pasteur **22**. 876—95. 25/11. 1908.) PROSKAUER.

Emil Baur, *Über Fettspaltung mit Pankreas.* Zur Herst. eines Pankreasdauerpräparats arbeitet Vf. im wesentlichen nach DIETZ u. POTTEVIN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 693; C. **1906**. II. 1346); man erhält so aus Schweinspankreas ein feines, helles, lufttrockenes, geruch- und geschmackloses, leichtes Pulver, das viele Monate seine lipolytische Kraft unverändert beibehält. Rinderpankreas ist ebenso in die Form eines Dauerpräparats zu bringen. Zu energischer *Fettspaltung* genügen 5% des frischen Organbreies, bezogen auf das Gewicht des Fettes. Die wesentlichste Bedingung ist dabei eine bestimmte, aber sehr geringe Alkalität. Man hält während der Verseifung durch passend zu regulierenden, tropfenweisen Zusatz von Sodalsg. die Wasserstoffionenkonzentration in der Reaktionsmasse etwa zwischen den Grenzen 10^{-6} und 10^{-8} Mole pro Liter, also so, daß z. B. p-Nitrophenol noch nicht entfärbt, u. Phenolphthalein noch nicht gerötet wird. In diesem Gebiet geht die Verseifung durch Pankreaslipase vollständig und mit maximaler Geschwindigkeit vor sich. Vor dem Sodazusatz muß zur Vermeidung einer Schädigung des Ferments schon etwas Fettsäure gebildet sein. Man rührt also das vorher event. verflüssigte Fett mit dem Organbrei — beständige Emulsionierung ist wichtig — u. beginnt nach ½ oder 1 Stde. mit dem Einlaufenlassen der Sodalsg. in solchem Tempo, daß die Emulsion sowohl rotes wie blaues Lackmuspapier violett färbt. Im allgemeinen ist es zweckmäßig, 25% der den Fettsäuren äquivalenten Menge Soda in 5%ig. Lsg. der Reaktionsmasse einzuverleiben. Nach 5 Stdn. pflegen 60—80% des Fettes gespalten zu sein, nach 1—4 Tagen ist die Spaltung quantitativ. Als Beispiel wird die Verseifung von Cocos-, Baumwollsamen-, Mais-, Palmöl und Rindstalg beschrieben. — Das Verf. dürfte sich für die *Seifen- und Stearinfabrikation* eignen. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die Weltproduktion an Pankreas in den Schlachthäusern für die Weltproduktion an Glycerin nahezu oder vollständig genügen würde. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 97—100. 15/1. 305—6. 12/2. [25/1.]; Seifensieder-Ztg. **36**. 150—51. 179—80. Braunschweig. Techn. Hochschule.) HÖHN.

C. Stiepel, *Über das Verfahren der Gewinnung niederer Fettsäuren aus Kernöl und Cocosöl und seine Bedeutung für die Toiletteseifenindustrie.* Vf. bespricht das Verf. von H. WINTER (DRP. 170563; C. **1906**. II. 731). Entgegen den Erfahrungen von KASSLER (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 152; C. **1903**. II. 318) mit Talgfettsäuren lassen sich Cocos- oder Kernölfettsäuren, die vorwiegend aus Caprin-, Laurin- und Myristinsäure bestehen, völlig abdestillieren, ohne das verbleibende Neutralfett zu zersetzen. Die nach dem WINTERschen Verf. hergestellten niederen Fettsäuren, ein Gemisch aus Caprin- und Laurinsäure, eignen sich nach Vf. besonders für die Zwecke der Toilettenseifenfabrikation. Während die gewöhnlichen Seifen durch Zusatz selbst nur unbeträchtlicher Mengen Fettsäuren an Schaumfähigkeit verlieren, ja sie bei größeren Zusätzen ganz einbüßen, bilden die Seifen aus niederen Fettsäuren eine Ausnahme hiervon. Die Ursache hierfür liegt einmal in dem weit geringeren Dissoziationsvermögen dieser Seifen, sodann in der Wasserlöslichkeit selbst stark saurer Seifen aus diesen Fettsäuren. Man kann so Seifen gewinnen, die auch in starker Verdünnung neutral sind, und bei denen das vorhandene Gesamt-

alkali durch einen erheblichen Überschuß an freier S., bezw. durch die Ggw. großer Mengen saurer Seife in seiner Alkalität wesentlich abgeschwächt ist. Vf. beschreibt die Darst. einer sehr gut schäumenden milden Toilettenseife, die am besten auf halbwarmem Wege im Wasserbade geschieht, doch muß bezüglich des mehr technischen Teils der ganzen Arbeit auf das Original verwiesen werden. (Seifensieder-Ztg. **35**. 1272—73. 18/11. 1359—60. 2/12. und 1387—88. 9/12. 1908.)
ROTH-Cöthen.

G. Fendler und **O. Kuhn**, *Notiz über das Verhalten von Seifenlösungen gegen Kohlensäure.* Kohlensäure vermag auch alkal., stark alkoholhaltige, also wenig oder gar nicht dissoziierte *Seifenlsgg.* in der Kälte erheblich zu zers. Je ca. 5 g Fett wurden mit 10 ccm alkoh. KOH (20 g KOH zu 100 ccm mit 70 Vol.-% A.) am Rückflußkühler verseift und die Lsg. mit W. und A. auf 40 Vol.-% A. verd.; dann wurde 1 Stde. ein mit 40%ig. A. gewaschener, mäßig starker Kohlensäurestrom durchgeschickt. Die Lsgg. aus Schweinefett, Butter, Talg, Cocosfett u. Erdnußöl begannen sich nach 20—30 Min. mehr oder weniger stark zu trüben, Olivenöl- u. Mandelölseifenlsgg. blieben klar, Leinölseifenlsg. blieb fast klar. Anscheinend scheiden sich die höhermolekularen Fettsäuren zuerst aus. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 107—8. 15/1. 1909. [21/12. 1908.] Berlin. Städt. Untersuchungsamt.) HÖHN.

Franz Erban, *Die Verwendung von Reaktionen zwischen Faserstoffen und Gasen in der Textilindustrie.* Kritische Übersicht über bisher vorgeschlagene Gasrkk. im Gebiete der Fasergewinnung und Bleicherei, bei der Färberei von Küpen- und Schwefelfarbstoffen, der Erzeugung von Azofarbstoffen und Anilinschwarz auf der Faser, der Fixation von Metall- u. Ölbeizen, der Mercerisation und der Druckerei. Außer dem Schwefeln der Wolle u. Seide u. der Ammoniakpassage bei Metallbeizen und Anilinschwarz auf Baumwolle hat nur die Fixation von Tonerdenatron mit CO_2 nach v. NIEDERHÄUSERN eine größere Wichtigkeit für die Industrie erlangt, während alle Verss. über die Verwendung von Chlorgas in der Bleicherei u. von Gasen und Dämpfen in der Anilinschwarzfärberei (event. abgesehen von dem GREENschen Verf., franz. Pat. 386361) bisher keinen durchgreifenden Erfolg ergaben. — Verss. des Vfs. ergaben u. a., daß, entgegen verschiedenen Angaben, *Chloroformdämpfe* keine bleichende Wrkg. auf Baumwolle ausüben. (Chem.-Ztg. **33**. 169—71. 16/2. 182—84. 18/2. 191—92. 20/2. Wien.) HÖHN.

Adolf Aschenbrenner, *Über Braunkohlenschwelerei (Kokerei und Verwertung des Braunkohlenteers).* Der Vf. bespricht diese Industrie, ihre Verff., besonders den Rolleofen, und befaßt sich hauptsächlich mit der Verwertung der böhmischen Braunkohlen unter Kritik der Verff. der *Kaumacit*-Werke, welche die Nebenprodd. zu wenig ausnutzen. Bei einer Verarbeitung nach dem Schema der Steinkohlenteerverarbeitung erhielt er bei der ersten Dest.: Teerwasser 4,5%, Leichtöl (bis 200°) 6,0%, Mittelöl (bis 235°) 21,0%, Schweröl (bis 275°) 15,3%, letzte Öle 26,1%, Hartpech 26,2%, Verlust 0,9%. Über das Weitere vgl. das Original. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **12**. 5—6. 1/1. 1909. [28/11.* 1908.].) BLOCH.

D. B. Dott und **J. Wilson Dongal**, *Schwefelverbindungen im Kohlengas.* Bei Anwendung eines Kohlengases aus S-reicher Kohle wurden Kupfergefäße mehr korrodiert als vorher; es bildete sich eine Schicht von Sulfat auf ihnen. Ein mit Leder überzogener Stuhl nahe einem Gasherd wurde an der Oberfläche beschädigt. Das Gas gab keine Sulfidrk., bei der Verbrennung gaben 130 Kubikfuß aus einem nassen Messer 0,2 g H_2SO_4; das sind bei einem Verbrauch von 2075828000 Kubikfuß drei Tonnen Schwefelsäure im Jahr. Das W. des Messers gab nur schwache Rk. auf Sulfat, dagegen starke auf schweflige Säure. Die Vff. halten ein möglichst

S-armes Gas für notwendig, da S-reiches auch innerhalb der Gebäude schädlich wirkt. (Pharmaceutical. Journ. [4] **27**. 834. 26/12. [16/12.*] 1908. Edinburg.) BLOCH.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 205614 vom 2/12. 1906. [15/1. 1909].

Franz Pampe, Halle a. S., *Verfahren zur Konzentration von Schlempe.* Die Eindickung der die Destillierapparate verlassenden Schlempe wird bereits durch eine Verb. der Destillierkolonnen mit Zwei- und Dreikörperverdampfapparaten auszuführen versucht; doch macht dabei das sehr schnelle Verkrusten der Verdampfapp. und die dadurch bedingte schlechte Wärmeübertragung Schwierigkeiten. Das hat seinen Grund darin, daß die Schlempe, wenn sie einem eine bestimmte Höhe überschreitenden Druck (zwischen 1 u. $1^1/_2$ Atm.) ausgesetzt wird, in ihrer physikalischen Beschaffenheit verändert wird, indem ihre Viscosität, unabhängig von der Zunahme der Viscosität bei gesteigerter Konzentration, zunimmt. Nach vorliegendem Verf. wird die Steigerung der *Viscosität* und die *Verkrustung der Heizflächen* dadurch eingeschränkt, daß man durch Steigerung der Umlaufgeschwindigkeit der Schlempe in den Heizrohren der Mehrkörperverdampfapp. u. niedrigsten Druck in den mit den Verdampfern verbundenen Destillier- und Rektifizierapp. den für den Betrieb der verbundenen Anlagen erforderlichen Höchstdruck auf 1 Atm. beschränkt und die Überschreitung dieser Druckgrenze durch die Wrkg. eines mit dem Hochdruckverdampfapp. verbundenen Dampfreglers verhindert

Kl. 6b. Nr. 206399 vom 1/4. 1908. [1/2. 1909].

Heinrich Breddin, Calau, *Gärungssaccharometer.* Bei den bisherigen Gärungssaccharometern ist das zum Messen der durch die Gärung einer bestimmten Menge der zu prüfenden Fl. entwickelten Kohlensäure dienende Flüssigkeitsmanometer mit dem Gärgefäß während des Gebrauches fest verbunden, so daß das mehr oder weniger voluminöse Manometer mit dem Gärgefäß in den Gärschrank eingebracht werden muß, infolgedessen man mit den Abmessungen des Manometers an diejenigen des Gärschrankes, bezw. umgekehrt gebunden ist. Um diese Übelstände zu vermeiden, ist bei dem vorliegenden Gärungssaccharometer das Manometer lösbar mit dem Gärgefäß verbunden, und das letztere mit einem Absperrorgan versehen, welches es ermöglicht, die Vergärung unter Aufspeicherung der gebildeten Kohlensäure getrennt vom Manometer vorzunehmen, so daß die Innenräume des letzteren und des Gärgefäßes erst bei der Messung der Kohlensäure nach beendeter Gärung miteinander verbunden zu werden brauchen.

Kl. 8i. Nr. 206566 vom 25/7. 1907. [6/2. 1909].

Richard Wolffenstein, Berlin, *Verfahren zum Bleichen mittels alkalisch reagierender wasserstoffsuperoxydhaltiger Lösungen.* Die Wandungen der Metallgefäße, sowie die zur Heizung während der Bleichung dienenden Metallschlangen führen infolge ihrer katalytischen Wrkg. starke Verluste an Wasserstoffsuperoxyd durch Zers. desselben und Verunreinigungen der Bleichbäder herbei; dies wird nach vorliegendem Verf. durch Benutzung von *Zinnapp.*, bezw. *verzinnten App.* vermieden.

Kl. 8k. Nr. 205753 vom 30/10. 1906. [14/1. 1909].

Louis Paechtner, London, *Verfahren zur Herstellung einer Schlichte für Garne und andere Textilwaren aus Stärke und Chlor oder Hypochloriten.* Eine durch

ihre Bindekraft ausgezeichnete Schlichte, welche den damit imprägnierten Faserstoffen eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung verleiht, wird nach diesem Verf. dadurch erhalten, daß der h. Stärkepaste unter Umrühren eine wss. *Chlorlsg.* oder eine *Alkalihypochloritlsg.* zugesetzt und durch Kochen und Umrühren der M. das überschüssige Chlor ausgetrieben wird, wobei im Falle der Verwendung einer Chlorlsg. die erhaltene Schlichtemischung mittels eines Alkalis neutralisiert wird.

Kl. 12e. **Nr. 205911** vom 20/6. 1907. [20/1. 1909].

Philipp Wachtel, Frankfurt a. M., *Vorrichtung zur Reinigung und Vergasung flüchtiger und flüssiger Produkte mittels eines Dampfstrahles.* Mittels dieser Vorrichtung wird die zu vergasende und mit Dampf zu behandelnde Fl. mittels eines Dampfstrahlrohres nach Art der bekannten, z. B. bei Inhalationsapparaten üblichen Flüssigkeitszerstäuber aus dem Vorratsbehälter gehoben, zerstäubt und in eine mit Prellflächen in bekannter Weise versehene Rohrleitung eingetrieben. Um dabei die Temp. des zerstäubenden Dampfstrahles regeln zu können, ist das Dampfstrahlrohr mit einem mehr oder weniger zu betätigenden Luftkühlmantel umgeben.

Kl. 12e. **Nr. 205963** vom 6/1. 1905. [23/1. 1909].

Ww. Olga Niedenführ geb. Chotko, Halensee b. Berlin, *Verfahren und Einrichtung zur Absorption und Kühlung von Gasen und Dämpfen.* Bei diesem Verf. zur Absorption und Kühlung von Gasen und Dämpfen, insbesondere von *Salzsäure* und sich ähnlich verhaltenden gas- und dampfförmigen Erzeugnissen, werden die Gase oder Dämpfe derart durch eine beliebige Anzahl miteinander abwechselnder, voneinander gesonderter, selbständiger Kühl- und Absorptionsvorrichtungen geleitet, daß sowohl die Gase oder Dämpfe, als auch die zur Verdichtung, bezw. Absorption dienende Fl. vor dem Eintritt in jedes einzelne Absorptionselement einer besonderen Kühlung unterworfen und sowohl die Absorptionsflüssigkeit, als auch das durch Kühlung erzeugte Kondensat zur Berieselung benutzt werden. Dabei besitzen die durch Kühlelemente voneinander getrennten, zweckmäßigerweise turmartigen Kondensationsvorrichtungen derart kleine Abmessungen, daß in ihnen eine Abtrennung der größten Menge des Gas- oder Dampfnebels von dem überschüssigen Wasserdampf unter Verflüssigung des ersteren stattfinden und sich aus der Höhe der Türme ergebende schädliche Zugwirkungen vermieden werden können.

Kl. 12e. **Nr. 206297** vom 4/12. 1906. [1/2. 1909].

Alwin Bartl, Cottbus, *Vorrichtung zum Entstäuben von Gasen und Dämpfen.* Bei dieser Vorrichtung zum Ausscheiden von Staub etc. aus Gasen und Dämpfen werden die zu entstäubenden Gase in bekannter Weise durch mit Fangzellen versehene Kammern hindurchgeführt. Um hierbei Rückwärtsbewegungen der in die Fangzellen gelangten und in ihnen gestauten Luft, durch welche der abgefangene Staub wieder in den Hauptgasstrom hineingerissen werden könnte, möglichst zu verringern, werden die unten offenen Staubfangzellen durch in ihrer Rückwand in verschiedenen Höhenlagen angebrachte Öffnungen mit einem Rohr in Verbindung gebracht, das ebenso wie die Bodenöffnungen zu dem Staubsammelraum führt.

Kl. 12g. **Nr. 206636** vom 6/2. 1907. [6/2. 1909].

Oscar Bender, Neubabelsberg, *Generator zur Behandlung von Gasen, Dämpfen oder fein verteilten festen Stoffen bei der Temperatur der Knallgasflamme.* Bei diesem Generator zur Behandlung von Gasen, Dämpfen oder fein verteilten festen Stoffen bei der Temp. der Knallgasflamme, z. B. zur synthetischen Darst. von *Stickstoff-Sauerstoffverbb.*, *Schwefelsäure*, *Oxyden der Edelmetalle* etc., wird das Knallgas

durch Einblasen von überhitztem Wasserdampf in den Generator erzeugt, und zwar derart, daß oberhalb einer Rostfeuerung im Innern des Generators eine Zone, bezw. Schicht überhitzten Wasserdampfes und eine daraus infolge Wiedervereinigung des dissoziierten Wasserdampfes entstehende Knallgasflamme gebildet wird, welche die zu überhitzenden Stoffe durchstreichen müssen. Der überhitzte Dampf wird dabei durch einen oberhalb der Rostfeuerung befindlichen ringförmigen Kanal mit ringsherum verteilten Ausströmungsöffnungen, z. B. durch einen in der Wandung des Generators angebrachten ringförmigen Schlitz zugeführt. Um auch solche Stoffe in dem Generator behandeln zu können, welche mit Kohlenstoff nicht in Berührung kommen sollen, können Kanäle angeordnet sein, welche den Raum unterhalb des Rostes mit dem über dem Rost derart verbinden, daß es möglich ist, einen Teil der zur Rk. zu bringenden Stoffe unter Vorwärmung durch die Feuerung direkt unter die Dampfschicht zu führen, ohne daß er das Brennmaterial berührt.

Kl. 12h. Nr. 206329 vom 10/11. 1905. [4/2. 1909].

Paul Ferchland, Berlin, *Bleisuperoxydanode für elektrolytische Zwecke.* Zur Herst. dieser Anode wird das *Bleisuperoxyd* aus Lsg. ll. *Bleisalze* auf einem für den Zusammenhang und die Leitfähigkeit der Elektrode entbehrlichen Träger, z. B. einen straffgespannten Eisendraht oder einen Kohlestift elektrolytisch etwa nach Pat. Nr. 140317, vgl. C. **1903**. I. 857, niedergeschlagen. Bei nicht zu langen Stücken läßt sich der Draht aus der fertigen Elektrode herausziehen, während die Kohle herausgebohrt wird. Um Spannungen in der fertigen Elektrode, die sehr stark sein und ein Zerreißen der Elektrode bewirken können, zu vermeiden, wählt man möglichst Grundkörper (Träger) von rundem Querschnitt und dreht dieselben, während das Bleisuperoxyd niedergeschlagen wird, um seine Längsachse.

Kl. 12i. Nr. 206104 vom 6/8. 1907. [25/1. 1909].

Th. Goldschmidt, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Abscheidung des Chlors aus chlorhaltigen Gasgemischen.* Dieses Verf. zur Abscheidung des Chlors aus chlorhaltigen Gasgemischen besteht darin, daß man die chlorhaltigen Gasgemenge behufs Lsg. des Chlors durch fl., wasserfrei und keinen Wasserstoff enthaltende *anorganische Chloride*, insbesondere *Zinntetrachlorid* oder *Oxychloride* leitet und die so erhaltene Fl. zur Gewinnung des Chlors einem verminderten Druck oder erhöhter Temp. oder beiden gleichzeitig aussetzt. Dabei werden vorteilhaft die chlorhaltigen Gasgemische mit etwa solchem Druck in die fl. Chloride eingeleitet, daß die Verflüssigung des Chlors bei der Temp. des Chlorids nach dem DALTONschen Gesetze der Partialdrucke beginnen sollte, d. h. man leitet das auf etwa —20° abgekühlte und auf 1,3 Atm. Überdruck komprimierte chlorhaltige Gasgemisch in ein auf die gleiche Temp. gekühltes Zinnchlorid.

Kl. 12i. Nr. 206175 vom 9/7. 1907. [30/1. 1909].

Georg Erlwein, Berlin und **Viktor Engelhardt**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Carbiden durch Induktionserhitzung.* An Stelle der bisherigen Lichtbogen- oder Widerstandserhitzung oder durch Kombination beider, geschieht die Erhitzung des Carbidbildungsgemisches nach vorl. Verf. durch elektrische Induktionsströme in der Weise, daß das Carbidbildungsgemisch in die Schmelzrinne eines Induktionsofens kommt. Die Erhitzung der Charge wird dadurch eingeleitet, daß man entweder in das Carbidbildungsgemisch gut leitende, in sich geschlossene, an der Rk. teilnehmende Kohlenringe einbettet oder auf den Grund der Schmelzrinne geschlossene Ringe von fl. oder festem Carbid bringt. Die Kohlen- oder Carbidringe kommen zuerst ins Glühen, erhitzen die benachbarten Teile des Reaktionsgemisches und machen es leitend und dadurch der Induktionswrkg. bezw.

heizenden Stromwrkg. in fortschreitendem Maße zugänglich. Induktionsheizung ist bisher für chemische Rkk. nur für die Reduktion von Metalloxyden behufs Metallgewinnung, insbesondere behufs Eisengewinnung (Pat. 183622) vorzuschlagen.

Kl. 12i. Nr. 206176 vom 21/8. 1907. [2/2. 1909].

Herman Lewis Hartenstein, Duluth, V. St. A., *Einrichtung zum Brennen von kohlensaurem Kalk für die Herstellung von Calciumcarbid.* Die Einrichtung besteht aus einem schräg angeordneten Drehofen und einer sich in diesen Ofen öffnenden Gasverbrennungskammer, wobei die offenen, einander zugekehrten Enden des Ofens und der Kammer von einem nicht drehbaren Gehäuse aufgenommen werden, das an seinem Boden, der eventuell gegen den Ofen hin abfällt, mit einer Austrittsöffnung für den gebrannten Kalk versehen ist. Auf diese Weise tritt der aus dem Brennofen kommende *gebrannte Kalk* an der heißesten Stelle des Brennofens aus, so daß die bei seiner Umwandlung verwandten Wärmeeinheiten nach Möglichkeit in ihm erhalten bleiben u. in den folgenden Stufen des Carbidherstellungsprozesses ausgenutzt werden können.

Kl. 12i. Nr. 206177 vom 22/10. 1907. [30/1. 1909].

Samuel Auchmuty Tucker, New-York, *Verfahren zur Darstellung borreicher Carbide, z. B. B_6C, in Stückform.* Zur Darst. dieser borreichen Carbide wird ein Gemisch einer Borverb. (*Borsäureanhydrid*) mit Kohle, erstere im Überschuß, unter Druck im elektrischen Ofen auf ca. 2500° erhitzt. Dabei wird das Gemisch vorteilhaft einer abgestuften Erhitzung, am besten in einem länglichen Behälter, ausgesetzt, indem die Temp. an einem Ende des Behälters etwas höher getrieben wird als am anderen. Dabei lagern sich die bei den verschiedenen kritischen Tempp. erzeugten, in der Beschaffenheit und in ihrer Stückform sich unterscheidbaren MM. von selbst schichtenweise an. Wird bei diesem Verf. nach Beendigung der Rk. die Temp. nicht plötzlich, sondern allmählich vermindert, vorteilhaft, indem der elektrische Strom nicht augenblicklich unterbrochen, sondern nur in seiner Stärke allmählich verringert wird, so werden zahlreiche und große Krystalle des reinen Borcarbids, B_6C, vom D. 2,7, erhalten. Dieselben können an Stelle von Diamanten für *Gesteinsbohrer*, als *Schneideorgan* für die Bearbeitung harter Steine u. für Glas, selbst zum Bearbeiten von *Schmirgel-* und *Karborundumscheiben*, zum *Schleifen von Diamanten* gebraucht werden. Werden solche Borcarbidstücke mit Bohrungen versehen, so sind sie wie die bekannten aus Kohlenstoff u. Diamanten hergestellten Formen zum *Ziehen von Draht* anwendbar. Auch ist das neue Borcarbid ein wertvolles Mittel zum *Legieren von Metallen.* Ferner können daraus *Glühfäden*, *Heizwiderstände* u. andere *elektrische Leiter*, welche sogar der Hitze des elektrischen Lichtbogens widerstehen, hergestellt werden.

Kl. 12i. Nr. 206409 vom 20/2. 1907. [6/2. 1909].

Sté. Marchéville Daguin et Cie, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Kochsalz aus unreinen Rohlaugen.* Bei diesem Verf. zur Gewinnung von Kochsalz fallen die unreinen Salzrohlsgg. in stetigem Kreislauf frei derart über geheizte Verdampfkörper herab, daß sich auf diesen lediglich die in der Sole enthaltenden wl. Verunreinigungen, wie *Gips* u. dgl., abscheiden, während das Kochsalz erst in einem unter dem Verdampfkörper befindlichen Behälter zur Krystallisation gelangt.

Kl. 12i. Nr. 206410 vom 2/10. 1907. [6/2. 1909].

Balfour Fraser Mc Tear, St. Michaels House, Lea Green (Lancaster, Engl.), *Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Roh- oder Steinsalz in der Schmelze.* Bisher wurde das weiße Salz dadurch gewonnen, daß das Roh- oder Steinsalz zuerst

in einem gewöhnlichen offenen Sumpfofen geschmolzen und die geschmolzene M. dann in einem Behälter oder Konverter mittels h., komprimierter Luft gereinigt wurde. Im Konverter erstarrt das geschmolzene, vor seiner Reinigung dunkel aussehende Salz an den Seiten des Behälters oder Konverters in einer Schicht von beträchtlicher Stärke, so daß der fertige Block eine schmutzige, nur unter Aufwendung verhältnismäßig hoher Kosten zu entfernende Außenschicht erhält. Dies soll nun dadurch vermieden werden, daß dieses unreine Salz vor dem Erstarren des Salzblockes aus dem Raffinierbehälter entfernt wird. Zweckmäßig geschieht dies dadurch, daß der Raffinierbehälter mit einem herausnehmbaren, unten offenen, mit Haube versehenen Einsatz ausgerüstet ist, an den sich die sonst an den Seiten des fertigen Blockes haftenden Verunreinigungen ansetzen und mit dem sie vor Erstarren des Blockes durch Herausnehmen des Einsatzes entfernt werden.

Kl. 12o. **Nr. 206950** vom 1/2. 1907. [19/2. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 203178 vom 31/1. 1906; vgl. C. **1908**. II. 1549.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern aus Cellulose und ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten durch Einwirkung eines Säureanhydrids in Gegenwart von Salzen.* Gemäß Pat. 203178 erhält man aus *Cellulose*, cellulosehaltigen Stoffen und der Cellulose nahestehenden Umwandlungsprodd. mit Essigsäureanhydrid in Ggw. neutraler, von Alkalisalzen verschiedener Salze Acetylcellulose in haltbarer, viscos l. Form. Es wurde gefunden, daß nach dem gleichen Verf. allgemein Acidylderivate der Cellulose erhalten werden, wenn man an Stelle von Essigsäureanhydrid andere organische Säureanhydride in Ggw. von Neutralsalzen auf Cellulose einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Propionylcellulose* und von *Butyrylcellulose.*

Kl. 12o. **Nr. 207155** vom 16/2. 1907. [2/3. 1909].
(Für die zugrunde liegende Patentanmeldung ist die Priorität der britischen Anmeldung vom 5/4. 1906 anerkannt.)

Charles Weizmann, Manchester u. **The Clayton aniline Company limited**, Clayton b. Manchester, Engl., *Verfahren zur Herstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit einer Fettsäure und einem Metallsalz.* Das Verf. zur Herst. von Fettsäureisobornylestern aus *Pinenchlorhydrat* durch Erhitzen mit einer Fettsäure und einem Metallsalz ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallsalz Chlorzink anwendet, u. zwar in einer Menge, die weniger als 10% vom Gewicht des Pinenchlorhydrats beträgt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *Isobornylacetat.* Die zwischen 100 u. 120° bei 15 mm Druck übergehenden Anteile stellen eine Ausbeute von etwa 70% dar. Das Prod. ist nicht chlorfrei, jedoch wird bei der Verseifung des Esters, Reinigung des Isoborneols, dessen Oxydation und Reinigung des schließlich gewonnenen Camphers der Chlorgehalt auf ½% verringert.

Kl. 12o. **Nr. 207156** vom 23/6. 1907. [2/3. 1909].

Albert Verley, **Edouard Urbain** und **André Feige**, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Isoborneolestern aus Camphen und einbasischen organischen Säuren in Gegenwart von wässeriger Schwefelsäure.* Das Verf. zur Herst. von *Isoborneolestern*, z. B. Isobornylacetat, aus *Camphen* u. einbasischen organischen SS. in Ggw. von wss. Schwefelsäure ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. ohne erheblichen Überschuß über die theoretische Menge organischer S. bei einer Temp. von 20—30° durchführt und die verd. Schwefelsäure in einer zur Trennung des entstehenden Esters von der unveränderten organ. S. genügenden Menge anwendet.

Kl. 12o. Nr. 207157 vom 26/6. 1907. [27/2. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Trennung von o- und p-Chlorbenzaldehyd.* Es wurde gefunden, daß entgegen den bisherigen Literaturangaben o- und p-Chlorbenzaldehyd nicht den gleichen Siedepunkt besitzen, sondern daß unter 748 mm *o-Chlorbenzaldehyd* bei 208° u. *p-Chlorbenzaldehyd* bei 213° sd. Diese Differenz genügt, um durch fraktionierte Dest. des aus chloriertem Toluol gewonnenen Gemisches in den Anfangsfraktionen den o-Chlorbenzaldehyd und in den Endfraktionen den p-Chlorbenzaldehyd so weit anzureichern, daß eine Abscheidung dieser Aldehyde durch Abkühlen gelingt. Der F. des o-Chlorbenzaldehyds liegt nicht bei —4°, wie bisher angenommen wurde, sondern bei +11°.

Kl. 12o. Nr. 207170 vom 2/2. 1908. [2/3. 1909].

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau, Mark, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Nitroverbindungen.* Das Verf. zur Darst. von aromatischen *Nitroverbb.* ist dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische KW-stoffe dampfförmig und in Mischung mit Luft über die aus *Stickstoffoxyden* und schwach basischen Metalloxyden, insbesondere Zink- oder Kupferoxyd, gebildeten Verbb. in der Hitze leitet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Nitrobenzol* aus *Benzol* bei 290—300°, sowie eines Gemisches von 11% *m*- u. 89% *o-Nitrotoluol* aus *Toluol.* In Verbindung mit dem SABATIERschen Reduktionsverf. für Nitrobenzol ermöglicht das Verf. die Darst. von *Anilin* aus Benzoldämpfen in kontinuierlichem Betriebe.

Kl. 12q. Nr. 206057 vom 9/4. 1907. [22/1. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Phenylarsenoxyds und Arsenobenzols.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die *p-Aminophenylarsinsäure*, $C_6H_4(NH_2)AsO(OH)_2$, und ihre Abkömmlinge, welche als Derivate der Arsensäure das Arsen in fünfwertigem Zustande enthalten, sich durch Reduktionsmittel in Verbb. des dreiwertigen Arsens umwandeln lassen, welche wie z. B. das *Anilinarsenoxyd*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO$, und das *p-Arsenophenylglycin*, $(COOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot As:)_2$, durch ihre therapeutischen Wrkgg. das Atoxyl übertreffen. Je nach der Natur des angewandten Reduktionsmittels und der eingehaltenen Reduktionsbedingungen entstehen dabei Derivate der arsenigen S. vom Typus $R \cdot As:O$, welche in fixen Alkalien zu salzartigen Verbb. l. sind, oder den Azoverbb. analoge, gefärbte Substanzen, denen als Derivate des Arsenobenzols die allgemeine Formel $R \cdot As:As \cdot R$ zukommt, oder es bildet sich durch weitere Reduktion des Aminophenylarsenoxyds ein Derivat, dessen Grundsubstanz die als *Dihydroxyarsenobenzol* zu bezeichnende Verb. $C_6H_5 \cdot As(OH)As(OH)C_6H_5$ ist. So wird z. B. bei der Einw. schwacher Reduktionsmittel, wie Jodwasserstoff oder schweflige S., die p-Aminophenylarsinsäure in Anilinoarsenoxyd, $NH_2C_6H_4AsO$, übergeführt, während sie durch stärker reduzierende Agenzien, wie Zinn und Salzsäure, oder Natriumhydrosulfit in Diaminoarsenobenzol, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, verwandelt wird. Analoge Verbb. erhält man durch Reduktion aus den Derivaten der p-Aminophenylarsinsäure, die sich von dieser durch Ersatz eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe durch Radikale, wie Acyle, Alkyle und CH_2COOH, ableiten.

Aminophenylarsenoxyd, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO, 2H_2O$, durch Reduktion der p-Aminophenylarsinsäure mittels *Jodwasserstoffsäure*, schöne, weiße Nadeln, in Ammoniak und Soda wl., in Natronlauge und verd. SS. ll., desgleichen in A., Aceton, Eg., wl. in Ä., Chlf., Bzl.; erweicht von 80° ab unter Wasserabgabe, bei 100° tritt lebhaftes Aufschäumen ein. Die Reduktion der Aminophenylarsinsäure mittels *schwefliger S.*

in salzsaurer Lsg. liefert zunächst einen *Zwischenkörper*, $C_6H_4(AsCl_2)NH_2, HCl$, welcher mit Natronlauge alkalisch gemacht und, mit Chlorammonium versetzt, das Aminophenylarsenoxyd ergibt; dasselbe wird auch bei der Reduktion mittels Phenylhydrazin in weißen glänzenden Blättchen erhalten. — Die Reduktion mit Zinnchlorür ergibt zunächst ein gelbes *Zinndoppelsalz*, welches durch Zersetzen mit Natronlauge das *Diaminoarsenbenzol*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot As : As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, F. 139—140°, in hellgelben Flocken ergibt. Es ist in W. und den gewöhnlichen organ. Mitteln, außer Eg., unl.; in verd. Salzsäure ist es l. — Durch Reduktion des p-Aminophenylarsenoxyd mittels Natriumamalgam erhält man das *Dihydroxydiaminoarsenobenzol*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot As(OH) \cdot As(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, gelbe Flocken, l. in Salzsäure, F. 227°. — *Arsenophenylglycin* (s. oben), durch Reduktion der durch Kochen des Mononatriumsalzes der p-Aminophenylarsinsäure (1 Mol.) mit Chloressigsäure (2 Mol.) in wss. Lsg. entstehenden *Phenylglycinarsinsäure*, $C_6H_4(NH \cdot CH_2 \cdot COOH)AsO(OH)_2$, mittels schwefliger S., rotbrauner Nd., bezw. Pulver, ll. in Soda mit gelber Farbe, unl. in A., Ä., Bzl. und verd. Mineralsäuren, l. in Anilin und Pyridin. — *Arsenooxanilinsäure*, durch Reduktion der *Oxalylarsanilsäure*, $COOH \cdot CO \cdot HN \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ (erhältlich durch Erhitzen von p-aminophenylarsinsaurem Natrium mit Oxalsäure, weißes Krystallpulver, das bei 360° noch nicht schm., l. in h. W., in Alkal. und Alkalicarbonat, unl. in SS. und wl. in Methylalkohol), mittels Hydrosulfit bei —15°, hellgelber Nd., unl. in organischen Mitteln, l. in Alkalien, die sie in eine unl. Verb. überführen.

Kl. 12q. **Nr. 206343** vom 18/7. 1907. [4/2. 1909].

Chemische Fabrik les Établissements Poulenc Frères, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Gold in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten.* Zur Darst. von Gold in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten wird nach diesem Verf. eine sterilisierte, alkal. Lsg. von *p-aminophenylarsinsaurem Natrium, p-aminobenzolsulfosaurem Natrium* oder *1-aminonaphthalin-4-sulfosaurem Natrium* oder von Alkalisalzen anderer *Aminosäuren der aromatischen Reihe*, bei denen der Säurerest u. die Aminogruppe in demselben Benzolkern enthalten sind, mit einer alkal. gemachten wss. Chlorgoldlsg. vermischt. Bemerkenswert ist, daß die freien Amine, wie z. B. Anilin und Naphthylamin, wenn sie mit einer Lsg. von Chlorgold versetzt werden, die Reduktion des Goldsalzes bewirken; die Fl. wird zwar dunkelrot gefärbt, nach kurzer Zeit entsteht jedoch ein Nd. von pulverförmigem, schwarzen Golde. Chemisch weisen die in den verschiedenen Fällen nach dem vorliegenden Verf. erhaltenen kolloidalen Lsgg. keine wesentlichen Unterschiede auf; vom medizinischen Standpunkte aus ist aber die Vereinigung von kolloidalem Gold mit p-aminophenylarsinsaurem Natrium (*Atoxyl*) besonders zweckmäßig.

Kl. 12q. **Nr. 206344** vom 1/12. 1907. [2/2. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung der m-Aminophenylarsinsäure (Metarsanilsäure).* Die Reduktion der durch Nitrieren von Phenylarsinsäure erhältlichen Nitrophenylarsinsäure zur entsprechenden m-Aminophenylarsinsäure ist bisher nicht gelungen; nach vorliegendem Verf. erfolgt die Darst. derselben aus der *Nitrophenylarsinsäure*, indem man diese entweder in alkoh. Lsg. mit *Natriumamalgam* behandelt oder zunächst durch Einw. von Schwefelammonium in die entsprechenden *Aminophenylsulfide* überführt und diese dann mit Metalloxyden in alkal. Lsg. behandelt. Da bei der Darst. dieser Sulfide ein Gemenge verschiedener Oxydationsstufen: $NH_2\overset{V.}{C_6H_4AsS_2}$ und $NH_2\overset{III.}{C_6H_4AsS}$ erhalten wird, so empfiehlt es sich, zur Entschwefelung *Kupferoxyd*

anzuwenden, wobei die Derivate des dreiwertigen Arsens zugleich wieder oxydiert werden. Die therapeutischen Zwecken dienende *m-Aminophenylarsinsäure* (*Metarsanilsäure*) schmilzt bei 212—214°, wodurch sie sich von der bei 230° noch nicht schm. p-Aminophenylarsinsäure unterscheidet. Sie krystallisiert aus W. in farblosen Prismen, wl. in h. W., mäßig l. in Methylalkohol, wl. in A., Eg. u. Ä. Von Alkalien und Mineralsäuren wird sie gelöst. Sie läßt sich leicht diazotieren und liefert mit Magnesiummischung erhitzt einen weißen Nd.

Kl. 12q. **Nr. 206345** vom 7/3. 1908. [2/2. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 6-Nitro-3-chlor-1-aminobenzol-4-sulfosäure, bezw. 6-Nitro-3-chlor-1-aminobenzol.* Äußerst einfach u. glatt im Vergleich zu den bisherigen Methoden gelangt man nach diesem Verf. zu der genannten Base, bezw. ihrer Sulfosäure, wenn man *3-Chlor-1-acetylaminobenzol* sulfiert und die dabei einheitlich entstehende *3-Chlor-1-acetylaminobenzol-4-sulfosäure* nitriert. Erwärmt man das mit etwa der vier- bis fünffachen Menge W. verdünnte Nitrierungsgemisch auf 70—80°, so tritt außerordentlich rasch und glatt Verseifung ein, und beim Aussalzen (z. B. mit Chlornatrium, Chlorkalium oder Chlorammonium) scheidet sich, großenteils schon in der Wärme, vollständig nach dem Erkalten, das Natrium-, bezw. Kalium- oder Ammoniumsalz der *6-Nitro-3-chlor-1-aminobenzol-4-sulfosäure* (das *Kaliumsalz* bildet glänzende, goldgelbe Blättchen, außerordentlich wl. in k. W.; Diazoverb. wl., gelblich gefärbt) ab. Verdünnt man dagegen das Nitrierungsgemisch nur mit so viel W., daß je 100 Tle. der in diesem enthaltenen Schwefelsäure etwa 20—30 Tln. W. entsprechen, und erhitzt man dann entweder einige Stunden im kochenden Wasserbad oder entsprechend kürzere Zeit bei höherer Temp., so treten Verseifung u. Abspaltung der Sulfogruppe gleichzeitig ein, und beim Eingießen der Reaktionsmischung in W. scheidet sich das *6-Nitro-3-chlor-1-aminobenzol* als rein gelbes Krystallpulver (swl. in W., aus A. oder Bzl. glänzende, schuppenförmige Blättchen, F. 124—125°) ab.

Kl. 12q. **Nr. 206455** vom 17/4. 1907. [2/2. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von in der Hydroxylgruppe acetylierten Diazoverbindungen der Aminophenole, Aminonaphthole und deren Sulfo- und Carbonsäuren.* Nach diesem Verf. werden die in der Hydroxylgruppe acetylierten Diazoverbb. von solchen Aminophenolen und Aminonaphtholen, welche die Hydroxyl- und Aminogruppe nicht in Orthostellung zueinander enthalten, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren, die in den meisten Fällen nur schwer zugänglich sind, in einfacher Weise erhalten, wenn man die Diazoverbb. der genannten Körper mit *Essigsäureanhydrid* in organisch-saurer Lsg. behandelt. Daß bei dem Verf. in der Tat Acetylverbb. entstehen, ergibt sich aus dem Umstande, daß die aus den Prodd. hergestellten Azofarbstoffe, deren Herst. erheblich schneller und mit besserer Ausbeute als aus den diazotierten Aminophenolen bezw. Aminonaphtholen selbst erfolgt, und aus denen sich die Acetylgruppe sehr leicht abspalten läßt, eine ganz erhebliche Verschiebung der Nuance zeigen.

Kl. 12q. **Nr. 206456** vom 6/12. 1907. [2/2. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arsenophenolen.* Wie nach Pat. 206057 (vgl. S. 962) Reduktionsprodd. der Arsenilsäure, werden nach vorliegendem Verf. aus den Oxyarylarsinsäuren oder den entsprechenden Oxyarylarsenoxyden durch Reduktion *Arsophenol* u. dessen Homologe und Derivate erhalten. Die bisher unbekannten, biologisch nicht so wirksamen *Oxyarylarsinsäuren* kann man z. B. durch Zers. der diazotierten Aminoarylarsin-

säuren gewinnen. Als Reduktionsmittel der *Oxyarylarsinsäuren* können z. B. Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür, Natriumhydrosulfit angewandt werden. Bei der Einw. schwächerer Reduktionsmittel, wie Jodwasserstoff, schweflige S., Phenylhydrazin, entstehen leicht *Oxyarylarsenoxyde*, die dann durch weitere Reduktion, z. B. zweckmäßig mit Natriumamalgam, in die Arsenophenole übergehen. — Das aus *p-Oxyphenylarsinsäure* erhaltene Arsenophenol bildet ein gelbraunes Pulver, das sich über 200° dunkel färbt und zers.; ll. in A., Aceton, Ä., unl. in Bzl. und Chlf., unl. in verd. Mineralsäuren, dagegen ll. in Natronlauge. Das so entstehende *Natriumsalz* kann aus konz. Lsg. durch A. gefällt werden und bildet getrocknet ein gelbes Pulver, ll. in W., schwerer l. in Methyl- u. Äthylalkohol. — Das aus *o-Kresolarsinsäure* (F. 180°, ll. in A., Aceton, Eg., Ätzalkalien u. Alkalicarbonaten, wl. in Bzl., unl. in Aceton u. Lg., erhalten durch Umkochen der Diazoverb. der *o-Methylaminophenylarsinsäure*) erhaltene *Arseno-o-kresol* bildet ein gelbrotes Pulver, das in seinem Verhalten dem vorgenannten Arsenophenol entspricht.

Kl. 12q. **Nr. 206638** vom 24/10. 1907. [6/2. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 1-Methyl-2-nitro-4-oxybenzol (o-Nitro-p-kresol)*. Das bisher nur in ungenügender Ausbeute erhältliche, technisch wichtige *o-Nitro-p-kresol* (F. 77°) wird in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man das aus Phosgen u. p-Kresolalkali erhältliche *p-Kresolcarbonat* nitriert und sodann verseift. Das intermediär erhaltene *o-Nitro-p-kresolcarbonat*, $(CH_3)^3(NO_2)^4C_6H_3—O—CO—O—C_6H_3(NO_2)^3(CH_3)^4$, bildet aus A. kleine, gelbe Nädelchen, F. 143—144°.

Kl. 12q. **Nr. 206904** vom 7/12. 1907. [11/2. 1909].

Louis Blumer, Zwickau i. S., *Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus o-Kresol und Formaldehyd*. Ein völlig geruchloses synthetisches Harz (vgl. Pat. 172877; C. **1906**. II. 724) erhält man, wenn man anstatt auf rohe Carbolsäure auf reines *o-Kresol Formaldehyd* oder *Formaldehyd abspaltende Mittel* bei Ggw. von Alkalien als Kondensationsmittel, zweckmäßig unter Luftabschluß, längere Zeit in der Wärme einwirken läßt. Arbeitet man nämlich bei gewöhnlicher Temp. oder unterläßt das nachträgliche Erhitzen, so entsteht bekanntlich ein krystallisierter Körper, der Homo-p-oxybenzylalkohol, $OH:CH_3:CH_2\cdot OH = 1:2:4$ (vgl. Pat. 85588; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. R. 322). Das neue Harz ist ll. in Alkoholen, Ketonen und Ä., wl. oder unl. in fetten Ölen, Terpentinölen und KW-stoffen; in sd. W. läßt es sich zu festen MM. verschmelzen.

Kl. 17c. **Nr. 205623** vom 12/8. 1908. [6/1. 1909].

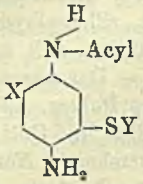
(Zus.-Pat. zu Nr. 201145 vom 11/2. 1908; vgl. C. **1908**. II. 738.)

Richard Stetefeld, Pankow-Berlin, *Verfahren zur Erzeugung homogener, fester Kältemischungen*. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß die Lsgg. (von Salzen, von Spiritus, Glycerin etc. in W.) den Gefrierzellen nicht auf einmal, sondern nach u. nach in geringen Mengen (tropfenweise, in dünnen Schichten etc.) zugeführt werden, zwecks Sicherung bestimmter Konzentrations- u. Gefrierintervalle und Anwendung höher Tempp. der Kältequelle.

Kl. 22a. **Nr. 205421** vom 3/9. 1907. [7/1. 1909].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen*. Diese mit β-Naphthol auf der Faser entwickelt, sehr reine, echte blaue Farbtöne ergebenden Baumwollfarbstoffe, welche durch den Gehalt einer „*SY*"-*Gruppe* in o-Stellung, worin ein Alkyl- oder Arylradikal oder die $CH_2\cdot CO_2H$-Gruppe bedeutet, charakterisiert sind, werden erhalten, wenn man die Monodiazo-

verbb. der Diamine nebenstehender allgemeiner Zusammensetzung, worin X ein Alkyl- oder Oxalkylradikal oder ein Halogenatom bedeutet, mit den CLEVEschen α-Naphthylaminsulfosäuren kombiniert, die erhaltenen Monoazofarbstoffe nach erneutem Diazotieren mit Naphthol u. dessen Sulfosäuren kombiniert u. hierauf verseift. Beschrieben ist der *Farbstoff* aus dem *Körper* $C_6H_2 \cdot Cl^1(NH \cdot CO \cdot CH_3)(S \cdot CH_2COONa)^4(NH_2)^5$ (in W. als Natriumsalz sll., beim Ansäuern fällt das Anhydrid als krystallinische M. aus), welcher aus $C_6H_2 \cdot Cl(NH \cdot Cl \cdot CH_3)SH \cdot NH_2$ durch Erwärmen mit Chloressigsäure in Ggw. säurebindender Mittel erhalten wird, der Farbstoff aus dem *Körper* $C_6H_2 \cdot (CH_3)^1(NH \cdot COCH_3)^2(S \cdot CH_2CO_2H)^4(NH_2)^5$ und der Farbstoff aus der Verb. $C_6H_2 \cdot Cl^1(NH \cdot COCH_3)^2(S \cdot CH_3)^4(NH_2)^5$ (in W. ll., aus konz. Lsgg. in der Kälte in derben Krystallen), welche durch Behandeln von $C_6H_2 \cdot Cl(NH \cdot COCH_3) \cdot SNaNH_2$ mit Methylsulfat erhalten wird.



Kl. 22a. Nr. 205661 vom 3/6. 1906. [8/1. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 204102 vom 26/4. 1906; vgl. C. **1908**. II. 1905.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung roter substantiver Disazofarbstoffe.* Wasserlösliche Farbstoffe, welche die ungebeizte Baumwolle nach Art der substantiven Farbstoffe direkt anfärben, werden erhalten, wenn man in dem Verf. des Hauptpat. 204102 die acidylierten 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäuren durch die in der *Aminogruppe aminoarylacidylierten* Derivate ersetzt, während nach Pat. 151017 (vgl. C. **1904**. I. 1381) unl. Prodd. erstrebt werden, die auf der Faser erzeugt werden sollen. Der Farbstoff, der durch Diazotieren der Kombination Anilin + p-Aminobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure und Kuppeln mit Aminobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure erhalten wird (schwarzgrünes, wasserlösliches Pulver), färbt ungebeizte Baumwolle schön gelbrot und waschecht an. Der Ersatz des Anilins durch o-Toluidin, m-Xylidin, p-Aminoacetanilid bedingt rötere, bezw. blauere Nuancen. Die entsprechenden Farbstoffe mit endständiger *p-Aminobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure* sind blaustichiger als diejenigen mit dem entsprechenden m-Derivat in Endstellung (vergl. unten Patent 205663). In ihren sonstigen Eigenschaften ist ein wesentlicher Unterschied nicht zu konstatieren.

Kl. 22a. Nr. 205662 vom 29/7. 1906. [7/1. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 204102 vom 26/4. 1906; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung roter Disazofarbstoffe.* Diese Abänderung des Verf. des Hauptpatents beruht auf der Beobachtung, daß man in diesem Verf. die als Endkomponente dienende 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure, bezw. deren Acidyl- und Thioharnstoffderivate in vorteilhafter Weise durch ihre *unsymmetrischen Harnstoffderivate* ersetzen kann, wie sie entweder durch Einw. von Phosgen und Ammoniak oder einfacher von cyansauren Salzen auf 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure (beide Methoden sind durch Beispiel erläutert) erhalten werden können. Die so erzielten Farbstoffe zeichnen sich vor denen des Hauptpatents teils durch klare Nuancen, teils durch größere Farbkraft aus.

Kl. 22a. Nr. 205663 vom 26/4. 1906. [9/1. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 204102 vom 26/4. 1906; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von gelbroten bis blauroten Disazofarbstoffen.* Zu ähnlichen, aber gelbstichigeren Prodd. wie nach dem Hauptpat. gelangt man, wenn man die p-Aminobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure durch ihr *Metaderivat* ersetzt.

Kl. 22a. Nr. 205664 vom 5/10. 1906. [7/1. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 204102 vom 26/4. 1906; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung roter Disazofarbstoffe.* Bei der weiteren Ausarbeitung des Verf. des Hauptpat. hat sich ergeben, daß man die freie 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure, bezw. ihre in der Aminogruppe acidylierten Derivate in Endstellung durch äquivalente Mengen des *Kondensationsprod. aus 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure* u. *Formaldehydbisulfit* ersetzen kann. Die damit erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich gegenüber den nach dem Hauptpat. erzielten durch erhöhte Löslichkeit und größere Reinheit der Nuance aus.

Kl. 22a. Nr. 205665 vom 7/5. 1907. [11/1. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 204102 vom 26/4. 1906; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von gelbroten bis blauroten Disazofarbstoffen.* Diese Abänderung des Verf. des Hauptpat. besteht darin, daß man die durch Vereinigung einer Diazoverb. mit p-Aminobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure erhältliche Kombination weiter diazotiert u. mit einem *Pyrazolon*, dessen *Sulfo-* u. *Carbonsäuren*, z. B. der *Pyrazolonsulfosäure aus Acetessigester* u. *Hydrazinsulfanilsäure*, kombiniert, wodurch man zu licht- und waschechten, aber gelbstichigeren Prod. als nach dem Verf. des Hauptpat. und dessen Zusätze gelangt.

Kl. 22a. Nr. 205666 vom 7/5. 1907. [9/1. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 204102 vom 26/4. 1906; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von gelbroten bis blauroten Disazofarbstoffen.* Bei weiterer Ausbildung der Verff. des Hauptpat. und besonders des Zus.-Pat. 205665 hat sich ergeben, daß ebenso wie die Farbstoffe aus Diazoverb. mit p-Aminobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure auch die Farbstoffe aus Diazoverb. mit m-Aminobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure beim Kuppeln mit den Pyrazolonen, bezw. deren Sulfo- und Carbonsäuren, z. B. dem *4-Sulfo-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* aus Hydrazinsulfanilsäure und Acetessigester, als Endkomponente wertvolle substantive Farbstoffe liefern. Diese ergeben auf ungebeizter Baumwolle gelbrote bis orange Färbungen, welche sich durch Säureechtheit auszeichnen.

Kl. 22b. Nr. 205551 vom 26/1. 1908. [2/1. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 205096 vom 30/11. 1907; vgl. S. 483.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe.* Es hat sich gezeigt, daß man zu denselben Farbstoffen wie nach dem Hauptpat. gelangt, wenn man zur Kondensation mit Monoalkylaminen an Stelle von Leukochinizarin-5-sulfosäure *Leuko-1,4-aminooxyanthrachinon-α-sulfosäuren*, bezw. *Leuko-1,4-monoalkylaminooxyanthrachinon-α-sulfosäuren* verwendet, welche man aus den 1,4-Aminooxy-, bezw. 1,4-Alkylaminooxyanthrachinon-α-sulfosäuren durch Behandeln mit geeigneten Reduktionsmitteln, z. B. mit Natriumhydrosulfit, in alkal. Lsg. erhält; so z. B. das *Natriumsalz der Leuko-1,4-aminooxyanthrachinon-8-sulfosäure* mittels Natriumhydrosulfit in alkal. Lsg. aus der 1-Amino-4-oxyanthrachinon-8-sulfosäure (erhalten aus 1-Methoxyanthrachinon-5-sulfosäure durch aufeinanderfolgendes Nitrieren, Reduzieren u. Abspalten der Methylgruppe), gelbe Krystalle, ll. in W. u. in k., konz. Schwefelsäure rein gelb, die wss. Lsg. färbt sich nach kurzem Erhitzen mit verd. Natronlauge blauviolett, indem 1,4-Aminooxyanthrachinon-8-sulfosäure zurückgebildet wird.

Kl. 22b. Nr. 205758 vom 29/11. 1906. [19/1. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M, *Verfahren zur Darstellung roter Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe.* Es wurde gefunden, daß man zu wertvollen roten Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe gelangt, wenn man *Benzaldehyddisulfosäuren mit mono- und dialkylierten m-Aminophenolen* und Homologen kondensiert, in den erhaltenen Leukodioxydisulfosäuren durch Erhitzen mit W. entziehenden Mitteln den Pyronring schließt und diese Pyronleukodisulfosäuren durch geeignete Oxydationsmittel in die Farbstoffe überführt. Diese zeichnen sich durch große Schönheit, Reinheit, Fluorescenz, leichte Löslichkeit, gutes Egalisierungsvermögen und hervorragende Echtheitseigenschaften aus. Gegenüber Rhodamin haben sie den Vorteil, daß die Farbbäder bedeutend besser ausgezogen werden.

Farbstoff aus *2,4-Benzaldehyddisulfosäure* und *Diäthyl-m-aminophenol.* Die zunächst erhaltene *Leukodisulfosäure* ist ein in W. außerordentlich wl. Krystallpulver; die *Pyronringschließung* geschieht durch Erhitzen mit 60%ig. Schwefelsäure, die gebildete Pyrondisulfosäure bildet rötlich flimmernde Blättchen; dieselbe wird durch Erhitzen mit Eisenchlorid in den Farbstoff übergeführt. Schöne, grüne, metallisch glänzende Blättchen, die zerrieben ein braunrotes Pulver darstellen und in W. ll. mit blauroter Farbe sind. Zum Färben kann entweder die Lsg. der Farbsäure oder die des durch Umsetzen mit Soda erhaltenen Natriumsalzes verwandt werden. Der Farbstoff färbt Wolle und Seide in prachtvollen reinen blauroten Tönen an; die Färbungen egalisieren sehr gut, sind gut alkaliecht, und das Bad wird gut erschöpft. Ähnlich ist der Farbstoff aus dem *Monoäthyl-o-amino-p-kresol*; die zunächst erhaltene *Leukodisulfosäure* bildet farblose, glitzernde Krystalle, die sich an der Luft schwach rosa färben. Der Farbstoff bildet aus W. grüne, metallisch glänzende Blättchen, die zerrieben ein hochrotes Pulver bilden; ll. in h. W., färbt Wolle und Seide in sehr reinen gelbroten Tönen von großer Brillanz, Echtheit, Fluorescenz und hervorragendem Egalisierungsvermögen.

Bibliographie.

André, C., Chimie Agricole. Chimie végétale. Paris 1908. 8. 568 pg. av. 14 figures. Mark 4,50.

Beiträge aus der Geschichte der Chemie. Dem Gedächtnis von G. Kahlbaum gewidmet von R. Abegg, J. Guareschi, B. N. Menschutkin, W. Ramsay u. a., herausgegeben von **P. Diergart**. Wien 1908. gr. 8 mit 1 Bildnis, 1 Tafel und Figuren. Mark 24.

Brauner, B, Periodisches System der Elemente von Mendelejew (internationale Atomgewichte). Wandtafel. Leipzig 1908. 1 Tafel in-fol. mit 14 SS. Text in-gr. 8. Mark 16. Einleitung allein Mark 1.

— Dasselbe. Zum Handgebrauche für Studierende. 1 Tafel in-4. 10 Stück Mark 0,50.

Smith, A., Einführung in die allgemeine u. anorganische Chemie auf elementarer Grundlage. Autorisierte Übersetzung von **E. Stern**. Karlsruhe 1908. 8. Leinenband. Mark 9.

L'ouvrage complet, 706 pg. av fig. Mark 12,50.

Wallerant, F., Cristallographie. Déformation des corps cristallisés, groupements, polymorphisme, isomorphisme. Paris 1908. 8. 523 pg. av. 230 figures. toile. Mark 15.

Schluß der Redaktion: den 1. März 1909.