

Apparate.

N. L. Müller, Rohrkolben. Der aus Jenaer Glas hergestellte Kolben (Abbildung im Original) besitzt ein in der Ausbauchung eingeschmolzenes, zur Mitte des Bodens, bezw. etwas seitlich führendes Rohr und eignet sich dadurch gut für Chlorierungen, Veresterung im HCl-Strom, Erhitzen von Reaktionsgemischen in verschiedenen Gasen, Wasserdampf- und *Vakuumdest.* (Bei letzterer hängt die Blasengröße nicht von der Öffnung des Rohres, sondern ausschließlich von der durch den Quetschhahn regulierbaren, eintretenden Luftmenge ab.) Gesetzlich geschützt. Zu beziehen von PAUL HAAK, Wien IX. (Chem.-Ztg. **33**. 173. 16/2.)

HÖHN.

Möker, Neue Gasbrennerformen. An der Hand von Abbildungen werden zwei (dem Bunsenbrenner ähnliche) Gasbrenner beschrieben, einer mit u. einer ohne Zuführung von Gebläseluft. In letztgenanntem Brenner wird durch eine injektorartige Anordnung eine sehr vollkommene Durchmischung von Gas u. Luft erzielt; zur Verhütung des Zurückschlagens der Flamme trägt die obere Öffnung des Brennerrohrs ein Gitterwerk von Nickelstreifen, so daß das Gasgemisch durch Kanäle von 2 mm im Quadrat u. 10 mm Tiefe austritt; in gewissem Sinne wirkt dieser Nickellkörper auch als Regenerator, indem er die Gase vorwärmt; die erreichte Temp. ist höher als die des gewöhnlichen Bunsenbrenners und praktisch in allen Punkten der Flamme dieselbe. — Die Brenner sollen in Zukunft geliefert werden von der Cambridge Scientific Instrument Company, Ltd., of Cambridge. (Chem. News **99**. 88 bis 89. 19/2.)

JOST.

H. Stoltzenberg, Doppelsylinderkühler und Kolonnenkühler mit Wassermantel. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 351. — C. 1908. II. 277.)

BLOCH.

W. Iwanowski, Apparat für „umgekehrte“ Filtration und seine Anwendung bei der Bestimmung der Rohfaser nach Weender.

Vf. benutzt zu diesem Zweck nebenstehenden App. (Fig. 24). *A* ist ein Glasrohr, in dessen erweitertes Ende die Filterschicht *a* hineingedrückt wird, die aus zwei Porzellanfilterplatten (mit Stoff oder Papier zwischen beiden) besteht, von einem Gummiring umgeben. Aus *B* wird die Luft angesogen. — Sehr brauchbar erweist sich der App. zur Best. der Rohfaser. (Vgl. KÖNIG, Die Unters. landw. u. gewerbl. wicht. Stoffe, 2. Aufl., S. 245.) Das zu untersuchende Material wird, wie üblich, mit verd. H_2SO_4 und zweimal mit W. behandelt. Die Lauge wird durch den App. mit eingelegtem Stofffilter abfiltriert u. der Rest samt Stofffilter mit Alkalien gekocht, wobei letzterer in Lsg. geht. Die alkal. Lsg. wird jetzt mit Hilfe von gewogenen Papierfiltern in

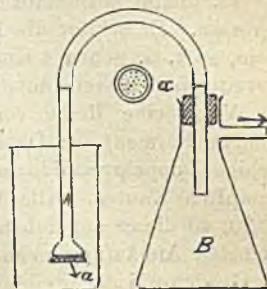


Fig. 24.

demselben App. abfiltriert (die Filter können nach Bedarf gewechselt werden), der Rest auf ein gewogenes Filter gebracht, und dieser nach dem Trocknen zusammen mit obigen Papierfiltern gewogen. (Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 40. 1753—56. 22/11. [Mai-Juni.] 1908. München. Gärungschem. Lab. d. K. Techn. Hochschule.)

FRÖHLICH.

Rob. Brandenburg, *Eine Haltevorrichtung des Gefäßes bei Dampfdichtebestimmungen nach dem Verdrängungsverfahren*. Um bei Dampfdichtebest. unter vermindertem Druck die Verbindung der Apparateile durch Schläuche und Schiffe möglichst zu vermeiden, wird der zu untersuchende, in einem zylindrischen Eisen- oder Nickelgefäß befindliche Körper durch magnetische Kraft im Wartungsraum des V. MEYERschen App. gehalten und im gegebenen Moment durch Ausschalten des Magneten in den Vergasungsraum fallen gelassen. Der Metallzylinder kann mit Platinblech umhüllt oder in Glas eingeschmolzen werden. Abbildungen im Original. (Chem.-Ztg. 33. 192. 20/2. Budapest.)

HÖHN.

Christian Hansen, *Über eine neue Form der v. Babo-Kraftschen kontinuierlich arbeitenden Quecksilberluftpumpe*. Durch Anbringung von zwei Fallröhren statt einer und verschiedene andere damit zusammenhängende Verbesserungen wird die Leistungsfähigkeit der Pumpe stark erhöht. Zu beziehen von DESAGA, Heidelberg. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 337—38. 19/2. [7/1.] Flensburg.)

HÖHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Marston Taylor Bogert, *Die Aufgabe der Chemie bei der Erhaltung unserer natürlichen Hilfsquellen*. Ausgehend von den Beschlüssen, die von einer von der amerikanischen Regierung im Mai 1908 einberufenen Konferenz zur Erhaltung der natürlichen Hilfsquellen gefaßt worden sind, bespricht Vf. ausführlich die den Menschen zur Verfügung stehenden natürlichen außerterrestrischen (Sonnenenergie) und terrestrischen (Atmosphäre, Wasser, Land) Hilfsquellen und schildert die Aufgaben, welche von der Chemie bei der Ausnutzung und Erhaltung dieser natürlichen Hilfsquellen zu erfüllen sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 125—54. An die Gesellschaft gerichtete Adresse des neu gewählten Präsidenten. Febr. 1909. [30/12. 1908.]

ALEXANDER.

Pietro Palladino, *Zufälliges (?) Übereinstimmen von Zahlen mit den Atomgewichten? — Zufälliges (?) annäherndes Übereinstimmen mit der Reihe von Mendelejeff?* Vf. nimmt bestimmte einfache Formen der Zusammenhäufung der greifbaren Materie an. Er erklärt die Entstehung dieser Formen durch Aneinanderlegen von Kugeln, so z. B. geben 4 Kugeln aneinandergelegt ein Tetraeder, durch Hinzugeben von weiteren 6 Kugeln entsteht ein Tetraeder von 10 Kugeln etc., man erhält auf diese Weise eine Reihe von Tetraedern. Vf. gibt noch folgende Grundformen (aptomone Formen) an: Oktaeder, reguläres Tetraeder mit abgestumpften Kanten, 6-flächige Doppelpyramide mit 3-seitiger Basis und diese Doppelpyramide mit abgestumpften Kanten. Alle übrigen Formen entstehen aus der Vereinigung von 2, 6, 20, 40 dieser angeführten einfachsten Formen. Die Anzahl der Kugeln in der einfachsten Anhäufung nennt Vf. das *absolute Gewicht*. Durch Division der absoluten Gewichte jeder Reihe der verschiedenen Formen mit einer als Einheit angenommenen Zahl, die gleich $\frac{1}{18}$ derjenigen Anhäufung ist, die dem O entspricht ($O: 16 = 3274,625 = M$), erhält man Zahlen und Reihen, die den Atomgewichten gleichkommen und die in Reihen angeordnet ungefähr gleich denjenigen von MENDELEJEFF sind.

Wasserstoff entspricht 1,0077 und wäre 825-mal kleiner, wie die kleinste Anhäufung seiner Reihen, diese Zahl steht sehr nahe dem Wert 770, den THOMSON als Beziehung zwischen M . des H-Atoms und derjenigen des Elektrons berechnet. Die Atome bestehen aus 5 der oben erwähnten Individuen, demnach ist die Einheit mit 5 zu multiplizieren, also $M = 16373,125$. Mit diesen Zahlen lassen sich viele physikalische und chemische Erscheinungen erklären, z. B. die Polyvalenz, über welche Vf. später berichten wird. Zum Schluß sind die mit Hilfe der angegebenen Zahlen berechneten Atomgewichte zusammengestellt. (Giorn. Farm. Chim. 58. 6 bis 12. Januar.)

HEIDUSCHKA.

S. Wojnicz-Sianożenki, *Das Guldberg-Waagesche Gesetz vom Standpunkte der Wahrscheinlichkeitstheorie*. Vf. beweist mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung, daß das bekannte GULDBERG-WAAGESche Gesetz eine direkte logische Folgerung der *Molekularhypothese* bildet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1676 bis 1684. 3/2. [5/1.] Kiew.)

V. ZAWIDZKI.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte in quaternären Systemen*. (Cf. Ztschr. f. physik. Ch. 59. 641; C. 1907. II. 2024; ferner 1909. I. 136 u. 505.) Vf. erörtert einige einfache Fälle theoretisch unter Anführung experimenteller Beispiele. Bezüglich der meisten Zahlen muß auf das Original verwiesen werden, da hier nur Zahlen für einzelne charakteristische Punkte angegeben werden können.

I. Es treten als feste Stoffe nur die Komponenten auf. Vf. stellt die Gleichgewichte für eine bestimmte Temp. graphisch mit Hilfe eines Tetraeders dar, dessen Eckpunkte die vier Komponenten angeben. Für einen festen Stoff und drei Lösungsmittel hat man bei dieser Temp. drei binäre Sättigungspunkte (mit dem festen Stoff gesättigte binäre Lsgg.), drei ternäre Sättigungskurven (mit dem festen Stoff gesättigte ternäre Lsgg.), eine quaternäre Sättigungsfläche (mit dem festen Stoff gesättigte quaternäre Lsgg.). Ein solches System stellt das *System Wasser-Methylalkohol-Äthylalkohol-Ammoniumnitrat* bei 30° dar. Löslichkeit von NH_4NO_3 bei 30° in W. 29,9%, A. 3,6%, Methylalkohol 16,7%. — Ganz ähnlich verhält sich auch das mit Fr. W. C. de Baat bearbeitete *System Wasser-Methylalkohol-Äthylalkohol-Kaliumnitrat*. Löslichkeit von KNO_3 bei 30° in W. 31,3%, wss. A. (7,5% W., 92,3% A.) 0,15%, wss. Methylalkohol (0,99% W., 98,58% Methylalkohol) 0,43%.

Hat man zwei feste Stoffe u. zwei Lösungsmittel bei konstanter Temp., so enthält die graphische Darst. im Tetraeder zwei quaternäre Sättigungsflächen, die entweder ganz außerhalb voneinander liegen oder sich schneiden. Bei der eutektischen Temp. gehen beide Fälle ineinander über; die Sättigungsflächen treffen sich dann nur in einem Punkt. Falls sie sich schneiden, muß die Schnittlinie (quaternäre Sättigungslinie) in den Flächen der beiden ternären Systeme, die aus den beiden festen Stoffen u. dem einen Lösungsmittel bestehen, also in den beiden ternären Sättigungspunkten des Systems endigen, wie Vf. aus der ζ -Fläche ableitet. Zwei Stoffe geben in allen Lösungsmitteln, in denen keine Entmischung eintritt und mit denen sie keine feste Verb. ausscheiden, immer Isothermen von gleichem Typus; dies gilt auch, wenn das Lösungsmittel ein Gemisch von konstanter Zus. ist. Zur genauen Darst. der quantitativen Verhältnisse in der Ebene sind immer zwei Projektionen nötig. Vf. erörtert einzelne Projektionsmethoden.

Bei drei festen Stoffen u. einem Lösungsmittel treten bei jeder Temp. und jedem Druck drei (quaternäre) Sättigungsflächen auf; falls sie sich alle drei gegenseitig schneiden, existieren 7 Sättigungspunkte (3 binäre, 3 tertiäre, 1 quaternärer) u. 9 Sättigungskurven (6 tertiäre, 3 quaternäre). Die (quaternäre) Sättigungsfläche einer Komponente ist im allgemeinen eine Fläche, die sich bis in diejenigen

Seitenebenen und Kanten des Tetraeders ausbreitet, welche in dem diese Komponenten darstellenden Eckpunkt zusammentreffen.

II. Das Auftreten binärer Verbindungen vermehrt die Sättigungsflächen um eine für jede Verb. Eventuelle Schnittlinien müssen auch hier stets in Tetraederflächen, und zwar in ternären Sättigungspunkten endigen. Von den möglichen Fällen erörtert Vf. eingehender die Fälle, daß von 4 Komponenten eine, zwei oder drei in festem Zustand, sowie eine feste binäre Verb. auftreten. Bezüglich der Einzelheiten müssen Interessenten auf das Original verwiesen werden.

Im System *Wasser-Äthylalkohol-Silbernitrat-Ammoniumnitrat* bildet sich das Doppelsalz $AgNO_3 \cdot NH_4NO_3$. Löslichkeit bei 30° (binäre Sättigungspunkte) in W. 73,0%, in wss. A. (6,83% W., 86,54% A.) 6,63%, von $AgNO_3 \cdot NH_4NO_3$ in W. 39,60% NH_4NO_3 und 41,09% $AgNO_3$, (ternäre Sättigungspunkte) von $AgNO_3 + AgNO_3 \cdot NH_4NO_3$ in W. 23,45% NH_4NO_3 und 58,93% $AgNO_3$, von $NH_4NO_3 + AgNO_3 \cdot NH_4NO_3$ in W. 52,49% NH_4NO_3 und 29,77% $AgNO_3$. Die Löslichkeit in absol. A. ist gering; theoretisch sind hier ebenfalls 2 ternäre Sättigungspunkte zu erwarten. Im quaternären System sind bei 30° drei Sättigungsflächen vorhanden, welche zwei Schnittlinien (quaternäre Sättigungslinien) für Sättigung an $AgNO_3 + AgNO_3 \cdot NH_4NO_3$, bzw. $NH_4NO_3 + AgNO_3 \cdot NH_4NO_3$ zeigen. $AgNO_3 \cdot NH_4NO_3$ ist in W. u. in 71,23% ig. A. unzers. l., zers. sich in 91,3% ig. A. unter Ausscheidung von $AgNO_3$.

Ähnlich verhält sich das System *Wasser-Äthylalkohol-Silbernitrat-Kaliumnitrat*. Das hier auftretende Doppelsalz $AgNO_3 \cdot KNO_3$ wird durch W. und 51,6% ig. A. unter Abscheidung von KNO_3 zers. Löslichkeit bei 30° (ternäre Sättigungspunkte) von $AgNO_3 + AgNO_3 \cdot KNO_3$ in W. 11,22% KNO_3 u. 69,01% $AgNO_3$, von $KNO_3 + AgNO_3 \cdot KNO_3$ in W. 25,00% KNO_3 und 46,45% $AgNO_3$.

IV. Einfluß einer Temperatur- oder Druckänderung. Die vorher besprochenen Diagramme gelten nur für eine bestimmte Temp. und einen bestimmten Druck und müssen sich daher mit dem Druck u. der Temp. ändern. Vf. bespricht den Einfluß der Temperaturänderung bei konstantem Druck, wenn als feste Phasen nur die 4 Komponenten auftreten. Man hat hier eine quaternäre, 4 ternäre und 6 binäre eutektische Temp., 4 quaternäre Sättigungskurven, die von den quaternären zu den ternären eutektischen Punkten gehen, 12 ternäre Sättigungskurven, welche die ternären eutektischen Punkte mit den binären verbinden. Die quaternären eutektischen Temp. sind niedriger als die ternären, diese wieder niedriger als die entsprechenden binären, u. die letzteren endlich niedriger als die reinen FF. der entsprechenden Komponenten, da, wenn als feste Stoffe nur die Komponenten auftreten, jede eutektische Temp. durch Zusatz einer neuen Komponente erniedrigt wird. Die quaternären Kurven müssen ihre Maximaltemp. in ihrem Schnittpunkt mit der Ebene haben, welche durch die drei den zugehörigen festen Phasen entsprechenden Punkte gelegt werden. Mit Hilfe dieses Satzes sind auch kompliziertere Fälle leicht abzuleiten. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 553—85. 16/2. 1909. [23/10. 1908.] Leiden. Anorg.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

F. A. H. Schreinemakers und Fr. W. C. de Baat, *Gleichgewicht in quaternären Systemen*. Das System *Wasser-Natriumchlorid-Bariumchlorid-Kupferchlorid*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. teilen ihre Verss. (cf. Chemisch Weekblad 5. 801; C. 1908. II. 1916) ausführlicher mit. Nachzutragen ist folgendes: Die Unters. wurde auf eine Temp. beschränkt und die Isotherme für 30° ermittelt. Löslichkeit in W. bei 30° (binäre Sättigungspunkte) von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 43,95% $CuCl_2$, von $NaCl$ 26,47% $NaCl$, von $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 27,6% $BaCl_2$; (ternäre Sättigungspunkte) von $NaCl + CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 10,25% $NaCl$ und 36,86% $CuCl_2$, von $NaCl + BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 23,74% $NaCl$ und 3,79% $BaCl_2$, von $BaCl_2 \cdot 2H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 2,71% $BaCl_2$ u. 42,34%

CuCl_2 ; (quaternärer Sättigungspunkt) von $\text{NaCl} + \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10,49%, NaCl , 36,12%, CuCl_2 u. 1,97%, BaCl_2 . (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 586—94. 16/2. 1909. [11/11. 1908.] Leiden. Anorg.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

Leo Grunmach, *Bestimmung der Oberflächenspannung und anderer physikalischen Konstanten von Essigsäure-Wasser-Gemischen*. (Vgl. BOLTZMANN-Festschrift S. 460 [1904].) Den Ausgangspunkt der Unters. bot die Frage, wie sich die physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeiten mit gleicher D. unterscheiden. Nun besitzen die Mischungen von Essigsäure mit W. ein Dichtemaximum bei 78% Essigsäure, d. h. bei einer Zus., die ungefähr der Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Es gibt also eine Reihe von je zwei Mischungen verschiedener Zus. und gleicher D. Die Oberflächenspannung dieser Mischungen wurde nach der schon früher vom Vf. benutzten Kapillarwellenmethode bestimmt. Die Wellen wurden durch Stimmgabeln erzeugt u. mit Mikrometernmikroskop sehr genau ausgemessen. Die Oberflächenspannungen sowie die spezifischen Kohäsionen nehmen mit steigendem Gehalt an Essigsäure kontinuierlich ab, laufen also der D. nicht parallel. Die Zähigkeit, für die ältere Messungen vorliegen, durchlaufen dagegen ein Minimum, das zwischen 15 und 30° von der Temp. nahezu unabhängig ist und mit der Lage des Dichtemaximums ungefähr übereinstimmt.

Die Brechungsexponenten wurden mit einem ABBESchen Totalreflektometer bestimmt. Mit steigendem Gehalt an Essigsäure wächst der Brechungsexponent bis zu einem Maximum u. nimmt in sehr konz. S. wieder ab, doch fällt dieses Maximum mit dem der D. nicht zusammen, sondern ist nach der Seite des Eg. hin verschoben. Die Beziehung zwischen D. und Brechungsvermögen läßt sich am besten durch die LORENTZsche Formel darstellen.

Das elektrische Leitvermögen konz. Mischungen wurde seiner Kleinheit wegen mit Gleichstrom an blanken Pt-Elektroden bestimmt, und zwar bei so kleinen Spannungen, daß eine merkliche Zers. des Elektrolyten noch nicht stattfindet. Da die Polarisation langsam eintritt, so kann man durch Best. der Kurve Zeitstromstärke bei konstanter Spannung auf den Anfangswert und die Polarisation Null extrapolieren und dadurch den Widerstand berechnen. Die gefundenen Werte schließen sich den für verdünntere Mischungen bekannten Zahlen gut an; das spezifische Leitvermögen nimmt in dem Intervall von 43,9—99,6% Essigsäure mit steigender Konzentration beständig ab. (Ann. der Physik [4] 28. 217—58. 4/2. 1909. [13/11. 1908.]) SACKUR.

Pietro Palladino, *Beitrag zum Studium der Capillarität*. 1. Der Erhöhung des Capillarmeniscus, der bei der Berührung eines festen mit einem benetzenden fl. Stoff entsteht, entspricht ein Druck des festen gegen den fl. Stoff. 2. Taucht ein fester Körper in 2 übereinandergeschichtete Fl., so entsteht an der Berührungsstelle beider Fl. in der unteren ein konvexer Meniscus. 3. Die Art des festen Körpers kann einen Einfluß auf den Meniscus haben. So geben Methylendibromid oder -dijodid unter W. folgende Meniscus: Konvex mit Quarz, Glas, Glimmer, Mg, Al etc. Konkav mit Pt, Au, Pb, Zn, Sn, Cu etc. 4. Mit demselben festen Körper kann man verschiedene Arten von Meniscus haben, je nach der unteren Fl., so erhält man mit Methylendichlorid unter W. u. Mg oder Al einen konkaven Meniscus. 5. Besteht die untere Fl. aus 2 mischbaren Bestandteilen, welche verschiedene Meniscus ergeben, so entsteht, je nach dem Vorherrschen der einen oder der anderen Fl., der eine oder der andere Meniscus, welcher mit Zunahme der anderen Fl. allmählich = 0 wird und dann in den anderen übergeht. 6. Feste, in den Fl. gel. Stoffe kehren den Meniscus nicht um, obwohl bei gesättigten Fl. der Meniscus manchmal fast verschwindet. (Giorn. Farm. Chim. 58. 5—6. Januar.) HEIDUSCHKA.

Adolf Heydweiller, *Eine einfache Beziehung zwischen Dichte und Dissoziationsgrad wässriger Salzlösungen*. Zwischen dem äquivalenten Dichtezuwachs gegen W von der gleichen Temp. $\frac{s-1}{m}$ und dem Äquivalentleitvermögen $\Lambda = \frac{k}{m}$ besteht für ca. 0,1–5-n. Lsgg. von Elektrolyten eine lineare Beziehung:

$$\frac{s-1}{m} = A''\Lambda + B,$$

wo A'' und B von der Konzentration unabhängige Konstanten sind. Folglich gilt auch die Gleichung: $\frac{s-1}{m} - A'' \cdot \Lambda_{\infty} i + B = A_i i + B_i (1-i)$. Die Anwendung der Gleichung auf NaCl u. CaCl₂ wird gezeigt. A , u. B , wurden durch graphische Interpolation gefunden. Die Übereinstimmung ist so gut, daß man die *Dichten aus dem Leitvermögen* oder die *Leitvermögen aus den Dichten der Lösungen ableiten* kann. Von 67 durchgerechneten Elektrolyten folgen 51 der Regel (0,1 bis 5-n. Lsgg.). In den 16 Ausnahmefällen ist, scheint es, die Ableitung des Dissoziationsgrades aus dem Leitvermögen nicht einwandfrei (Komplexbildung, Hydrolyse oder Stufendissoziation). Zu den Ausnahmen gehören die *Cadmiumsalze*, Salze der *magnetischen Metallgruppe*, *Sulfate*, *Calciumchromat*, *Phosphor-*, *Schwefel-* und *Essigsäure*. In höheren Konzentrationen (unterhalb 5-n.) gehorchen auch *Salpetersäure*, *Natronlauge* und *Calciumnitrat* der Regel nicht. Bei Schwefelsäure scheinen zwei distinkte Kurven vorhanden zu sein. Die Werte von A , u. B , werden tabelliert. Ist das Äquivalentgewicht M , die D . des wasserfreien Salzes s , so ist $\frac{M}{1000} \frac{s_1 - 1}{s_1}$ der Teil der Dichteänderung, der (unter der Annahme der Additivität des spezifischen Volumens) darauf zurückzuführen ist, daß ein Teil der Wassermolekeln durch die spezifisch schwereren Salzmolekeln ersetzt wird. In der Tat ist $\frac{M}{1000} \frac{s_1 - 1}{s_1}$ wenig von B , verschieden. Dasselbe gilt z. B. für Rohrzucker in 3-n. Lsg. Die Ionenkonstante A_i ist etwa additiv. $A_i - B_i$ ist zum Teil auf Elektrostriktion zurückzuführen. Der Elektrostriktionsdruck berechnet sich danach für Normallsgg. auf 100–600 Atmosphären, ein wahrscheinlicher Wert. Die Dissoziationstheorie gibt also auch hier so klare Zusammenhänge zwischen verschiedenen physikalischen Konstanten der Lsgg., wie keine andere Theorie. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 7. 37–44. 30/1. 1909. [Dez. 1908.] Rostock. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifsw.

B. B. Turner, *Die Leitfähigkeitsgrenze und der Ionisationsgrad alkoholischer Lösungen*. Die Leitfähigkeit von *Kaliumjodid* wurde in Verdünnungen bis zu 450 000 l gemessen, und festgestellt, daß die molekulare Leitfähigkeit bei 25° und 20 000 l ein Maximum von $48,5 \pm 0,5$ reziproken Ohm erreicht. Ein ähnliches Maximum scheint bei allen Tempp. zu bestehen. Aus Messungen bei 0, 15, 20, 25, 50, 65° und zwei Messungen in versiegelter Zelle bei 78° ist zu schließen, daß der Temperaturkoeffizient der Ionisation, schwach für stärkere Lsgg., deutlicher für sehr verd. Lsgg., wächst mit steigender Temp. Bei einer gegebenen Temp. wächst der Temperaturkoeffizient mit wachsender Verdünnung. Die Ionisation nimmt mit steigender Temp. beträchtlich ab. Eine 0,1-n. Lsg. ist zu 49% bei 0°, zu 46% bei 25° und zu 35% beim Kp. dissoziiert. Der Temperaturkoeffizient für reinen A. ist viel kleiner als für A. mit einer Leitfähigkeit von $0,3 \cdot 10^{-6}$ reziproken Ohm. Die Resultate, die mit *Lithiumchlorid* und *Bromid* erhalten worden sind, werden ebenfalls mitgeteilt, aber wegen ihrer geringeren Genauigkeit nicht diskutiert. (Amer. Chem. Journ. 40. 558–74. 18/12. [3/11.] 1908. JOHNS HOPKINS Univ. Physikal.-Chem. Lab.)

LEIMBACH.

M. de Broglie, *Untersuchungen über die elektrischen Zentren mit schwacher Beweglichkeit in den Gasen*. Die durch Disaggregation der Gasmoleküle durch die Wirkung von Strahlen oder elektromagnetischen Störungen entstehenden Ionen enthalten gleiche und entgegengesetzte Ladungen, um welche sich eine Hülle von neutralen, gewöhnlichen Molekülen gruppiert. Der positive Teil enthält fast die ganze ursprüngliche Masse, während der negative wenigstens tausendmal kleiner ist. Letztere bezeichnet Verfasser als kleine Ionen. Sie werden durch RÖNTGEN-, LENARD-Strahlen oder Kanalstrahlen erzeugt. Sie bewegen sich im Einheitsfeld mit einer Geschwindigkeit von etwa $\frac{1 \text{ cm}}{1 \text{ Sek.}}$. Andere

Ionen, wie sie sich in mit der Emanation des P beladener Luft finden, wie sie von der Leuchtgasflamme ausgesandt werden, haben eine weit geringere Geschwindigkeit, die bis auf $\frac{1}{300}$ mm heruntergehen kann. Nimmt man für beide Ionenarten gleiche Ladungen an, so ist der Unterschied der Geschwindigkeiten auf den Unterschied der Massen zurückzuführen. Die langsamen Ionen werden als große Ionen bezeichnet. Vf. hat es sich zur Aufgabe gestellt, eine von LANGEVIN aufgestellte Theorie über die Entstehung großer Ionen infolge gleichzeitiger Ggw. von neutralen Teilen und kleinen Ionen quantitativ zu prüfen und gibt zuerst eine Darst. dieser Theorie, der die ausführliche Beschreibung der Methoden, Apparate u. Verss. folgt. Letztere beziehen sich auf Gase, die mittels einer Einrichtung gewonnen wurden, welche die in einer Flamme herrschenden Versuchsbedingungen (hohe Temperatur, chemische Verbrennung) nachzuahmen und zu variieren gestattet; ferner auf zwei Typen von leitenden Gasen (Flammengas u. Funkengas), welche neben geladenen Kernen neutrale enthalten; dann auf die Eigenschaften von Gasen, die durch verschiedene Fil. geleitet waren, und schließlich auf den direkten, optischen Nachweis von geladenen und nicht geladenen Kernen, die in den Gasen suspendiert sind.

Die Ergebnisse der umfangreichen Abhandlung, deren Einzelheiten sich nicht kurz referieren lassen, sind die folgenden: 1. a) Ein Gemisch von *Luft* u. *Wasserstoff*, das ein auf Rotglut erhitztes Rohr passiert hat, enthält materielle, positiv und negativ geladene Kerne (centres) von der Beweglichkeit der großen Ionen. b) Diese Erscheinung ist an die B. kondensierbarer Prodd., wie z. B. von W., gebunden; sie fehlt daher, wenn die entstandenen Prodd. alle in der Kälte gasförmig sind, wie in einer Mischung von Luft u. CO. c) Die Natur der Leitfähigkeit des Gases, das die Flamme von in trockener Luft verbrennendem CO liefert, bestätigt diese Resultate; es erzeugt nur kleine Ionen. 2. a) In einem Gas können neutrale Kerne in Suspension bleiben mit der Fähigkeit, in große Ionen überzugehen unter dem Einfluß verschiedener Mittel, die, wie Ra, X-Strahlen, ultraviolette Strahlen, Kohlenoxydflamme, kleine Ionen erzeugen können. b) Solche Kerne existieren speziell in den Gasen von Flammen. c) Sie besitzen die bemerkenswerte Eigenschaft, sich durch Durchleiten durch ionisierende Fil., wie W., Salzlgg., Alkoholen, zu laden. 3. a) Das Studium des Durchleitens (barbotage) der Gase durch Fil. hat Vf. veranlaßt, die Fil. in zwei Gruppen zu teilen, je nachdem sie den Gasen geladene Ionen oder neutrale Kerne geben. b) Die Wrkg. des Ra auf Gase, die mit ionisierenden Fil. in Berührung waren, zeigt die Besonderheit, die Zahl der geladenen Kerne zu vermindern. c) Schließlich hat Vf. die Eigenschaft dieser Fil., neutrale Kerne, die schon vorher in dem Gase existierten, zu laden, entdeckt und untersucht. 4. Bei der ultramikroskopischen Unters. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1010; C. 1908. II. 134) des suspendierten Staubes in einem leitenden Gase unter der Wrkg. eines elektrostatischen Feldes wurde die Ggw. von positiven und negativen Ionen und neutralen Kernen beobachtet. Die Messung ihrer Beweglichkeiten bestätigte die früheren, mittels der elektrometrischen Methode erhaltenen Resultate. (Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 5—69. Januar.)

John S. Townsend, *Die Ladungen der Ionen in Gasen und die Wirkung des Wasserdampfes auf die Bewegung negativer Ionen*. Die Ladung eines positiven Gations ist, wie der Vf. früher (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 80. 207; C. 1908. I. 1444) gefunden hat, doppelt so groß wie die eines negativen Ions, welche letztere ebenso groß ist wie die Ladung eines einwertigen Ions in einem fl. Elektrolyten. Es wird jetzt gezeigt, daß positive und negative Ionen sich ferner dadurch unterscheiden, daß die Anwesenheit minimaler Mengen von Wasserdampf die Bewegung negativer Ionen im elektrischen Feld stark beeinflußt, während eine solche Wrkg. des Wasserdampfes auf die Bewegung positiver Ionen nicht besteht. — Die Ionen wurden durch sekundäre Röntgenstrahlen erzeugt, die von einer Messingoberfläche ausgingen. Es ergab sich, daß unter Umständen die Sekundärstrahlen positive und negative Ionen mit einatomiger Ladung produzieren (z. B. wurde für positive Ionen der Wert $Ne = 1,26 \times 10^{10}$, für negative $1,24 \times 10^{10}$ erhalten), so daß also positive Ionen mit einfacher und mit doppelter Atomladung möglich sind. Es scheint, daß die durchdringungsfähigeren Strahlen positive Ionen mit zwei Atomladungen erzeugen. — Einzelheiten über den Einfluß des Wasserdampfes auf die Bewegung negativer Ionen entziehen sich wie ihre mathematische Behandlung einer kurzen Wiedergabe. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 81. 464—71. 31/12. [12/11.*] 1908.)

BUGGE.

S. B. Milner, *Über die Natur der Stromträger im elektrischen Funken*. In Fortsetzung einer Arbeit von SCHUSTER und HEMSALECH (Phil. Trans. A. 193. 189) wurden die Stromträger im Induktionsfunken bei Anwendung monochromatisches Lichtes verschiedener Metalllinien untersucht. Das in einem rotierenden Spiegel entstehende Bild des Funkens wurde mit dem Spektroskop photographiert. Als Elektroden dienten die Metalle Aluminium, Antimon, Wismut, Cadmium, Calcium, Kupfer, Blei, Magnesium, Quecksilber, Nickel, Platin, Natrium und Zinn. Die Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, daß die Stromträger des Induktionsfunkens aus Metaldämpfen bestehen, deren Atome elektrisch geladen sind. Die Bewegung des Dampfes nach dem Zentrum des Funkens hin ist hauptsächlich durch die Wrkg. des Feldes auf die geladenen Atome bedingt. Die Stromträger, die den verschiedenen Linien entsprechen, zeigen ganz verschiedenes Verhalten u. können danach in 3 Gruppen eingeteilt werden, deren Beschreibung im Referat zu weit führen würde. Die Geschwindigkeit der einzelnen Stromträger ist jedoch stets die gleiche. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 81. 299—300. 11/9. [5/3.] 1908.)

SACKUR.

Ph. A. Guye, *Experimentaluntersuchungen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften einiger Gase in Beziehung zu den Revisionsarbeiten über das Atomgewicht des Stickstoffs*. Zur Ergänzung des Referates S. 713 seien noch folgende Daten nachgetragen:

Gas:	Gewicht eines Liters bei 0°	Druck (reduziert) mm Hg	Gas:	Gewicht eines Liters bei 0°	Druck (reduziert) mm Hg
SO ₂ . . .	2,1789 g	570	CH ₃ Cl . .	1,6495 g	547,40
„ . . .	1,9802 „	518,2	„ . . .	1,0228 „	341,45
„ . . .	1,4456 „	370	H ₂ S . . .	1,5392 „	760
„ . . .	1,1820 „	311,3	CH ₄ . . .	0,7168 „	„
(CH ₃) ₂ O . .	1,3790 „	501,37	C ₂ H ₆ . . .	1,3567 „	„
„ . . .	1,0391 „	379,40			

Gas:	Kompressibilitätskoeffizienten bei 0°:	
	40—70 cm Hg	0—1 Atom
H ₂	— 0,000 006 9	— 0,000 52
He (approx.)	— 0,000 007 9	— 0,000 60
O ₂	+ 0,000 012 7	+ 0,000 97
(CH ₃) ₂ O	—	+ 0,026 56
CH ₃ Cl	—	+ 0,022 15

Vf. hat diese Unterss. gemeinsam mit JACQUEROD, PINTZA, DAVILA, SCHEUER, BRINER, BAUME und PERROT ausgeführt. (Sep. aus Mémoires de la société de physique et d'histoire naturelle de Genève 35. 547—694. Januar. Genf. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) LÖB.

H. L. Callendar, *Über den Dampfdruck und osmotischen Druck eines flüchtigen, gelösten Stoffes*. Ist die osmotische Membran für den Dampf der Lsg. durchlässig, nicht aber für die fl. Phase, so ist die Änderung des Gesamtdampfdruckes dp der Lsg. bei einer Änderung des hydrostatischen Druckes dP gegeben durch die Gleichung: $\sum c U dP = v dp$, wo $c_1, c_2 \dots$ die Konzentration der Bestandteile in g per g des Dampfes, U_1, U_2 etc. die spez. Volumina der Bestandteile in der Lsg. u. v das spez. Volumen der ganzen Dampfphase bedeutet. (Proc. Royal. Soc. London. Serie A. 81. 336. 9/11. [17/6.] 1908. Imperial College of Science and Technology.) LEIMBACH.

A. Makowiecki, *Über eine Beziehung zwischen der Zusammensetzung des Dampfes und der Lösung binärer Gemische, die Maxima und Minima des Dampfdruckes aufweisen*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 216. 752; C. 1908. II. 392. 1567.) VAN DER WAALS hatte für binäre fl. Gemische folgende Beziehung zwischen der Zus. X_1 (in Molenbrüchen) der Lsg. und des mit ihr koexistierenden Dampfes X_2 abgeleitet:

$$\frac{X_2}{1-X_2} = \frac{X_1}{1-X_1} e^{\frac{d\mu_1}{dx_1}}, \quad (1)$$

in welcher μ_1 das GIBBSsche Potential der einen Komponente der Lsg. bedeutet. Experimentell wurde diese Gleichung bei jetzt nicht geprüft. Vf. versucht, sie auf binäre Gemische mit Maxima oder Minima des Dampfdruckes anzuwenden. Zu dem Zwecke zerlegt er die Gemische solcher Flüssigkeitspaare in zwei Teile, nämlich in Gemische der einen reinen Komponente A mit der Maximumlösung (Gemisch, das das Maximum oder Minimum des Dampfdruckes aufweist), und in Gemische der Maximumlsg. mit der zweiten reinen Komponente B. Hierauf drückt er die Zus. jener Gemische in derjenigen der Maximumlsg. aus. Wird dies ausgeführt, dann zeigt sich, daß bei derartiger Ausdrucksweise die VAN DER WAALSsche Gleichung (1) die einfache Gestalt:

$$\frac{X_2}{1-X_2} = \frac{X_1}{1-X_1} K \quad (2)$$

annimmt, d. h. daß $\frac{d\mu_1}{dx_1}$ konstant wird. Das Zutreffen der Gleichung (2) beweist Vf. rechnerisch für das von ihm früher untersuchte System Diäthylenäther + Wasser, sowie die von ZAWIDZKI (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 129; C. 1900. II. 1005) studierten Systeme: Aceton + Schwefelkohlenstoff, Methylat + Schwefelkohlenstoff, Äthylacetat + Äthyljodid und Aceton + Chloroform. Aus der Gültigkeit dieser

Gleichung folgt weiter, daß der Verteilungskoeffizient der betreffenden Komponenten zwischen der Dampf- und Flüssigkeitsphase für jede Kategorie der Gemische eine konstante Größe darstellt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1715—35. 3/2. [5/1.] Petersburg. Chem. Lab. d. Technolog. Inst.)
V. ZAWIDZKI.

J. Thovert, *Einfluß der Qualität der Beleuchtung auf die photographische Wiedergabe der Farben*. Die autochrome Platte eignet sich nur für Belichtung mit Tageslicht. Der Vf. hat die Empfindlichkeit ihrer Emulsion dadurch modifiziert, daß er einen sehr schwach gefärbten Äsculinschirm verwendete, der die Strahlen von sehr kurzer Wellenlänge (bis zu $\lambda = 0,41$) absorbierte. Dadurch sollte die Brauchbarkeit der Platte auch für künstliches Licht ermöglicht werden. Es zeigte sich, daß diese Erwartung sich nicht erfüllt. Speziell die mit Magnesiumlicht erhaltenen Photographien weisen Empfindlichkeitslücken im Grün auf. Durch geeignete Behandlung mit *Erythrosin* erzielt man zwar befriedigende Resultate im Magnesiumlicht, aber dann ist die Platte wieder für Tageslicht unbrauchbar. Aus diesen Ergebnissen werden theoretische Folgerungen abgeleitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 36—38. Januar.)
BUGGE.

J. W. Bispham, *Potentialgradient in Glimmentladungen von einer Spitze zu einer Ebene*. OBERMAYER hat (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 1891. 127) *Glimmentladungen* von einer geladenen Spitze zu einer Ebene beschrieben, bei denen Streifen sichtbar sind. Der Vf. hat diese Entladungen genauer untersucht und findet, daß alle Formen der „gestreiften“ Entladungen intermittierenden Charakter zeigen. Beim *Wasserstoff* wurden, bei einem Druck von 1 cm Hg, zwei Arten einer kontinuierlichen Entladung beobachtet: Bei schwachen Strömen tritt die Lichterscheinung nur in der Nähe der Spitze auf, bei starken Strömen stellt sich eine Glimmentladung an der Spitze ein, bei der eine geringere EMK. den stärkeren Strom unterhält, und die Form der Entladung derjenigen gleicht, die zwischen kleinen ebenen Elektroden erhalten wird. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 81. 477—95. 31/12. [11/11.*] 1908. Cambridge. Cavendish Lab.)
BUGGE.

Otto Reichenhelm, *Über die Erzeugung von Fluorescenz durch Kathodenstrahlen*. Die rubinrote bis sattblaue Fluorescenz von evakuierten Glas- u. Quarzgefäßen ist nicht auf positive Elektronenstrahlen, sondern auf Striktionskathodenstrahlen zurückzuführen. Man kann diese Fluorescenz unter Umständen auch durch Strahlen erzeugen, die direkt von der Kathode ausgehen. Die Al-Kathode war von einem Glasrohr umgeben, das über die Kathode noch hinausging. Ein im Strahlengang befindliches, sehr reines Stück amorphen Quarzes leuchtete, von einem scharfen Kathodenstrahl getroffen, bei geeigneter Verdünnung des Sauerstoffs erst rot, dann violett, dann himmelblau. Das Blau ist die *Eigenfluorescenzfarbe des Quarzes*, das Rot rührt vom Sauerstoff her. Bei *Glas* ist die blaue Nuance dunkler. Die Entstehung der Fluorescenz kann von Absorption von Primärstrahlen oder von Emission von Sekundärstrahlen herrühren. Der Vf. verwendet eine kleine, hoch erhitzte Glasoberfläche als Kathode. In einem Glasknopf liegt eine Schleife aus Pt-Draht, die als Heizdraht dient und zugleich mit dem negativen Pol der Influenzmaschine verbunden ist; der Glasknopf ist von einer weiteren Glasröhre umgeben. Bei genügender Stromstärke beginnt die Spitze des Glasknopfes blau zu fluorescieren; die Farbe geht bei zunehmender Entglasung in Bläulichweiß über. Die nächstliegende Erklärung ist die, daß man es mit Leuchterscheinungen zu tun hat, die durch die Emission von Elektronen verursacht werden. Auch *krystallisierter Quarz*, *Porzellan* und *Calciumoxyd* fluorescieren bläulich. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 7. 45—49. 30/1. 1909. [18/12.* 1908.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Alan A. Campbell Swinton, *Die Okklusion von Gas und die Fluorescenz der Glaswände von Crookeschen Röhren*. Der Vf. hat früher (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 79. 134—37) den Schluß gezogen, daß das von den Glaswänden der *Crookeschen Röhren* okkludierte Gas dort mechanisch hineingetrieben sei. Seine Ansicht erfuhr eine Kritik seitens J. J. THOMSON (Engineering 1907. 387), R. POHL (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 306—14; C. 1907. II. 1376) u. SODDY u. MACKENZIE (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 80. 92—109; C. 1908. I. 1360). In der vorliegenden Arbeit werden neue Verss. beschrieben, die zu folgendem Ergebnis führen: Es ist höchst wahrscheinlich, daß im ersten Stadium das Eindringen des Gases in das Glas mechanisch vor sich geht. Denn die Strecke, um welche die Gasbläschen hineingetrieben werden, entspricht der Maximaldistanz, bis zu der Kathodenstrahlen Aluminium durchdringen. Wird das Glas erhitzt, so wandern die Gasblasen tiefer in das Glas, und in dieser Phase spielt möglicherweise Diffusion und vielleicht auch Oberflächenspannung eine wichtige Rolle.

Weitere Versuche hatten die „Ermüdung“ des Glases in bezug auf *Fluorescenz* zum Gegenstand. Es zeigte sich, daß in einigen Fällen diese Ermüdung durch Ablagerung minimaler Mengen von Al (oder anderem Elektrodenmaterial) oder Kohlenstoff auf dem Glas bedingt ist. In anderen Fällen aber, in denen auch bei sorgfältigster Unters. keinerlei derartige Abscheidung beobachtet wird, ist die Ermüdung zurückzuführen auf das Eindringen des Gases in das Glas. Denn die Dicke der Schicht des ermüdeten Glases ist größer als die der oberflächlichen Ablagerungen von C oder Al, die zwar in diesen Fällen auch die Phosphorescenz vermindern, aber nicht die Hauptursache der Ermüdung sind. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 81. 453—59. 31/12. [12/11.*] 1908.)

BUGGE.

Richard C. Maclaurin, *Über optische Dispersionsformeln*. Die Formel:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + \alpha} = \frac{K - 1}{K + \alpha} + \frac{c_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{c_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$$

liefert für *Steinsalz* sowohl als auch für *Fluorit* gutstimmende n -Werte. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 81. 367—77. 9/11. [2/7.] 1908. New-York. Columbia-Univ.)

LEIMBACH.

T. Martin Lowry, *Messung der Rotationsdispersion im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums*. Die vom Vf. angewandte Methode, im wesentlichen eine Verbesserung der PERKINSchen, gestattet *polarimetrische Messungen* im Bereich der ganzen Skala. Sie hat den Vorteil, neben Flammenspektren die von Metallbogen erzeugten Linienspektren für diesen Zweck nutzbar zu machen. In einer Tabelle werden die bei den Messungen benutzten Wellenlängen und die Werte für die *Rotation* von *Camphocarbonsäuremethylester* zusammengestellt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 81. 472—74. 31/12. [19/11.*] 1908.)

BUGGE.

Wojciech Swiętosławski, *Thermochemische Analyse organischer Verbindungen*. II. Aromatische Reihe. (Forts. von S. 498.) Die Analyse der Bildungswärmen verschiedener Kohlenstoffbindungen der aliphatischen Verbb. hatte Vf. zur Einteilung dieser Bindungen in gesättigte und ungesättigte geführt. Unter *gesättigten Bindungen* versteht er solche, deren Bildungswärmen konstant, also unabhängig von dem Mol.-Gew. der betreffenden Verbb. sind. Dagegen werden die Bildungswärmen *ungesättigter Bindungen* sowohl durch die Größe des Mol.-Gew., wie durch die Struktur der betreffenden Kohlenstoffverbb. mehr oder weniger beeinflußt. Von den verschiedenen Bindungen des Kohlenstoffs mit C, H u. O in den aliphatischen Verbb. zeigten sich als vollkommen gesättigt nur die einfache Kohlenstoffbindung

(C—C) und die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung (C—H). Außerdem einigermaßen gesättigt erwies sich die (C=O)-Bindung der Carboxylgruppen der Säuren u. Ester u. die (O—H)-Bindung der Alkohole u. Säuren. Alle übrigen Kohlenstoffbindungen, und zwar die Bindungen (C=C), (C≡C), (C—O) der Alkohole, SS. und Anhydride (C—O—C) der Äther und (C=O) der Aldehyde und Ketone gehören zu den ungesättigten, da ihre Bildungswärmen mit wachsendem Mol.-Gew. der betreffenden Kohlenstoffverb. stetig zunehmen, um sich einem Grenzwert zu nähern.

In vorliegender Mitteilung gibt Vf. eine analoge Analyse der Kohlenstoffbindungen der *aromatischen Verb.* Die Betrachtung der Verbrennungswärmen des *Benzols* und seiner Homologen und Derivate führt ihn vor allem zu dem Schlusse, daß die doppelten Kohlenstoffbindungen (C=C) dieser Verb. vollkommen gesättigt erscheinen, da ihre Bildungswärmen genau das Doppelte der Bildungswärmen einfacher Kohlenstoffbindungen (C—C) darstellen. Ebenfalls gesättigt erweisen sich die Bindungen (C—H), deren Bildungswärmen weder durch die Größe des Mol.-Gew., noch durch die verschiedene Struktur der betreffenden Verb. beeinflußt wurde. Da in den aromatischen KW-stoffen die Zahl der Kohlenstoffbindungen in keinem festen Verhältnis zu derjenigen der (C—H)-Bindungen steht, wie dies z. B. bei den homologen KW-stoffen der aliphatischen Reihe der Fall ist, so wird durch obiges Ergebnis die Konstanz der Bildungswärmen der Bindungen (C—C) u. (C—H) endgültig festgestellt. Die doppelten Kohlenstoffbindungen (C=C) der KW-stoffe der *Naphthenreihe*, C_nH_{2n} , und zwar in dem *Dihydrobenzol*, *Tetrahydrobenzol* und dem *Cycloheptan* erwiesen sich als ungesättigt. In der Konstanz der Bildungswärmen der doppelten Kohlenstoffbindungen der aromatischen Verb. widerspiegelt sich der diesen Verb. eigentümliche chemische Charakter, der schon beim Übergang zu den hydroaromatischen Verb. vollkommen verschwindet.

Die Bildungswärmen der Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen der aromatischen Verb. zeigten ganz analoge Verhältnisse wie diejenigen der aliphatischen Verb. In allgemeinen wird deren Betrag sowohl durch die Größe des Mol.-Gew., wie auch durch die Natur und die Art der Anordnung der übrigen Atome und Atomgruppen um die betreffende Kohlenstoff-Sauerstoffbindung bestimmt. Demnach gehören diese Bindungen zu der Kategorie der ungesättigten. Dies ist das wichtigste Ergebnis der Unterss. des Vf., mit dem die Systematik der organischen Chemie zu rechnen hat. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1692—1715. 3/2. [5/1.] Kiew. Polytechn.)

V. ZAWIDZKI.

Anorganische Chemie.

Jas. Lewis Howe, *Anorganische Chemie*. Überblick über im Jahre 1908 veröffentlichte Arbeiten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 252—72. Febr. Lexington, Va.)

ALEXANDER.

Eduard Jordis, *Zur Nomenklatur und Registrierung anorganischer Stoffe*. Kritik der von ROSENHEIM u. KOPPEL (vgl. S. 620) vorgeschlagenen Nomenklatur. Der Vf. wendet sich besonders gegen die Absicht, eine Nomenklatur aus Registrierungszwecken herauszugestalten, sowie gegen den Vers., nicht international brauchbare Bezeichnungen einzuführen. Über sonstige Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Beachtenswert ist der Vorschlag, bei Benennung komplexer Verb. das „Kernelement“ vorauszusetzen. (Chem.-Ztg. 33. 162—63. 13/2.) BLOCH.

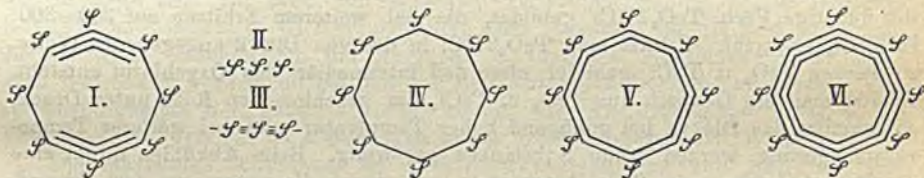
Alfred Stock, *Zur Nomenklatur und Registrierung anorganischer Stoffe*. Der Vf. schließt sich den Bedenken von JORDIS (vgl. vorstehendes Referat) an u. hält für das einfachste und zweckmäßigste Verf. zur Registrierung anorganischer Stoffe

das Formelregister. Rationelle Nomenklatur und Registrierung sind zwei grundverschiedene Dinge. Einzelheiten siehe Original. (Chem.-Ztg. 33. 205. 25/2.)
BLOCH.

Albert Wigand, *Statik des flüssigen Schwefels im Dunkeln und unter dem Einfluß des Lichtes*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 63. 273 und Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 495; C. 1908. II. 1803.) Der Vf. gibt nachstehende Zusammenfassung seiner Resultate und Schlußfolgerungen: Die Best. des *Schmelzpunktes* von reinem *monoklinen Schwefel* ergab 118,95°. Die Dunkelgleichgewichtskonstanten der umkehrbaren unvollständigen Rk. $S_{\text{lösl.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ im fl. Schwefel zwischen 117,1 und 119,6° wurden neu bestimmt; sie reihen sich an die früher gefundenen Werte (für 121,4–140,6°) ausgezeichnet an; für 117,10° K = 0,0398; für 118,07° K = 0,0411°, für 119,60° K = 0,0424. Die *molekulare Gefrierpunktserniedrigung* des l. S berechnet sich zu $\Delta_M = 293^\circ$. Aus den Neubestimmten Gleichgewichtskonstanten wurde die Umwandlungswärme $S_{\text{flüss.-lös.}} \rightarrow S_{\text{flüss.-unl.}}$ berechnet zu $U_{118,34} = -7180$ g-cal. pro g-Mol. S_8 . — Die Unters. des Gleichgewichtes bei Belichtung ergab eine Verschiebung zugunsten von $S_{\text{unlös.}}$. Unter den speziellen Versuchsbedingungen betrug die Vergrößerung der Gleichgewichtskonstante im Licht bei 118° bis zu 10% des Dunkelwertes (für 118,17° K = 0,0448; für 119,55° K = 0,0441); die Gleichgewichtsverschiebung ist für gleiche Lichtintensität bei tieferer Temp. größer als bei höherer.

Aus dem experimentellen Teil sei folgendes hervorgehoben: Ein elektrisch geheizter Flüssigkeitsthermostat mit reinem *Glycerin als Thermostatenflüssigkeit*, welches sich dazu empfiehlt wegen des hohen Kp., und weil es außer im Ultrarot erst weit im Ultraviolett absorbiert und daher alles wirksame Licht, welches das Glas passiert hat, unverändert durchläßt, sowie ein Rührwerk zum gleichzeitigen Erhitzen des Bades (Glycerin) und des S im Reaktionsgefäß.

Anschließend stellt der Vf. Hypothesen über die *Konstitution des Schwefelmoleküls* auf. Die Entstehung eines Polymerisationsprod. des achtatomigen Schwefels

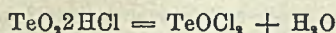


(vgl. ERDMANN, LIEBIGs Ann. 362. 133; C. 1908. II. 1087) widerspricht den sonstigen Erfahrungen über Polymerisation. Da aber zweifellos fl. S bei höherer Temp. starke Reaktionsfähigkeit zeigt und in erster Linie die Gruppe S_2 (Thiozon) abgibt, dürfte die Modifikation $S_{\text{unlös.}}$ vermöge ihres veränderten Molekularaufbaus die Ursache sein und bereits die festere Gruppe S_8 lose gebunden enthalten. Die Konstitution des $S_{\text{unlös.}}$ -Moleküles zeigte entsprechend der 2-, 4- und 6-Wertigkeit des S Formel I, die Thiozongruppe wäre II oder III, die lösl. fl. und die kristallisierten Formen wären IV oder V oder VI, bei welchen eine größere Symmetrie in der Anordnung der Bindungen und daher größere Beständigkeit gegen äußere Angriffe herrscht. Die Rk. $S_{\text{lösl.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ beruht danach auf einem Bindungs- und Valenzwechsel innerhalb des Moleküls. Daß eine Änderung der Molekulargröße (S_8) nicht eintritt, ist bereits früher nachgewiesen. Mit der Zunahme des Gehaltes an unl. S ist eine starke Farbenänderung von Gelb zum Rot bemerkbar, auch bei anderen Körpern hat sich die Lichtabsorption als eine konstitutive Eigen-

schaft erwiesen. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 442—57. 26/1. 1909. [31/10. 1908.] Physik. Inst. d. Techn. Hochschule Dresden.) BLOCH.

Edward Divers, *Über die Reaktion zwischen Kaliumsulfid und Kaliumpentathionat*. Der Vf. bespricht die Resultate von DEBUS (LIEBIGs Ann. 244. 76; Journ. Chem. Soc. London 53. 278; C. 88. 460. 657.) und von COLEFAX (Proceedings Chem. Soc. 23. 207; Journ. Chem. Soc. London 93. 798; C. 1908. II. 282), welche trotz einer gegenteilig scheinenden Bemerkung des letzteren übereinstimmen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 122—23. 18/5. 1908.) BLOCH.

Victor Lenher, *Die Nichtexistenz des Telluroxychlorids*. Nach DITTE (C. r. d. l'Acad. des sciences 83. 336) soll sich entsprechend der Gleichung:



Telluroxychlorid und W. bilden, wenn man TeO_2HCl auf mehr als 300° erhitzt. Daß eine Verb. TeOCl_2 existiert, sollte aus der Analogie mit SOCl_2 u. SeOCl_2 geschlossen werden. SeOCl_2 kann leicht durch Erhitzen äquimol. Mengen SeO_2 und SeCl_4 erhalten werden. Erhitzt man dagegen TeO_2 mit TeCl_4 , so entsteht keine bestimmt zusammengesetzte Verb. Beim Erhitzen gleicher Teile TeO_2 u. TeCl_4 in CO_2 bleibt TeO_2 als nicht flüchtige Verb. praktisch Cl-frei zurück, während sich das Chlorid verflüchtigt. Erhitzt man TeCl_4 für sich allein an der Luft, so verliert es allmählich Cl und wird schließlich in Cl-freies Dioxyd übergeführt. Die Angabe DITTES, daß bei Einw. gasförmiger HCl auf TeO_2 bei verschiedenen Temperaturen flüchtige Prodd. gebildet werden, konnte bestätigt werden. Nach den Verss. des Vf. vereinigt sich geschmolzenes TeO_2 bei Temperaturen zwischen ca. 0 und 200° und noch höherer Temperatur mit HCl. Bei $280\text{--}300^\circ$ ist TeO_2 im HCl-Strom vollkommen flüchtig und es werden als Reaktionsprodd. TeCl_4 und W. gebildet. Die Zus. der Prodd., die bei Einw. von HCl auf TeO_2 gebildet werden, ist demnach von der Temperatur abhängig. Bei Temperaturen um 0° nimmt 1 Mol. TeO_2 3HCl auf. Bei Erhöhung der Temperatur wird 1HCl abgegeben und die flüchtige Verb. TeO_2HCl gebildet, die bei weiterem Erhitzen auf $280\text{--}300^\circ$ in TeCl_4 übergeht. Erhitzt man TeO_2HCl in der von DITTE angegebenen Weise, so werden TeO_2 u. TeCl_4 gebildet, ohne daß intermediär das Oxychlorid entsteht. Erhitzt man ein Gemisch aus TeO_2 u. TeCl_4 im geschlossenen Rohr unter Druck, so schmilzt das Dioxyd bei genügend hoher Temperatur und bei weiterer Temperatursteigerung werden beide Substanzen gasförmig. Beim Abkühlen findet eine deutliche Scheidung in 2 Schichten statt, von denen die untere aus dem Dioxyd, die obere aus dem Chlorid besteht. Aus einem erhitzt gewesenen Gemisch aus TeO_2 u. TeCl_4 kann das Chlorid unter vermindertem Druck abdestilliert werden, während das Dioxyd zurückbleibt.

Die Verss. des Vfs. zeigen, daß Telluroxychlorid nach den für die Darst. solcher Verbb. gebräuchlichen Methoden nicht erhalten werden kann. Auch bei früheren Unterss. über die Einw. wasserfreier Haloide auf Te und dessen Dioxyd (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 737; C. 1908. II. 665) sind keine Verbb. vom Typus eines Oxyhaloids beobachtet worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 243—44. Febr. Univ. of Wisconsin. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Marcel Guichard, *Einwirkung der Hitze auf Jodsäureanhydrid*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 86—89. 5/2. — C. 1909. I. 426.) DUSTERBEHN.

E. Warburg und G. Leithäuser, *Über die Analyse der Stickoxyde durch ihre Absorptionsspektren im Ultrarot*. Die chemische Analyse gasförmiger Stickoxyde

stößt auf Schwierigkeiten, dagegen gelingt sie qualitativ wie quantitativ durch Aufnahme der Absorptionsspektren im Ultrarot, da neuerdings gefunden wurde, daß die Gase N_2O_5 , N_2O , NO_2 und NO je einen, sehr intensiven Absorptionsstreifen zwischen 2,4 und 6,9 μ besitzen. Zur Untersuchung diente ein Spiegelspektrometer mit Flußspatprisma, als empfangende Vorrichtung ein Vakuumbolometer. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung kann im Referat nicht eingegangen werden. Die Empfindlichkeit der spektralanalytischen Rk. ist am größten für N_2O_5 , für NO_2 und N_2O auch sehr groß, klein dagegen für NO und für Ozon. Die beschriebene Methode wurde angewandt zur Unters. der durch elektrische Entladungen in Luft bewirkten Stickstoffoxydation. Bei der Ozonisierung in der SIEMENSschen Röhre entstehen N_2O , N_2O_5 und O_3 . Des Verhältnis der Stickstoffoxydation zur Ozonisierung scheint in beträchtlichem Maße von der Form der Entladung abzuhängen. Bei der ozonlosen Entladung entsteht neben NO_2 auch N_2O . Die B. des letzteren erfolgt, wie besondere Verss. zeigten, nicht sekundär aus N_2O_5 oder NO_2 . Bei der Wrkg. eines Lichtbogens auf trockene Luft entsteht lediglich NO_2 , bezw. N_2O_4 . (Ann. der Physik [4] 28. 313—25. 4/2. 1909. 21/11. 1908. Charlottenburg. Physik. Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

A. W. Browne und F. F. Shetterly, *Über die Oxydation des Hydrazins. III.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 53; C. 1908. I. 923) In der vorliegenden Abhandlung wird eine Reihe von Verss. beschrieben, die das Verhalten des Hydrazinsulfats in wss. Lsg. gegen die oxydierenden Agenzien Kaliumpersulfat, $KMnO_4$, H_2O_2 , Kaliumperchlorat, Natriumperjodat, PbO_2 , Mennige u. MnO_2 betreffen. Es sollte festgestellt werden, ob und in welchen Ausbeuten unter bestimmten Bedingungen Stickstoffwasserstoffsäure u. NH_3 als Prodd. der Rk. entstehen. Da PANNAIN (Gaz. chim. ital. 34. I. 500; C. 1904. II. 563) und RIMINI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 320; C. 1906. II. 1662) Hydrazin zur Best. der Persulfate benutzt haben u. $KMnO_4$ von PETERSEN (Ztschr. f. anorg. Ch. 5. 1; C. 93. II. 894) und von ROBERTO u. RONCALI (L'Industria Chimica 6. 178; C. 1904. II. 616) in saurer Lsg. und von SABANEJEFF (Ztschr. f. anorg. Ch. 20. 21; C. 99. I. 817) in alkal. Lsg. zur Best. von Hydrazin verwendet worden ist, da fernerhin ROBERTO u. RONCALI (l. c.) Hydrazinsulfat ganz allgemein für die Best. oxydierender Agenzien, einschließlich der Peroxyde u. Chlorate, empfohlen haben, sollte auch festgestellt werden, ob bei den von den genannten Autoren angegebenen Versuchsbedingungen HN_3 gebildet werden könne. Die Ausführung der Verss. u. die Best. von HN_3 geschah im allgemeinen in der früher angegebenen Weise.

Die maximalen Ausbeuten an Stickstoffwasserstoffsäure und NH_3 , die entsprechend der Gleichung: $2N_2H_4 + 2O = HN_3 + NH_3 + 2H_2O$ bei Einw. der betreffenden oxydierenden Agenzien auf wss. Hydrazinsulfatlsgg. erhalten werden, betragen: 1. bei Kaliumpersulfat, in saurer Lsg. 40,3% HN_3 u. 1,5 Mol. NH_3 auf 2 N_2H_4 , in alkal. Lsg. kleine Mengen HN_3 u. ca. 20% NH_3 ; 2. bei $KMnO_4$, in saurer Lsg. 3,19% HN_3 und 1,65 Mol. NH_3 auf 2 N_2H_4 , in alkal. Lsg. kleine Mengen HN_3 ; 3. bei H_2O_2 , in saurer Lsg. 38,5% HN_3 und 1,10 Mol. NH_3 auf 2 N_2H_4 , in alkal. Lsg. kleine Mengen HN_3 , ziemlich große Mengen NH_3 ; 4. bei $KClO_4$, in saurer Lsg. 22,4% HN_3 , 44,0% NH_3 ; 5. bei KJO_4 , in saurer Lsg. beträchtliche Menge von HN_3 u. NH_3 bei Ggw. von Ag_2SO_4 ; 6. bei PbO_2 , in saurer Lsg. 4,1% HN_3 u. 13,2% NH_3 ; 7. Mennige gibt HN_3 u. NH_3 in saurer Lsg. und 8. bei MnO_2 betragen die Maximalausbeuten in saurer Lsg. 2,32% HN_3 und 1,53 Mol. NH_3 auf 2 N_2H_4 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 221—37. Febr. 1909. [Nov. 1908.] Cornell Univ.) ALEXANDER.

P. Lebeau, *Über die Wasserstoffsilicide.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 89—91. 5/2. — C. 1909. I. 623.) DUSTERBEHN.

E. Orlow, *Oxydation eines Gemisches von Wasserstoffgas und Kohlenoxyd mit Luft durch Kontakt*. Unter den Zerfallsprodd. bei der Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd durch Kontaktsubstanzen hatte Vf. das Auftreten von H und CO beobachtet. Neue Verss. haben die Oxydation von H und CO durch Luft in Ggw. von Kontaktsubstanzen zum Gegenstande. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1590—95. 28/11. 1908. Kostroma. Chem. Lab. d. Gewerbeschule.) FRÖHLICH.

Norman Campbell, *Die Radioaktivität des Kaliums, unter besonderer Berücksichtigung der Lösungen seiner Salze*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 15 bis 21. 211—16; C. 1907. II. 1047.) Weitere Verss., eine Trennung der Aktivität vom Kalium zu erreichen, blieben erfolglos. Die früher ausgeführten Bestst. der Aktivität von *Kaliumsalzen* verschiedener Herkunft wurden wiederholt, und die Übereinstimmung der erhaltenen Werte für verschiedene Proben konnte bestätigt werden. Wie aus den mitgeteilten Messungen hervorgeht, besteht für eine dicke Schicht einer K-Verb. keine genaue Proportionalität zwischen Aktivität und K-Gehalt. Die beobachtete Abweichung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß für verschiedene Verbb. das Verhältnis der D. der Substanz zum Absorptionskoeffizienten der von ihr ausgesandten Strahlen verschieden ist.

Folgende Methoden wurden — mit negativem Erfolg — zur Abtrennung eines aktiven Prinzips vom K versucht: 400 g K_2SO_4 wurden 8 Stunden lang auf starke Rotglut und dann 15 Min. im Gebläse auf die höchst erreichbare Temp. erhitzt. Die Aktivität war nach dem Abkühlen unverändert. — 1 kg K_2SO_4 wurde fraktioniert kristallisiert. Die erste u. letzte Fraktion (aus 21 Krystallisationen) zeigten keine Differenz. — Die aus Mischungen von $Al_2(SO_4)_3$, $BaCl_2$, $AgNO_3$, $CuSO_4$ mit konz. K_2SO_4 -Lsgg. durch Fällung erhaltenen Ndd. von $Al(OH)_3$, $BaSO_4$, $AgCl$ und CuS erwiesen sich als inaktiv. — In 5 l konz. KCl -Lsg. ging 4 Stdn. lang zwischen Pt-Elektroden ein Strom von 3 Amp. hindurch. Die Elektroden zeigten keine Aktivität.

Bei Lsgg. von K-Salzen sind die Abweichungen der Werte für das Verhältnis D. der Substanz: Absorptionskoeffizient der emittierten Strahlen auffallend groß u. unregelmäßig. Dies Verhältnis ist nicht immer um so größer, je größer die D. und Konzentration der Lsg. ist.

Daß die vorliegenden Resultate zum Teil nicht mit den von MC LENNAN und MC KENNEDY (vgl. Philos. Magazine [6] 16. 377; C. 1908. II. 1332) erhaltenen übereinstimmen, ist möglicherweise auf verschiedene Versuchsanordnung zurückzuführen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 557—67. 20/11. [18/5.*] 1908. Trinity College.) BUGGE.

Camille Matignon, *Über die scheinbare Erscheinung der Verzögerung des Schmelzens beim Aluminium*. Vf. erinnert daran, daß er über ähnliche Erscheinungen, wie sie neuerdings von V. BOLTON (S. 130) beobachtet worden sind, bereits vor Jahren (Moniteur scient. [4] 14. I. 357; C. 1900. II. 216) berichtet habe. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 91—92. 5/2.) DÜSTERBEHN.

Otto Hahn und Lies Meltner, *Eine neue Methode zur Herstellung radioaktiver Zerfallsprodukte; Thorium D, ein kurzlebige Produkt des Thoriums*. Setzt man Metallfolien längere Zeit einem emanierenden Aktiniumpräparat aus, so erhält man außer dem aktiven Nd. des Aktiniums noch Aktinium X. Bei dem explosiven Zerfall des Radioaktiniums erhält das resultierende Aktinium-X-Atom einen Rückstoß, der es unter Umatänden, namentlich wenn die Elektrode negativ geladen ist, an die Elektrode bringen kann. Ähnliches ist beim Ra B beobachtet. Die Vff. wiederholen die Verss. mit aktivem Ra-Nd. Die bei positivem Feld erhaltene

Aktivität auf der Elektrode beträgt nur 3 Promille der bei negativem Feld erhaltenen. Die Halbwertszeit zeigt, daß es sich um Ra B handelt. Beim Aktinium erhält man reines Aktinium C (Halbwertszeit 5,1'). Die Methode empfiehlt sich namentlich bei rasch zerfallenden Körpern, da man den auf diese rein physikalische Methode gewonnenen Nd. rascher zur Unters. bringen kann, als wenn man ihn mit chemischen Methoden abtrennt.

Da Th A keine α -Strahlen emittiert, aber Th B unter Aussendung von α -Strahlen in Th C zerfällt, muß man bei der neuen Methode reines Th C an der negativen Elektrode erwarten, das sehr rasch abklingt. Doch ergeben sich keinerlei Anzeichen für ein schnell zerfallendes α -Strahlenprod. Die gefundene Aktivität rührt vielmehr nur von β -Strahlen her. Die *Zersetzungsperiode* beträgt 3,1 Minuten. Es liegt also ein neues, nach dem Th B + C kommendes radioaktives Element vor: *Thorium D.* von dem voraussichtlich die früher gefundenen (Physikal. Ztschr. 9. 321; C. 1908. II. 23) durchdringenden β -Strahlen herrühren. Es scheint, daß man das neue Element auch chemisch abtrennen kann.

Auch die Aussendung von β -Strahlen kann zur Gewinnung von „Rückstoßaktivität“ benutzt werden. Bei Benutzung von Ra B erhält man eine geringe Menge von Ra C an der Elektrode. Auch das Ra C scheint komplex zu sein.

Bei Variierung der Feldstärke ergibt sich, daß das Maximum der Wrkg. schon bei 50 Volt erreicht wird. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 7. 55–62. 15/2. [22/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

I. Shukow, *Über den Wärmeeffekt der magnetischen Umwandlung des Nickels und Kobalts.* Bekanntlich büßt das Eisen beim Erwärmen auf 850° seine magnetischen Eigenschaften ein, die beim Abkühlen wieder zum Vorschein kommen. Diese Umwandlung des magnetischen β -Ferrits in das nichtmagnetische γ -Ferrit wird von einer bedeutenden Wärmetönung begleitet. Analoge Erscheinungen beobachtet man auch beim *Nickel* und *Kobalt*, die ihre Magnetisierbarkeit bei 340°, resp. 1000° verlieren. Vf. hatte Verss. angestellt, um nachzusehen, ob diese Umwandlung der beiden genannten Metalle ebenfalls von einer Wärmetönung begleitet wird. Aus denselben hat sich herausgestellt, daß zwar die EMK. des Nickels und Kobalts bei den betreffenden Temp. von 340° und 1000° eine starke Änderung erfährt, daß aber nur die Umwandlung des magnetischen Kobalts in unmagnetisches bei 985° von einer geringen Wärmetönung begleitet wird. Bei der Umwandlungstemp. des Nickels konnte mittels der angewandten Differentialmethode von ROBERTS-AUSTEN kein Wärmeeffekt nachgewiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1748–52. 3/2. [5/1.])

v. ZAWIDZKI.

G. Pellini und D. Meneghini, *Das echte Nickelperoxyd.* (Gaz. chim. ital. 39 I. 163–75. — C. 1909. I. 14.)

BLOCH.

Thomas Turner, *Durchsichtiges Silber und andere durchscheinende Häutchen.* Bekanntlich erleiden dünne Silber- oder Goldblättchen, wenn sie auf Glas gelegt und auf eine gewisse Temp. erhitzt werden, Veränderungen, bei denen die Kontinuität des metallischen Häutchens zerstört wird. Das weiße Licht wird jetzt leicht hindurchgelassen, die Reflexion ist entsprechend vermindert, die elektrische Widerstandskraft ist sehr stark gewachsen. Für *Gold* tritt diese Veränderung bei 550° auf, u. die Mikrophotographie zeigt, daß, während angelassenes, d. h. auf ca. 275° erhitztes Gold ein kristallines Netzwerk, angefüllt mit amorphem, durchscheinendem Metall darstellt, das auf 550° erhitzte Goldblättchen zu einer nichtkristallinen, dunklen M. zusammengezogen ist, u. daneben das helle Glas durchscheint. Die Art der Atmosphäre hat nur insofern einen Einfluß, als die Erscheinung in Wasserstoff noch

rascher eintritt als in Luft. Anders bei *Silber*. Hier tritt in einer Atmosphäre von Kohlendgas selbst bei 500° eine entsprechende Veränderung nicht ein, wohl aber in Luft und in Sauerstoff zwischen 240 u. 400°. Es ist wahrscheinlich, daß bei dieser Temp. fein verteiltes Silber sich mit Sauerstoff verbindet. Das so gebildete Oxyd wird aber wieder zers. unter B. einer besonderen amorphen Form des metallischen Silbers, in der es bei mäßiger Dicke durchscheinend ist. Gleichzeitig tritt bisweilen eine sehr geringe, immerhin bemerkbare Verflüchtigung des Metalls ein, besonders, wenn es in einem Luftstrom auf 700° erhitzt wird.

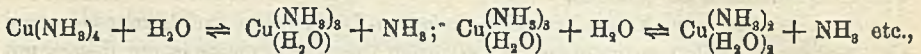
Die Veränderung eines *Kupferblättchens*, am besten beim Erhitzen auf 200 bis 250°, geht vom Anfang an unter Gewichtszunahme vor sich und ist eine Oxydation zu CuO, das dann im durchscheinenden Licht olivengrüne Färbung zeigt. Erhitzt man das Cu in Kohlendgas oder Wasserstoff, so wird es nur undurchsichtiger, erlangt seinen Metallglanz wieder und ist voll von kleinen Sprüngen. — *Aluminiumblättchen* zeigen nach Erhitzen auf 500° zwischen Glasblättchen in Luft keine Veränderung in der Durchsichtigkeit und nur sehr geringe oberflächliche Oxydation. Verss. mit Rauschgold lassen darauf schließen, daß auch *Zink* ebenso wie Al durch Erhitzen in Sauerstoff nicht durchsichtig wird.

Mit Rücksicht auf die beim Cu beobachteten Erscheinungen sieht Vf. in den *Anlauffarben*, wie sie *Kupfer* und vor allem auch *Eisen* zeigen, eine Folge der B. durchscheinender, dünner Oxydschichten. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 81. 301—10. 9/11. [28/5.] 1908. Birmingham. Univ.) LEIMBACH.

Harry Medforth Dawson, *Über Kupferkomplexbildung in wässriger Ammoniaklösung*. Die experimentellen Ergebnisse von HANTZSCH, ROBERTSON (S. 136) scheinen, soweit die Komplexbildung von der Konzentration und den relativen Mengen NH₃ und Cu-Salz abhängt, mit den früher (Journ. Chem. Soc. London 77. 1239; 89. 1666; C. 1900. II. 1146; 1907. I. 619) vom Vf. erhaltenen Resultaten übereinzustimmen; das freie NH₃ in den ammoniakalischen Fl. wurde damals bestimmt durch Ermittlung des Verteilungskoeffizienten des NH₃ zwischen den wss. Lsgg. und Chlf. Entgegen der Ansicht von HANTZSCH, ROBERTSON, daß die Verteilungsmethode, bzgl. Einfachheit u. Sicherheit, dem optischen Verf. weit nachstehe, weist Vf. auf die großen Vorteile dieser Methode hin. Als Mittel zur quantitativen Best. der Veränderungen im Gehalt ammoniakalischer Cu-Salzlsg. an gebundenem NH₃ ist die optische Methode nur von geringem Nutzen; die einzige aus den optischen Daten zu ziehende Schlußfolgerung besteht darin, daß, sobald die Molekularextinktion einen bestimmten Wert erreicht hat, sämtliches Cu als in Form des Cupritetraammoniakkomplexes vorhanden angenommen werden muß. Die quantitative Bedeutung kleinerer Werte für die Molekularextinktion tritt nicht klar hervor. Für $\lambda = 546$ ist der Grenzwert 36,8, für eine 0,01-n. Lsg. der Zus. CuSO₄ + 10NH₃ dagegen nur 26,2; hier dürfte eine erhebliche Dissoziation des Komplexes Cu·(4NH₃) vorliegen.

Mit ziemlicher Genauigkeit läßt sich der Umfang dieser Dissoziation aus den Verteilungskoeffizienten berechnen; einzig unsicher ist hierbei nur die erforderliche Schätzung des Einflusses, den die aussalzende Wrkg. des Cu-NH₃-Komplexes auf die Verteilung des NH₃ ausübt. Sind jedoch die Lsgg. genügend verd., u. ist die relative Menge NH₃ nicht zu groß, so läßt sich der Betrag des gebundenen NH₃ recht genau ableiten; bei der Unters. NH₃-reicher Fl. verdient die optische Methode den Vorzug, sonst aber bildet die Verteilungsmethode das einfachere und verlässlichere Verf. — Die Beständigkeit des Cupriammoniakkomplexes ist auch nicht annähernd so groß, wie HANTZSCH und ROBERTSON annehmen. Eine durch Aufnehmen von Cupritetramminulfat in W. bereitete 0,102-molare Lsg. ergab (nach der Verteilungsmethode) für das Verhältnis gebundenes NH₃:Cu den Wert 3,45;

unter Berücksichtigung der aussalzenden Wrkg. des Cu-NH_3 -Komplexes findet man 3,47. Aus diesem Werte folgt, daß eine erhebliche Menge Cu in der Lsg. in anderer Form und nicht als Komponente des Cupritetrammoniakkomplexes vorhanden ist. Vollzieht sich (HANTZSCH) die Dissoziation nach:



so existieren nur 50% des gesamten Cu in Form des Tetrammoniakkomplexes; mit zunehmender Dissoziation in den einzelnen Etappen wächst diese Menge und erreicht im Maximum 86%.

Auch durch die Unters. der *Löslichkeit von Cuprihydroxyd in ammoniakhaltigen Ammoniumsulfatlsgg.* ließ sich die Verlässlichkeit der Verteilungsmethode dartun. Diese Löslichkeit scheint nur in Ggw. von freiem NH_3 vorhanden zu sein. Aus den Verss. geht hervor, daß, selbst bei ziemlich konz. Lsgg., beträchtlich mehr NH_3 erforderlich ist, um einen dem Sulfat entsprechenden Betrag an Cu zu lösen, als man erwarten sollte, wenn der entstehende Komplex nur wenig dissoziiert wäre. Ferner zeigt sich, daß einige nach der optischen und auch einige nach der Verteilungsmethode untersuchte Lsgg. an $\text{Cu}(\text{OH})_2$ übersättigt waren. Eine optisch klare Lsg. von der Zus. 0,1-molar ($\text{CuSO}_4 + 4,5\text{NH}_3$) scheidet ca. 17% des ursprünglich darin vorhandenen Cu aus, wenn sie mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ geschüttelt wird; dieses abgeschiedene Cu dürfte als kolloidales $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gel. gewesen sein. Falls $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ der einzige Komplex in Lsg. ist, würde aus dem Wert 3,50 folgen, daß 87,5% Cu als $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$, 12,5% als kolloidales $\text{Cu}(\text{OH})_2$ vorhanden sind. Jedenfalls ist der Cu-NH_3 -Komplex erheblich dissoziiert. — Zum Schluß führt Vf. noch einige Beobachtungen an, die sich auf die Natur der in den ammoniakalischen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Lsgg. vorhandenen Base beziehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 720—26. 6/3. [8/2.] Leeds. Phys.-Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

W. Guertler, Zur Aufklärung eines Widerspruches betreffend die Konstitution der Blei-Zinn-Legierungen. Vf. gibt eine ausführliche Literaturzusammenstellung, aus welcher übereinstimmend hervorgeht, daß nach thermischen Unterss. Pb und Sn (an der Pb-Seite bis ca. 10% Sn, an der Sn-Seite in geringem Maße) Mischkrystalle bilden, während aus der elektrischen Leitfähigkeit der Pb-Sn-Legierungen auf vollständige Abwesenheit von Mischkrystallen in diesen zu schließen ist. Die thermischen Messungen gelten im wesentlichen für die eutektische Temp. (183°), die elektrischen für 0—150°. Aus den Verss. von MAZZOTTO (Rend. R. Istit. Lombardo [2] 19. 458. [1886]), sowie WIEDEMANN (Ann. des Physik [3] 3. 237 [1878]) läßt sich nach Vf. entnehmen, daß die Legierungen bei etwa 130—170° noch einen thermischen Effekt (Maximum zwischen 20 und 30% Sn) zeigen. Vf. nimmt an, daß im Verlaufe der hierbei stattfindenden Umwandlung der bei höherer Temp. bestehenden Mischkrystalle, sei es im Zusammenhang mit der von WERIGIN, LEWKOJEV u. TAMMANN (Ann. der Physik [4] 10. 647; C. 1903. I. 863) entdeckten Umwandlung des Sn bei 170° (nach Verss. des Vfs. ist der thermische Effekt derselben relativ gering) oder mit der B. einer Verb. oder keines von beiden, ihre Existenzfähigkeit bei tieferer Temp. verlieren. Vf. gibt schließlich ein schematisches *Zustandsdiagramm* für die Pb-Sn-Legierungen, in welchem angenommen wird, daß das aus der Schmelze in der γ -Form ausgeschiedene Zinn sich bei ca. 160° in β -Zinn und bei 18° (cf. COHEN, Ztschr. f. physik. Ch. 63. 625; C. 1908. II. 1336.) in α -Zinn umwandelt, und daß das β -Zinn in festem Pb weit weniger l. ist als das γ -Zinn, so daß nach der β - γ -Umwandlung des Sn eine starke Sn-Ausscheidung aus der festen Lsg. stattfindet, die sich dann sukzessive noch über etwa 30° erstreckt. Die ohnehin überaus geringe Zahl der bisher bekannten praktisch misch-

krystallfreien Legierungsreihen (nach TAMMANN, S. 54, nur 7) wird dadurch abermals um eine vermindert. Auch die Regel, daß bei Vorhandensein mehrerer polymorpher Modifikationen eines Metalles die bei höherer Temp. beständige die höhere Lösungsfähigkeit (im festen Zustande) für andere Elemente besitzt, scheint nur sehr wenige Ausnahmen zu erleiden.

Ähnlich dürfte sich der bei *Zink-Cadmium-Legierungen* im thermischen und elektrischen Verhalten vorhandene Widerspruch, vielleicht im Zusammenhange mit einer von LE CHATELIER (C. r. d. l'Acad. des sciences III. 456. [1890.]; Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 384; C. 1890. II. 685) aufgefundenen Umwandlung des Zn, aufklären lassen. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 125—29. 1/3. [13/1.]) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

M. Delacre, *Zu drei Mitteilungen von L. Henry über die Pinakolinalkohole*. (Vgl. L. HENRY, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 552; 147. 557. 1260; C. 1907. I. 1487; 1908. II. 1435; 1909. I. 350.) Vf. bestreitet die Richtigkeit der Ausführungen HENRY'S in 3 Punkten. Zunächst könne man zurzeit nicht sagen, daß es gerade die Hitze sei, welche die Haloidester des FRIEDEL'Schen Pinakolinalkohols isomerisire, weil man doch das sekundäre Prod. nicht kenne. Ferner sei die Ansicht HENRY'S, daß bei der Abspaltung von W. aus den Pinakolinalkoholen insofern eine Gesetzmäßigkeit bestehe, als die OH-Gruppe dem H-Atom der v. CH-Gruppe vor dem der ebenfalls benachbarten CH₂-Gruppe den Vorzug gäbe, unzutreffend. Endlich werde keineswegs das *Isopropyläthylcarbinolacetat* durch die H₂SO₄ leichter dehydratisirt als der Alkohol selbst, denn bei 1/2-stdg. Erhitzen von 15 g Acetat mit 5%ig. wss. H₂SO₄ am Rückflußkühler erhielt Vf. keine Äthylen-KW-stoffe, während der Alkohol selbst unter den gleichen Bedingungen vollständig gespalten wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 109—13. 5/2. [9/1.] Gent.)

DÜSTERBEHN.

F. Claessens, *Über das Pseudobutyläthylenglykol*. Das Pseudobutyläthylen, (CH₃)₂C·CH:CH₂, bildet durch Anlagerung von Brom ein *Dibromid*, C₆H₁₂Br₂, farblose, sich mit der Zeit färbende Fl. von wenig hervortretendem Geruch, Kp.₁₄ 91—92°, Kp.₇₆₃ 203° unter teilweiser Zers., D.^o 1,616, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. Tauscht sein Brom beim Erhitzen mit K- oder Ag-Acetat nicht gegen den Acetinrest oder OH aus. Liefert beim Erhitzen mit Kaliumacetat im Rohr auf 200° eine geringe Menge von *Monobrompseudobutyläthylen*, C₆H₁₁Br, angenehm riechende Fl., Kp. 120—130°, D.^o 1,165. — Bei der Oxydation mittels KMnO₄ nach WAGNER geht das Pseudobutyläthylen in *Trimethyllessigsäure* über, bei der Einw. von gelbem HgO und Jod in Ggw. von wss. Ä. fixiert es JOH unter B. eines *Jodhydrins*, C₆H₁₂OJ, farblose, sich mit der Zeit bräunende Fl., D.^o 1,481, sd. auch im Vakuum nicht unzers., flüchtig mit Wasserdämpfen, unl. in W., l. in A. und Ä. Durch wss. 10%ig. Kalilauge wird dieses Jodhydrin in das *Pseudobutyläthylenglykol*, C₆H₁₂(OH)₂, aus mkr. Tafeln bestehende, weiße, hygroskopische Krystallmasse, F. 32—33°, Kp. 205,5°, D.^o 0,940, l. in W., A., Ä. und Chlf., DD. 3,86, ber. 4,08, verwandelt. Acetylchlorid bildet mit diesem Glykol ein *Diacetat*, C₆H₁₂(OCOCH₃)₂, angenehm riechende, bitter schmeckende, farblose Fl., Kp. gegen 215°, D.^o 1,014, unl. in W., ll. in A. und Ä., und eine gewisse Menge chlorierter Prodd. In rauchender HCl löst sich das Glykol auf und scheidet sich beim Verdünnen der Lsg. mit W. unverändert wieder ab.

Das *Dimethyl-2,3-buten* von COUTURIER, Kp. 57—65°, D.^o 0,7165, bildet ein in Chlormethyl teilweise krystallisierendes Dibromid, welches sich jedoch bei der Best. im Vakuum zers. Das *Dimethyl-2,3-butenglykol*, Kp. 195—197°, D.^o 0,984, bildet

mit Acetylchlorid offenbar ein Chloracetat, mit konz. HCl ein bei der Dest. sich zersetzendes Prod., dessen Chlorgehalt den der Formel C_6H_5ClO bei weitem nicht erreichte. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 113—18. 5/2. Brüssel.) DÜSTERBEHN.

Anton Kallan, *Über das Verhalten der Schwefelsäure bei der Esterbildung.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 28. 559; C. 1907. II. 1153.) Der Vf. maß die *Geschwindigkeit der Bildung der Äthylschwefelsäure* bei 25° in wasserarmem und wasserreicherem A. bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen. Der Reaktionsverlauf ist ein monomolekularer, die *k*-Werte sind von der Schwefelsäurekonzentration annähernd unabhängig; $k = 0,00857$ für $w_n = 0,092$. Die B. der Äthylschwefelsäure ist auch in wasserarmem A. und bei relativ kleinen Schwefelsäurekonzentrationen nicht vollständig. Bei wasserreicherem A. läßt sich ein Abweichen vom monomolekularen Reaktionsverlauf erkennen, bei größeren Schwefelsäurekonzentrationen werden größere *k*-Werte erhalten als bei kleineren. — Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der Schwefelsäurekonzentration, berechnet nach der Gleichung für monomolekulare Rkk., Zeit in Stunden und BRÜGGsche Logarithmen, zeigt Formel I. Sie gilt für Wassergehalte von $w = 0,5$ bis 1,4, für Schwefelsäurekonzentrationen von $c = 0,12$ bis 0,6; sie gilt auch noch angenähert für $w = 0,1$ bis 0,2 u. bis zu $c = 1,4$. — Wasserzusatz wirkt auf die B. der Äthylschwefelsäure weit weniger verzögernd als auf die Äthylchloridbildung. Durch HCl-Zusatz wird die Geschwindigkeit der B. von Äthylschwefelsäure zwar vergrößert, diese Vergrößerung ist indessen weit geringer, als sich nach der Annahme einer Wasserstoffionenkatalyse erwarten ließe.

$$I. \frac{1}{k} = 99,80 + \frac{7,578}{c} - \frac{1,101}{c^2} + \left(123,7 - \frac{85,00}{c} + \frac{14,43}{c^2}\right)w + \left(106,5 + \frac{251,8}{c} - \frac{25,47}{c^2}\right)w^2$$

$$II. \frac{1}{k} = 0,0824 + \frac{0,2515}{c} + \frac{0,01752}{c^2} + \left(-1,319 + \frac{2,246}{c} - \frac{1,336}{c^2}\right)w + \left(-0,0480 - \frac{0,2062}{c} + \frac{0,1091}{c^2}\right)w^2.$$

Der Vf. hat auch die *Veresterungsgeschwindigkeit der Hydrozimsäure mit alkoh. H_2SO_4* bei 25° bei verschiedenen Wasser- und Katalysatorkonzentrationen gemessen (vgl. auch Monatshefte f. Chemie 28. 1137; C. 1908. I. 730) Die Reaktionsgeschwindigkeit in wasserarmem A. ist wenigstens annähernd der Schwefelsäurekonzentration proportional; $k/c = 2,27$ für $w = 0,071$ Mol. im l. In wasserreicheren weingeistigen Medien wächst die Reaktionsgeschwindigkeit rascher als die Konzentration der H_2SO_4 ; niedrige *k*-Werte deuten auf Wiederverseifung des gebildeten Esters hin. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der Schwefelsäurekonzentration (in Äquivalenten pro l) zeigt Formel II.; sie gilt für Wassergehalte $w = 0,06$ bis 1,3, für Schwefelsäurekonzentrationen $c = 0,16$ bis 0,69. — Schwefelsäure ruft in wasserarmem A. eine rund dreimal schwächere Beschleunigung der Veresterungsgeschwindigkeit hervor als HCl, und der Einfluß des Wasserzusatzes ist im allgemeinen ein geringerer als bei HCl, sowohl in bezug auf die dadurch bedingte Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit, als auch auf die bewirkte Abweichung der *k*-Werte von der Proportionalität mit der Katalysatorkonzentration. (Monatshefte f. Chemie 30. 1—28. 31/1. 1909. [15/10. 1908.] I. Chem. Lab. d. Univ. Wien.)

BLOCH.

P. Carré, *Über die sauren Glycerophosphate.* Vf. weist darauf hin, daß das von SELF (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 627; C. 1908. II. 496) zur Darst. von

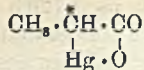
saurem Bariumglycerophosphat eingeschlagene Verf. kein reines Salz liefert, weil sich das saure Bariumglycerophosphat unter diesen Bedingungen teilweise in neutrales Salz und freie Glycerophosphorsäure spaltet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 109. 5/2.)
DÜSTERBEHN.

Walter Schoeller und Walter Schrauth, *Synthese von α -Oxyquecksilberfettsäuren. II. Mitteilung. Über den Oxyquecksilbermethylmalonsäuremethylester und sein Verseifungsprodukt, das α -Oxyquecksilberpropionsäureanhydrid.* Anders als mit Malonsäuremethylester (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2087; C. 1908. II. 297) verläuft die Rk. von Quecksilberoxyd mit alkylsubstituiertem Malonester. Schüttelt man HgO und methylmalonsaures Methyl bei 90–100° etwa 24 Stdn. mit der 10-fachen Menge W., so entsteht, unter Verseifung des als Zwischenprod. auftretenden quecksilbersubstituierten Esters bei gleichzeitigem Freiwerden von CO₂, das α -Oxyquecksilberpropionsäureanhydrid in 80% Ausbeute. Arbeitet man bei 37°, so läßt sich (bei entsprechend längerer Einwirkungsdauer) auch der genannte Ester isolieren. Die Oxyquecksilbermethylmalonsäure scheint nicht beständig zu sein; wie ihr Homologes, die Oxyquecksilbermalonsäure, spaltet sie, selbst bei tiefen Temp., CO₂ ab. Das so entstehende α -Anhydrid ist isomer mit dem β -Oxyquecksilberpropionsäureanhydrid (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 386; C. 1907. I. 798), von dem es jedoch auf Grund der wesentlich lockereren Bindung des Hg an C chemisch u. physiologisch sehr verschieden ist. Es besitzt ein asymmetrisches C-Atom; doch hatten mit Alkaloiden angestellte Spaltungsverss. bisher keinen Erfolg, da wohl die Metallkomponente die Acidität der Propionsäure zu stark herabsetzt.

Auch durch Umsatzrkk. ist die Einführung des Hg möglich (S. 352). Acetamid reagiert außerordentlich leicht gegen den Methylenwasserstoff monoalkylsubstituierter Malonester; noch glatter verläuft die Synthese, wenn man sie dadurch zu einem doppelten Umsatz gestaltet, daß man mit Hilfe von Soda die intermediäre B. eines Na-Malonesters auch in wss. Lsg. ermöglicht. Es ist nur nötig, das Hg-Acetamid in W. mit Soda und Malonester kurz zu erwärmen; der hierbei wahrscheinlich gebildete Acetamidquecksilbermethylmalonsäuremethylester ist wasserlöslich. — Entgegen der Annahme BILMANNs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2580; C. 1902. II. 569) erfolgt eine Umsatzrk. auch bei der Einw. von Hg-Acetat auf Methylmalonsäureester; nach kurzem Erwärmen fällt NaOH kein HgO mehr; als Endprod. erhält man nach dem Ansäuern mit H₂SO₄ α -Oxyquecksilberpropionsäureanhydrid. — Der Unterschied in der Löslichkeit der beiden Acetate bietet die Möglichkeit, Gemische von Malonestern und Monoalkylmalonestern zu trennen; und weiter, bei Anwendung von Estergemischen (technische Prodd.), zu reinen Oxyquecksilberfettsäuren zu gelangen. Da sich aus den Acetaten, bezw. den Acetamidquecksilberverb., durch HCl leicht die Malonester regenerieren lassen, so ist diese Rk. nicht nur ein sicheres Kennzeichen für die Reinheit des Esters, sondern eventuell auch eine brauchbare Methode zu seiner Reinigung. — Die Rk. von HgCl₂ und methylmalonsaurem Methyl in A. verläuft sehr kompliziert; neben verschiedenen chlorhaltigen Hg-Verb. entstand ein *Chlorodimercurimethylmalonester*, Cl·Hg₂C(CH₃)(COOCH₃)₂.

Oxyquecksilbermethylmalonsäuremethylester, HOHg·C(CH₃)·(COOCH₃)₂ (nicht ganz rein); man schüttelt methylmalonsaures Methyl mit frisch gefälltem HgO und W. von 37° 4 Tage lang unter Lichtabschluß u. entfernt beigemischtes HgO aus dem Reaktionsprod. durch vorsichtiges Waschen mit etwa 1%ig. Essigsäure; rein weißes, amorphes Prod.; zur weiteren Reinigung ließ sich kein indifferentes Mittel finden; besitzt keinen F.; beginnt bei raschem Erhitzen von 235° an unter Bräunung sich zu zers. In den gebräuchlichen sauren Mitteln löst sich der Ester, wobei wahrscheinlich die Oxyquecksilbergruppe unter Salzbildung in Rk. tritt; beim Kochen

spalten Halogenwasserstoffsäuren das Hg vollständig heraus unter Rückbildung des Methylmalonsäuremethylesters; mit Ammoniumsulfid tritt Schwarzfärbung ein. — α -Oxyquecksilberpropionsäureanhydrid (Formel nebenstehend), durch kurzes Aufkochen von Oxyquecksilbermethylmalonsäuremethylester mit n. NaOH, Verdünnen der filtrierten Lsg. mit W. und Versetzen mit



n. H_2SO_4 ; oder man schüttelt Quecksilberacetamid in W. mit methylmalonsäurem Methyl, fügt Sodalg. u. schließlich n. NaOH hinzu u. versetzt dann mit n. H_2SO_4 . In beiden Fällen wird der entstandene weiße, flockige Nd. mit W. gekocht (zur CO_2 -Abspaltung); die Substanz erhärtet im Vakuum über H_2SO_4 hornartig u. bildet, fein zerrieben, ein schweres, farbloses Pulver; zers. sich beim Erhitzen im Glühröhrchen unter Abscheidung von Hg u. C; beginnt bei ca. 150° sich zu verfärben und zers. sich mit steigender Temp.; unl. in den üblichen organischen Solvenzien. Wird durch Ammoniumsulfid geschwärzt (die β -Verb. nicht!). Verhält sich gegen Mineralsäuren wie das analoge Oxyquecksilberessigsäureanhydrid; Halogenwasserstoffsäuren zers. unter B. von Halogenquecksilber; verd. H_2SO_4 ist ohne Einfluß; verd. HNO_3 verwandelt in Nitrats der α -Hg-Propionsäure. Durch Alkalien wird das α -Anhydrid aufgespalten zu den Alkalisalzen der α -Oxyquecksilberpropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}(\text{Hg} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{OMe}$; Na-Salz, Nadelchen, all. in W. (alkal. Rk.); die wss. Lsg. trübt sich durch die CO_2 der Luft unter Abscheidung des Anhydrids. — Cu-Salz, $\text{Cu} \cdot \text{Hg}_2\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_3$, blauer, flockiger Nd. — Die Salze des Ca, Pb und Hg sind weiße, lockere Pulver; das Ag-Salz ist gelblichweiß. — In physiologischer und bakteriologischer Hinsicht (FRANZ MÜLLER) zeigt sich die labilere α -Oxyquecksilberpropionsäure als stärker giftig; dagegen kommt der β -Form die größere Desinfektionskraft zu. — Quecksilberacetamid, $\text{HgC}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$, aus Acetamid und gelbem HgO bei 180° ; Krystalle aus Methylalkohol. — Wegen ihrer Rk. (schwarz) mit Ammoniumsulfid dürften die Hydroxymercuriacrylsäure und die Hydroxymercuricrotonsäure (BILLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2571) die Formeln $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, bzw. $\text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ besitzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 777—85. 6/3. [22/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

A. Ladenburg, Über partielle Racemie. (Mitbearbeitet von Herz, Doctor, Fischl und Hermann.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 524. 937. 1970; 32. 50; 36. 1649; 40. 2279; 41. 966; C. 98. I. 914; II. 6. 784; 99. I. 468; 1903. II. 123; 1907. II. 300; 1908. I. 1705.) Die vorliegende Abhandlung ist im wesentlichen eine Zusammenfassung der früher veröffentlichten kleinen Mitteilungen. Das Chininsalz der Pyroweinsäure, aus 99,8% ig. A. bei 0 , 18 und 30° krystallisiert, lieferte bei der Zerlegung eine inaktive S., so daß offenbar kein Gemenge vorliegt, sondern eine partiell-racemische Verb. — Chininsalz der d-Pyroweinsäure. Sintert bei 166° , F. 169 — 171° . 100 Tle. A. von 18° l. 4,2 Tle. Salz. — Chininsalz der r-Pyroweinsäure. Sintert bei 173° , F. 174 — 175° . 100 Tle. A. von 18° lösen 3,2 Tle. Salz. — Das Chininsalz der l-Pyroweinsäure ist ca. 4—5 mal löslicher als die vorstehenden beiden Salze. Um nun in einem Falle alle drei Salze (der r-, l- und d-Säure) vollkommen rein zu erhalten, wurde erst das Strychninbitartrat ohne Erfolg, dann aber das neutrale, traubensaure Strychnin mit Erfolg untersucht. — d-Strychninbitartrat, F. 222° . — l-Strychninbitartrat, F. 218° . — Neutrales Strychninracemat, monosymm. Krystalle (Büschel von Nadeln) mit $6\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , F. 222° , D. $^{20}_4$ 1,36653 (wasserfrei) 1,46968 (mit Krystallwasser). $[\alpha]_D^{20} = -25,48$ ($p = 1,70588$) oder $[\alpha]_D^{20} = -31,8792 + 3,7487 p$. — Neutrales d-Strychninbitartrat, monosymm. Krystalle mit 7 Mol. H_2O . 100 Tle. W. von 19° lösen 1,76 Tle. Salz, F. 228° . D. $^{20}_4$ 1,43218 (wasserfrei) 1,543 (mit Krystallwasser), $[\alpha]_D^{20} = -18,792$ ($p = 1,93794$) oder $[\alpha]_D^{20} = -20,6072$

+ 0,9367 p. — *Neutrales l-Strychnintartrat*, kurze, nicht meßbare Nadelchen mit $3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . 100 Tle. W. von 19° lösen 1,12 Tle. Salz, F. 242° . D_{20}^{20} 1,34050 (wasserfrei) 1,60802 (mit Krystallwasser). $[\alpha]_D^{20} = -29,03$ ($p = 1,7203$) oder $[\alpha]_D^{20} = -31,3634 + 1,3564 p$. Durch Löslichkeitsbest., deren Zahlenwerte im Original nachgelesen werden müssen, ließ sich erweisen, daß das traubensaure Strychnin eine Umwandlungstemperatur nahe bei 30° besitzt. Unterhalb dieser Temp. ist es beständig, oberhalb zerfällt es in seine Komponenten. Nach Verss. mit dem Differentialtensimeter liegt die Umwandlungstemp. bei $29,5^\circ$.

Brucindiracemat. Krystallisiert mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . D_{20}^{20} 1,2603 (wasserfrei), 1,6396 (wasserhaltig), F. 240° . — *Brucin-d-ditartrat*. Körnige Gebilde ohne H_2O , D_{20}^{20} 1,3097 (wasserfrei). 100 g W. von 20° lösen 0,724 g Salz, F. 246° . — *Brucin-l-ditartrat*. Nadeln mit 5 Mol. H_2O , D_{20}^{20} 1,1497 (wasserfrei), 1,7463 (wasserhaltig). 100 g W. von 20° lösen 1,064 g Salz, F. 228° . Die Umwandlungstemp. des Racemats liegt nahe bei 44° . — *Neutrales Brucindiracemat*. Nadelbüschel mit 9 Mol. H_2O . Ist zwischen 0 und 100° stabil. — *Neutrales Brucin-d-tartrat*. Durchsichtige Blättchen mit $5\frac{1}{2}$ oder 8 Mol. H_2O . — *Neutrales Brucin-l-tartrat*. Säulenförmige Krystalle mit 14 Mol. H_2O .

β -r-Pipecolin-d-bitartrat. Zusammenhängende M. winziger Kryställchen ohne H_2O , F. $144-146^\circ$, D_{20}^{20} 1,285 (wasserfrei). — *β ,d-Pipecolin-d-bitartrat*. Flache Krystalle mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , F. $76-78^\circ$, D_{20}^{20} 1,318 (wasserfrei), 1,420 (wasserhaltig). 10 g A. lösen bei 14° 5,36 g Salz. — *β -l-Pipecolin-d-bitartrat*. Derbe Nadeln mit 1 Mol. H_2O , F. $170-172^\circ$, D_{20}^{20} 1,219 (wasserfrei), 1,271 (wasserhaltig). 10 g A. lösen bei 14° 3,42 g Salz. Die Umwandlungstemp. des racemischen Salzes liegt bei 39° .

Schon früher ist vermutet worden, daß Tetrahydrochinaldin ein Racemat bildet, das bei ziemlich hoher Temp. beständig, bei niedrigerer Temp. aber gespalten ist. Dies wurde jetzt bestätigt gefunden. Das reine Racemat läßt sich nur bei 60 bis 63° erhalten. — *r-Tetrahydrochinaldin-d-bitartrat*. Krystalle mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , F. 72 bis 73° , D_{16}^{16} 1,310. — *d-Tetrahydrochinaldin-d-bitartrat*. Krystalle mit 1 Mol. H_2O , F. $90-91^\circ$, D_{16}^{16} 1,344. — *l-Tetrahydrochinaldin-d-bitartrat*. Krystalle mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , F. $62-63^\circ$, D_{16}^{16} 1,314. Die Umwandlungstemp. liegt bei 59° .

Die partiell-racemischen Salze verhalten sich ganz ähnlich wie die wahren Racemkörper. Die Existenz partiell-racemischer Körper erklärt die PASTEURSche Spaltungsmethode. Es bildet sich zunächst stets die Verb. des Racemkörpers mit der aktiven Substanz; diese zerfällt unter bestimmten Bedingungen in die beiden Einzelsalze, welche vermöge ihrer verschiedenen Eigenschaften trennbar sind. Die Existenz der partiell-racemischen Körper bildet den besten Beweis für die Existenz von Racemkörpern in Lsg. (LIEBIGS Ann. 364. 227—71. 14/1. 1909. [9/12. 1908.]

POSENER.

S. W. Parr, *Das Gewicht von Kohlensäureanhydrid und eine Tabelle der berechneten Gewichte*. Vf. erörtert die Gründe, aus denen die in den Tabellen von DIETRICH (Ztschr. f. anal. Ch. 3. 162) und auch die neu berechneten Werte in CASTELL-EVANS' „Physico-Chemical Tables“, GRIFFIN & Co. 1903, S. 354—57) bis in die zweite Dezimale, d. h. bis zu $3,5\%$ des wirklichen Wertes fehlerhaft sind. Die Ergebnisse der vom Vf. neu ausgeführten Berechnungen des Gewichtes von 1 cem CO_2 bei $10-30^\circ t$ und $720-770$ mm b in Milligrammen sind in der Tabelle auf S. 993 wiedergegeben. Bei der Berechnung wurden die folgenden Faktoren benutzt. Von GUYE (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 24. 34; C. 1907. II. 1204) beobachtetes Gewicht von 1 l CO_2 bei 0° , 760 mm und 45° Breite 1,9768 g. Daraus berechneter Wert für 41° Breite und 100 m Höhe $1,9768 \times 0,9996007 = 1,9760$. Expansionskoeffizient für CO_2 bei konstantem Volumen (CHAPPUIS, Trav. et Mém. du Bur. intern. des Poids et Mes. 13. 190. 1903) 0,0037135. Angewandte

t°	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10	1,7788	1,7838	1,7888	1,7938	1,7988	1,8038	1,8089	1,8139	1,8189	1,8239	1,8288	1,8338	1,8388
11	1,7706	1,7756	1,7806	1,7856	1,7905	1,7955	1,8005	1,8055	1,8105	1,8155	1,8204	1,8254	1,8304
12	1,7623	1,7673	1,7723	1,7773	1,7822	1,7872	1,7921	1,7971	1,8021	1,8071	1,8120	1,8170	1,8219
13	1,7540	1,7590	1,7639	1,7689	1,7738	1,7788	1,7837	1,7887	1,7936	1,7986	1,8035	1,8085	1,8134
14	1,7457	1,7506	1,7555	1,7605	1,7654	1,7703	1,7752	1,7802	1,7851	1,7901	1,7950	1,7999	1,8048
15	1,7373	1,7422	1,7471	1,7520	1,7569	1,7618	1,7667	1,7717	1,7766	1,7815	1,7864	1,7913	1,7962
16	1,7288	1,7337	1,7386	1,7435	1,7484	1,7533	1,7582	1,7631	1,7680	1,7729	1,7778	1,7827	1,7875
17	1,7203	1,7252	1,7301	1,7349	1,7398	1,7447	1,7496	1,7545	1,7593	1,7642	1,7691	1,7740	1,7788
18	1,7117	1,7166	1,7215	1,7263	1,7212	1,7360	1,7409	1,7458	1,7506	1,7555	1,7603	1,7652	1,7700
19	1,7031	1,7079	1,7128	1,7176	1,7225	1,7273	1,7321	1,7370	1,7418	1,7467	1,7515	1,7564	1,7612
20	1,6944	1,6992	1,7041	1,7089	1,7137	1,7185	1,7233	1,7282	1,7330	1,7378	1,7426	1,7475	1,7523
21	1,6856	1,6904	1,6953	1,7001	1,7049	1,7097	1,7145	1,7193	1,7241	1,7289	1,7337	1,7385	1,7433
22	1,6767	1,6815	1,6863	1,6911	1,6959	1,7007	1,7055	1,7103	1,7151	1,7199	1,7247	1,7295	1,7342
23	1,6678	1,6726	1,6773	1,6821	1,6869	1,6917	1,6964	1,7012	1,7060	1,7107	1,7155	1,7203	1,7250
24	1,6587	1,6635	1,6682	1,6730	1,6778	1,6825	1,6872	1,6920	1,6968	1,7015	1,7063	1,7111	1,7158
25	1,6495	1,6543	1,6590	1,6638	1,6685	1,6732	1,6779	1,6827	1,6875	1,6922	1,6969	1,7017	1,7064
26	1,6403	1,6450	1,6497	1,6544	1,6591	1,6638	1,6685	1,6733	1,6780	1,6827	1,6874	1,6922	1,6969
27	1,6309	1,6356	1,6403	1,6450	1,6497	1,6544	1,6591	1,6638	1,6685	1,6732	1,6778	1,6826	1,6873
28	1,6213	1,6260	1,6307	1,6354	1,6401	1,6448	1,6494	1,6541	1,6588	1,6635	1,6681	1,6729	1,6776
29	1,6116	1,6163	1,6210	1,6256	1,6303	1,6350	1,6396	1,6443	1,6490	1,6537	1,6583	1,6630	1,6677
30	1,6018	1,6065	1,6111	1,6157	1,6204	1,6251	1,6297	1,6343	1,6390	1,6437	1,6483	1,6530	1,6577

t°	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770
10	1,8439	1,8489	1,8539	1,8589	1,8639	1,8689	1,8739	1,8789	1,8839	1,8890	1,8940	1,8990	1,9040
11	1,8354	1,8404	1,8454	1,8504	1,8554	1,8603	1,8653	1,8703	1,8753	1,8803	1,8853	1,8903	1,8953
12	1,8269	1,8319	1,8368	1,8418	1,8468	1,8517	1,8567	1,8617	1,8667	1,8716	1,8766	1,8816	1,8865
13	1,8184	1,8233	1,8282	1,8332	1,8382	1,8431	1,8481	1,8530	1,8580	1,8629	1,8679	1,8728	1,8777
14	1,8098	1,8147	1,8196	1,8246	1,8295	1,8344	1,8394	1,8443	1,8492	1,8541	1,8591	1,8640	1,8689
15	1,8011	1,8060	1,8109	1,8159	1,8208	1,8257	1,8306	1,8355	1,8404	1,8453	1,8503	1,8552	1,8601
16	1,7924	1,7973	1,8022	1,8072	1,8120	1,8169	1,8218	1,8267	1,8316	1,8365	1,8414	1,8463	1,8512
17	1,7837	1,7886	1,7934	1,7984	1,8032	1,8080	1,8130	1,8178	1,8227	1,8276	1,8325	1,8374	1,8422
18	1,7749	1,7798	1,7846	1,7895	1,7944	1,7992	1,8041	1,8089	1,8138	1,8187	1,8235	1,8284	1,8332
19	1,7661	1,7709	1,7757	1,7806	1,7854	1,7902	1,7951	1,7999	1,8048	1,8096	1,8144	1,8193	1,8241
20	1,7571	1,7619	1,7667	1,7716	1,7764	1,7812	1,7861	1,7909	1,7957	1,8005	1,8053	1,8102	1,8150
21	1,7481	1,7529	1,7577	1,7625	1,7673	1,7721	1,7770	1,7818	1,7866	1,7914	1,7962	1,8010	1,8058
22	1,7390	1,7438	1,7486	1,7534	1,7582	1,7630	1,7678	1,7725	1,7773	1,7821	1,7869	1,7917	1,7965
23	1,7298	1,7346	1,7394	1,7441	1,7489	1,7537	1,7585	1,7632	1,7680	1,7728	1,7776	1,7823	1,7871
24	1,7206	1,7253	1,7301	1,7348	1,7396	1,7443	1,7491	1,7538	1,7586	1,7633	1,7681	1,7728	1,7776
25	1,7112	1,7159	1,7206	1,7254	1,7301	1,7348	1,7396	1,7443	1,7490	1,7538	1,7585	1,7633	1,7680
26	1,7016	1,7063	1,7110	1,7158	1,7205	1,7252	1,7300	1,7347	1,7394	1,7441	1,7488	1,7535	1,7582
27	1,6920	1,6967	1,7014	1,7061	1,7108	1,7155	1,7202	1,7249	1,7296	1,7343	1,7390	1,7437	1,7484
28	1,6822	1,6869	1,6916	1,6963	1,7010	1,7057	1,7104	1,7150	1,7197	1,7244	1,7291	1,7338	1,7385
29	1,6726	1,6770	1,6817	1,6864	1,6910	1,6957	1,7004	1,7050	1,7097	1,7144	1,7191	1,7237	1,7284
30	1,6623	1,6670	1,6716	1,6763	1,6809	1,6856	1,6903	1,6949	1,6996	1,7042	1,7089	1,7135	1,7182

Formel: $V = \frac{v(P-w-b)}{760(1 + 0,0037135 \times t)}$, P = beobachteter Druck, w = Korrektur für die Wasserdampfspannung, b = Korrektur für den Barometerstand, Glasskala. Die Formel für das Gewicht (W) 1 l beobachtetes Volumen, reduziert auf

0° und 760 mm ist dann: $W = \frac{1,976(P-w-b)}{760(1 + 0,0037135 \times t)}$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 237-43. Februar. Urbana. Univ. of Illinois.)

ALEXANDER.

P. Freundler und Juillard, *Einwirkung des Nitrosobenzols auf die sekundären Amine*. Nitrosobenzol reagiert mit den sekundären aliphatischen Aminen energisch,

wobei es sich in der Hauptsache in Azobenzol, zum geringen Teil in Nitrobenzol, Anilin und wahrscheinlich auch etwas Azoxybenzol verwandelt, während das Amin größtenteils unverändert bleibt. Unter gewissen Bedingungen läßt sich jedoch die B. von sekundärem Hydroxylamin $RR'NOH$ nachweisen. Da dieses Hydroxylamin flüchtig ist, kann die Rk. zur *Unterscheidung der primären, sekundären u. tertiären aliphatischen Amine* in gewissem Maße dienen. Zu diesem Zweck mischt man einige deg Amin und Nitrosobenzol und destilliert das Prod. nach beendigter Rk. unterhalb 150° . Das Destillat reduziert Silbernitrat rasch in der Kälte, augenblicklich in Ggw. von KOH . Liegt ein primäres, aliphatisches Amin vor, so tritt eine Reduktion des $AgNO_3$ auch in Ggw. von KOH nicht ein. In einem tertiären, aliphatischen Amin löst sich das Nitrosobenzol beim Erhitzen einfach auf, um beim Erkalten wieder auszukristallisieren. Erst bei ziemlich langem Erhitzen des Gemisches bildet sich Azobenzol und eine reduzierende Verb., vermutlich ein tertiäres Oxamin, welches sich in der Hitze in sekundäres Hydroxylamin und Äthylen-KW-stoff spaltet.

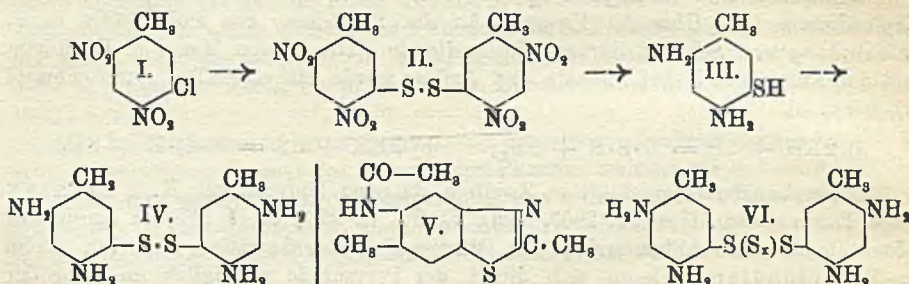
Piperidin reagiert ebenfalls sehr energisch mit Nitrosobenzol, desgleichen Methyl-anilin, während Pyridin nahezu wirkungslos ist. — *Propylisoamylamin*, Kp. $148-149^{\circ}$, *Dipropylisoamylamin*, Kp. ca. 180° . Die Pt-Salze sind zl. in W. und kristallisieren gut. — Das *Isoamylamin* ist in allen Verhältnissen in W. l., das *Methylisoamylamin* dagegen swl.; setzt man dem Gemisch aus gleichen Volumina Methylisoamylamin und W. $\frac{1}{4}-\frac{1}{6}$ Vol. Amylamin zu, so wird dasselbe homogen. Wird die M. auf etwa 50° erhitzt, so scheidet sich die sekundäre Base wieder ab, den größten Teil der primären Base einschließend. Vf. nehmen an, daß das Methylisoamylamin ein in den wss. Lsgg. der primären Base l. Hydrat bildet, welches in der Hitze sein W. verliert und unl. wird. Jedenfalls absorbiert das Methylisoamylamin eine gewisse Menge W. unter Wärmeentw., ohne sich zu trüben, und scheidet das W. beim Erhitzen wieder ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 289—90. [1/2.*].)

DÜSTERBEHN.

G. Schultz und H. Beyschlag, *Über die Einwirkung von Schwefel auf m-Toluyldiamin*. I. Bei Einw. von S auf Anilin, dessen Homologe oder dessen Aminosubstitutionsprodd. entstehen entweder die Sulfide dieser Körper oder bei Ggw. von aliphatischen Radikalen u. bei tiefergehender Einw. Benzothiazolverbb. Aus p-Diaminen u. S (bei Ggw. von Schwefelalkali) entstehen schwarze, substantive, nach VIDAL den Thiazinen nahestehende Verb. *m-Diamine* reagieren auffallend leicht mit Schwefel. Nach DRP. 86096; C. 96. II. 223 entstehen aus m-Phenylendiamin, m-Toluyldiamin, 1,2,4-Triaminobenzol u. Triaminodiphenyl mit S wohlcharakterisierte S-haltige Basen. Die Rk. wird hierbei begünstigt durch die Wrkg. der beiden m-ständigen Aminogruppen gegenüber dem zu ihnen mindestens einmal in o-, bezw. p-Stellung befindlichen Kernwasserstoff, wodurch sie zum Austausch gegen andere Atome, wie S, befähigt werden.

Aus *m-Toluyldiamin* in alkoh. Lsg. entstehen mit S Polysulfide dieser Base und nur solche, wodurch sich die Vorgänge bei dieser Base von denen bei Anilin und Toluidin unterscheiden. Unter immer tiefer werdender Gelbfärbung der Reaktionsfl. geht die Entw. von H_2S vor sich, die selbst bei 30-stünd. Erhitzen nicht beendet ist. Diese *Polysulfide des m-Toluyldiamins* (VI.), wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Polysulfide, sind in verd. SS. ll.; aus diesen Lsgg. können durch konz. SS. die Salze gefällt werden. Alkalihydroxyde u. -carbonate und NH_3 fällen aus diesen Salzlsgg. die freie Thiobase; durch nascierenden H wird die Base reduziert zu einem Thiophenol, besonders auch durch H_2S in saurer Lsg. (*Schwefelwasserstoff* reduziert aus *Polysulfiden* alle nicht direkt mit C verbundenen S-Atome weg). Diese Polysulfide zeigen die Neigung, je S-reicher sie sind, desto mehr, S

abzugeben u. in niedrigere, relativ beständigere Sulfide überzugehen; beim Erhitzen spalten sich S und H_2S , bei höherer Temp. auch NH_3 ab. — Es gelang den Vff., aus den Polysulfiden *Dithio-m-toluyldiamin* (IV.) zu isolieren, welches sich mit synthetisch hergestelltem identisch erwies und dessen Konstitution durch die glatte Überführbarkeit in die Benzothiazolverb. V. erhärtet wurde. Die Beziehungen zwischen Dithio- (IV.) und Polythio-m-toluyldiamin (VI.) ergeben sich daraus, daß beide durch Reduktion m-Diamino-m-thiokresol (III.) bilden, und andererseits dadurch, daß die Dithioverb. Schwefel aufzunehmen vermag und hierbei in die Polythioverb. übergeht.



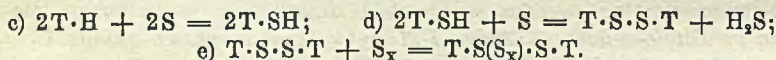
Experimenteller Teil. *Polysulfide des m-Toluyldiamins* (VI.); aus 25 g m-Toluyldiamin in 200 ccm A. und 13 g S bei 5–6-stündigem Sd.; gelbes, grünstichiges Pulver, schm. unter kochendem W.; unl. oder wl. in W., Ä., Bzl., Lg.; l. in h. Methylalkohol u. A. u. Essigester; ll. in Eg., Aceton u. Pyridin und in verd. SS.; konz. HNO_3 oxydiert, durch konz. H_2SO_4 wird fein verteilter S abgeschieden; l. in Schwefelalkali; Nitrit gibt in schwach sauren Lsgg. die Vesuvinkr. In alkoh. Lsg. entsteht mit Hg HgS , mit alkal. Bleilsg. PbS. Die freie Base bildet hellgelbe Flocken; gibt, gel. in wenig verd. HCl, mit dem 2–3-fachen Vol. konz. HCl ein wl. HCl-Salz, das, nach 24-stdg. Stehen nochmals mit HCl behandelt, beim Aussalzen mit Na_2SO_4 die freie Thiobase liefert; sie wird in HCl aufgenommen, mit konz. Natriumacetatlsg. versetzt und aus A. fraktioniert kristallisiert; die letzte Fraktion ist *Dithio-m-toluyldiamin*, 1-Methyl-2,4-diaminophen-5-disulfid, $C_{14}H_{18}N_4S_2$ (IV.); entsteht auch bei der Reduktion der Polysulfidverb. zum Thiophenol u. Oxydation desselben; entsteht auch aus Tetranitroditolyldisulfid (2,6 g) und einer Lsg. von 20 g $SnCl_2$ in 60 ccm konz. HCl; man stumpft mit NH_3 unter Kühlung ab, entzinnt mit reinstem Stangenzink, löst $Zn(OH)_2$ mit NH_3 und oxydiert das Mercaptan mittels Luftstroms; gelbe, büschelförmig gruppierte Nadelchen (aus A.), F. 196–197°, bei raschem Erhitzen gegen 215°. — *Tetranitroditolyldisulfid*, 1-Methyl-2,4-dinitrophen-5-disulfid, $C_{14}H_{10}O_8N_4S_2$ (II.); aus 8,7 g Dinitro-m-chlortoluol (I.) in A. und einer alkoh. Lsg. von Na_2S_2 aus 4,8 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ und 0,64 g S; hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol + A. oder + Solventnaphtha), Lamellen (aus Xylol); ll. in h. Nitrobenzol, Naphthalin, Benzoesäureester u. Anilin, sowie in Pyridin; wird am Licht dunkler, verpufft bei raschem Erhitzen, zers. sich vor dem Schm. (gegen 265°) unter Schwarzfärbung. — *Benzoylverbindung des Dithio-m-toluyldiamins*, $C_{17}H_{24}O_4N_4S_2 = (C_6H_5CO \cdot NH)_2C_6H_4(CH_3)_2S_2(CH_2)_2C_6H_4(NH \cdot COC_6H_5)_2$; büschelförmig gruppierte Nadelchen (aus Eg.); wl. in niedrig sd. Lösungsmitteln. — *Benzalverb. des Dithio-m-toluyldiamins*, $C_{19}H_{28}N_4S_2 = (C_6H_5CH : N)_2C_6H_4(CH_3)_2S_2(CH_2)_2C_6H_4(N : CHC_6H_5)_2$; weiße, schwach gelbstichige, sl. Nadelchen (aus Lg.). F. 152–153°. — *p-Methyl-m-acetylamino-p-methylbenzothiazol*, $C_{11}H_{13}ON_2S$ (V.); aus 3 g Dithio-m-toluyldiamin, 1 g Zinkstaub, 30 g Eg. und 10 g Essigsäureanhydrid bei mäßigem Erwärmen; farblose, ll. Nadeln (aus W.), F. 180–181°. — *m-Diamino-m-thiokresol*, 1-Methyl-2,4-

diaminophen-5-thiol (III.); aus 15 g Dithio-*m*-toluylendiamin, 20 ccm HCl und 400 bis 500 ccm W. beim Einleiten von H_2S bis zur Sättigung u. 24-stündigem Stehen unter H_2S -Druck; man fällt aus der Lsg. mit Na-Acetat; hellgelbe Nadelchen; l. in W.; gibt Pb- u. Hg-Verbb.; oxydiert sich rasch zur Dithioverb. — Dichlorhydrat, $C_7H_{10}N_2S_2 \cdot 2HCl$; weiße Nadeln; ll. in W. und verd. A., wl. in konz. HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 743—52. 6/3. [13/2.] Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule. München.) BLOCH.

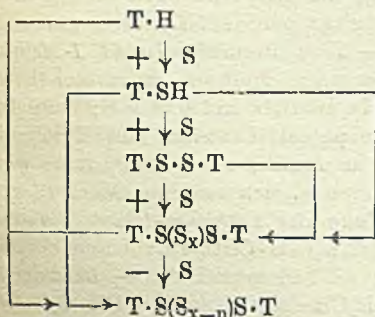
G. Schultz und H. Beyschlag, *Über die Einwirkung von Schwefel auf m-Toluylendiamin. II. Über die Vorgänge bei der Entstehung von Polysulfiden durch Einwirkung von Schwefel auf m-Toluylendiamin.* Die B. von Mono- u. Disulfiden bei der Einw. von S auf Phenole und Amine wurde bisher erklärt durch Formel a), bezw. b).



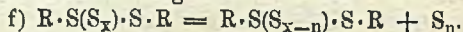
Diese Annahme berechtigt zu Zweifeln, da nach Unterss. von K. A. HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2807. 3320; C. 94. II. 976; 95. I. 336) an Anilin das Monothioanilin als Abbauprodukt des Dithioanilins charakterisiert erscheint. Beim *m*-Toluylendiamin kann sich die B. der Polysulfide unmöglich im Sinne der Gleichungen a) u. b) vollziehen, da durch Variierung der Mengen S (1 Atom S bis 3 Atome u. der Pentasulfidstufe entsprechende Mengen auf 1 Mol. Base) die Rkk. nicht entscheidend beeinflußt werden. Die Ausbeute erhöht sich zwar mit der Menge S, ebenso die Neigung zur Abscheidung fadenziehender Körper. Niemals konnte aber ein verschiedenes Prod. oder Monothio-*m*-toluylendiamin nachgewiesen werden. — *Dithio-m-toluylendiamin* nimmt in alkoh. Lsg. bis zu 6 Atomen S auf, ohne Entwicklung von H_2S . Die B. des Disulfids erfolgt wohl nach b), aber in 2 Phasen. Nach der Annahme der Vf. besteht die erste Stufe der Einw. des S in der Überführung des Toluylendiamins in sein Thiophenol, welches im weiteren Verlauf der Rk. oxydiert wird zum Disulfid, und dieses geht durch S-Aufnahme in das Polysulfid über nach:



In der Tat wird dieser Annahme entsprechend *m*-Diamino-*m*-thiokresol in alkoh. Lsg. durch S unter Entw. von H_2S in Polythio-*m*-toluylendiamin übergeführt. Die



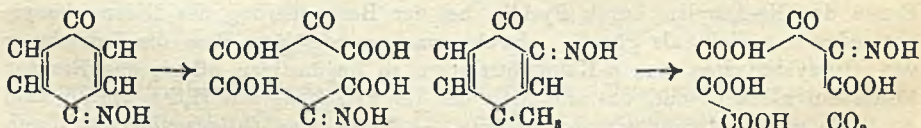
Rk. kommt nicht zum Stillstand, wenn kein physikalisch gelöster S mehr aufgefunden wird, die Fortdauer der Rk. ist dann zurückzuführen auf Abspaltung von Polysulfidachswefel, der weiter auf unveränderte Base wirkt. Tatsächlich wirken *Polysulfide* des *m*-Toluylendiamins sowohl auf unverändertes *m*-Toluylendiamin, als auch auf *m*-Diamino-*m*-thiokresol, wobei niedrigere relativ beständige Sulfide entstehen:



Die Gesamtrk. zeigt demnach nebenstehendes Schema. Dithio-*m*-toluylendiamin reagiert mit *m*-Toluylendiamin in sd. Amylalkohol bei 130° unter Entw. von H_2S und unter Deformation der Dithiogruppe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 753—57. 6/3. [13/2.] Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule München.) BLOCH.

A. Seyewetz und L. Poizat, Über die Bildung von Cyanwasserstoffsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Phenole und Chinone. (Vgl. SCHULTZ und STÄBLE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 69. 335; C. 1904. II. 36.) Sd. 20%ig. HNO₃ oxydiert eine große Anzahl organischer Verb. unter Entw. von HCN. Bedingung ist, daß die Verb. eine Phenol- oder Chinongruppe enthält, und daß die p-Stellung oder die beiden o-Stellungen frei sind. Eine Ausnahme von dieser Regel bilden das Dimethyl- und Diäthylanilin. Die B. von HCN ist stets von einer solchen von HNO₃ begleitet, so daß man zum Nachweis der HCN die Gase in AgNO₃-Lsg. leiten und das abgeschiedene Silbercyanid der Berlinerblaurk. unterwerfen muß. Die B. der HCN ist auf die Wrkg. der HNO₃ zurückzuführen, denn einerseits entwickeln die oben näher bezeichneten Phenole beim Erhitzen mit einer verd. Lsg. von HNO₃ reichliche Mengen von HCN, andererseits unterbleibt die B. von HCN, wenn diejenige der HNO₃ durch Zusatz von Harnstoff oder Anilin zur HNO₃ unterdrückt wird.

Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich folgender. Zunächst bildet die HNO₃ ein o- oder p-Nitrosoderivat des betreffenden Phenols, welches als o- oder p-Chinonoxim aufgefaßt werden kann. Sodann erfolgt Oxydation an der Stelle der doppelten Bindungen. Das p-Chinonoxim liefert hierbei Mesoxalsäure und Mesoxalsäureoxim, das o-Chinonoxim Oxalsäure, CO₂ und Dioxyweinsäuremonoxim:



Mesoxalsäure und Oxalsäure liefern schließlich CO₂, während Mesoxalsäureoxim sich beim Kochen mit W. in CO₂ u. HCN spaltet. Ebenso liefert *dioxyweinsäures Natrium* beim Kochen mit einer Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat reichliche Mengen von HCN. — Beim Dimethyl- u. Diäthylanilin wird der Reaktionsverlauf ein analoger sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 286—88. [1/2.*]) DÜSTERB

W. Borsche, Über α -Dinitrophenylacetessigester und verwandte Verbindungen (I. Mittel). — I. α -2,4-Dinitrophenylacetessigsäureäthylester, (NO₂)₂C₆H₃·CH(COOC₂H₅)·CO·CH₃, ist zuerst von J. WISLICENUS u. HECKMANN (LIEBIGS Ann. 220. 128) aus Na-Acetessigester und 2,4-Dinitrobrombenzol dargestellt worden, die jedoch lediglich feststellten, daß der Ester von sd. 10%ig. H₂SO₄ in 2,4-Dinitrophenylessigsäure, A. und Essigsäure gespalten u. von alkoh. KOH in komplizierter Weise verändert wird. V. v. RICHTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2470.) ermittelte dann, daß bei der Darst. als Nebenprod. der 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylessigsäureäthylester, [(NO₂)₂C₆H₃]₂CH·COOC₂H₅, auftritt, den man auch aus fertigem Dinitrophenylessigester, NaOC₂H₅ und Dinitrobrombenzol erhalten kann. — Vf. stellte den α -2,4-Dinitrophenylacetessigsäureäthylester durch mehrstündiges Erwärmen von Na-Acetessigester mit Dinitrobrom- oder -chlorbenzol in Ä. dar, wobei sich neben NaCl die Na-Verb. des Prod. als zähes dunkelrotes Öl abscheidet. Letzteres wird mit W., dann mit sehr verd. NaOH extrahiert, worauf die Auszüge beim Ansäuern mit HNO₃ den freien Dinitrophenylacetessigester als schweres gelbes, bald erstarrendes Öl liefern. Gelbe Blätter aus A. mit den von HECKMANN schon angegebenen Eigenschaften; Ausbeute etwa 75% der Theorie. — Der analog bereitete *Methylester*, C₁₁H₁₀O₂N₂, krystallisiert aus Methylalkohol in derben, gelben Nadeln vom F. 114°, die in Ä. viel schwerer l. sind als der Äthylester. — Letzterer färbt sich in alkoh. oder äther. Lsg. mit FeCl₃ blutrot; von wss. NaOH, gegen die er ziemlich beständig ist, braucht er mehr als die theoretische Menge zur Lsg.: von

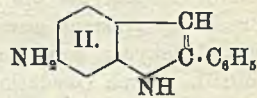
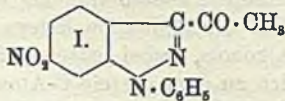
alkoh. KOH wird er rasch zerstört. Die Na-Verb. reagiert mit Alkylhaloiden nicht; auch aus α -Alkylacetessigestern und Dinitrobenzol waren die gesuchten α -alkylierten Dinitrophenylacetessigester nicht zu erhalten.

Beim Einleiten von trockenem NH_3 in seine gekühlte äther. Lsg. spaltet sich der α -2,4-Dinitrophenylacetessigester in *Acetamid* und 2,4-Dinitrophenyllessigester, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, ein zähes Öl, das durch Benzoylieren und Verseifen in ω -2,4-Dinitrophenylacetophenon, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$, verwandelt werden konnte. — Unter Lostrennung des Acetylrestes verläuft auch die Umsetzung mit Phenylhydrazin, die Dinitrophenyllessigester u. s. *Acetylphenylhydrazin*, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, ergibt. — Analog bildet sich bei kurzem Kochen mit Anilin 2,4-Dinitrophenylacetanilid, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Blättchen aus A., F. 181°. — Im Gegensatz zu seiner Indifferenz gegen Alkylhaloide läßt sich der α -2,4-Dinitrophenylacetessigester mit Acylhaloiden leicht umsetzen; so entstand mit Benzoylchlorid eine Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, (rhombsche Blättchen aus viel A., F. 142—143°, in denen das *O-Benzoylderivat*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$, vorliegen muß, da die Verseifung in quantitativer Menge Benzoesäure und 2,4-Dinitrophenylacetone (s. u.) ergab, während aus der isomeren *C-Benzoylverb.*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{COC}_6\text{H}_5)$ hierbei das *assymm.* Dinitrophenylbenzoylacetone, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$, zu erwarten gewesen wäre. Auffälligerweise erwies sich der Ersatz des Na-Äthylats durch Pyridin bei der Benzoylierung des Dinitrophenylacetessigesters nicht als günstig, obwohl sonst gerade diese Base die Entstehung von *O*-Acylderivaten aus β -Ketonsäureestern zu begünstigen pflegt; das Benzoat stellte ein zähes Öl dar, das allerdings bei der Verseifung mit H_2SO_4 die normale Ausbeute an Dinitrophenylacetone lieferte. — Verss., das *O-Benzoylderivat* durch Erhitzen über den F. oder Kochen mit K_2CO_3 + Essigester in das *C*-Isomere umzulagern, verliefen erfolglos.

Auch mit *Diazoniumsalzen* reagiert der Dinitrophenylacetessigester in der Enolform; als die alkal. Lsg. mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\text{Cl}$ bei 0° vermischt wurde, fiel ein eigelber, feinflockiger Nd. aus, der sich rasch dunkel färbte. Aus der Lsg. in wenig Ä. schied sich das Kuppelungsprod. als zähflüssiges dunkelrotes Öl ab, das sich beim Erwärmen mit A. oder Essigsäure unter lebhafter Gasentw. zers.; aus der nach einiger Zeit verd. essigsäuren Lsg. krystallisierten orangerote Nadeln vom F. 166—167°, deren Unters. noch aussteht. — Die *Reduktion* des Dinitrophenylacetessigesters mit SnCl_2 in Eg-HCl führte nach Zerlegung der Zinndoppelverb. mit SH_2 zu Nadelchen eines Chlorhydrats. Die letzterem zugrunde liegende Base schied sich aus verd. A. oder besser Essigester + Toluol in Nadeln ab, die sich an der Luft rasch bräunten und eine in sd. A. wl., bei 170° schm. Benzoylverb. ergaben.

II. 2,4-Dinitrophenylacetone, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, wird am glattesten in der Weise dargestellt, daß man den α -2,4-Dinitrophenylacetessigester in k., konz. H_2SO_4 löst u. dann W. hinzugibt; unter CO_2 -Entw. fällt das Keton dann als bräunliches, rasch erstarrendes Öl aus. Nadeln aus verd. A.; F. 75°; verd. Alkalien nehmen die Verb. mit blutroter Farbe auf, und SS. fällen dann rostfarbene Flocken eines noch nicht untersuchten Umwandlungsprod. aus. Mit Benzaldehyd ließ sich weder bei Ggw. von Alkali, noch beim Erhitzen mit Ameisensäure ein Kondensationsprod. gewinnen; dagegen wurden bei 1-stdg. Erhitzen mit dem gleichen Aldehyd u. Pyridin auf 165° neben viel Schmierer braune, bei 156—157° schm. Krystallkörner erhalten, in denen vielleicht die gesuchte *Benzalverb.* vorliegt. — Als das Dinitrophenylacetone in alkoh. Lsg. mit *p*-Nitrosodimethylanilin und Soda einige Stdn. gekocht wurde, entstand in kleiner Menge eine augenscheinlich mit dem *p*-Dimethylaminoanil des 2,4-Dinitrobenzaldehyds, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, identische Verb. (dunkle, grün schillernde Nadelchen aus Essigester, die sich bei

193—195° zers.), bei deren B. dann eine Abspaltung der Acetylgruppe des Ketons stattgefunden haben müßte. — *2,4-Dinitrophenylacetophenylhydrazon*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in A. + etwas Essigsäure erhalten; orangefarbene Nadeln aus A., die sich beim Aufbewahren bald zers.; F. 124—125°. — Bei der Behandlung seiner Pyridinlsg. mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ bildet das Keton die *O-Benzoylverb.*, das α -*2,4-Dinitrophenyl- Δ^{α} -propen β -olbenzoat*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$; hellgelbe, um 90° schm. Nadelchen aus verd. A., die von alkoh. KOH u. Phenylhydrazin nicht verändert werden. — Mit Benzoldiazoniumchlorid + Na-Acetat entstand in der auf 0° erhaltenen alkoh. Lsg. des Ketons eine Abscheidung vom α -*Phenylhydrazon des α -2,4-Dinitrophenyl- α, β -propandions*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C} : (\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; orangefarbene Nadeln aus verdunstendem Essigester + A.; F. 201—202° unter Zers.; wl. in A., leichter in Eg., Essigester. — Kondensiert sich in Eg.-Lsg. mit Phenylhydrazin zum *Bisphenylhydrazon des Acetyl-2,4 dinitrobenzoyls*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C} : (\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} : (\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$; lebhaft glänzende, fast schwarze, flache Nadelchen, die beim Zerreiben ein dunkelrotes Pulver geben, sich bei 206° zers. u. swl. sind. — Wird das ersterwähnte *Acetyl-2,4-dinitrobenzoyl- α -phenylhydrazon* in A. unter Zusatz eines Tropfens Alkalilauge erwärmt, so färbt sich die Lsg. fast



schwarz, wird aber bald wieder heller, enthält dann Natriumnitrit u. scheidet mit W. eine Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, die das *m-Nitro- α -phenyl- γ -acetylindazol* (I.) sein dürfte; hellgrüne, stark glänzende, dünne Prismen aus A. + Chlf.; F. 183—184°; wl. in A., ll. in Chlf. — Die Entstehung dieser Substanz ist der von V. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 319) beobachteten B. von *m-Nitro- α -arylisindazol- γ -carbon-säuren* aus Arylhydrazonen von 2,4-Dinitrophenylglyoxylsäureestern, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}(\text{COOR}) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{Ar}$, analog.

III. α -2,4-Dinitrophenylbenzoylessigester, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Auch bei der Darst. dieser Verb. wendet man vorteilhaft nur 1 Mol. 2,4-Dinitrobenzoylchlorid auf 2 Mol. Na-Benzoylessigester an, da der entstehende Dinitrophenyl- β -ketonsäureester als stärkere S. die äquivalente Menge Na-Benzoylessigester zerlegt. Beim Ansäuern der dunkelroten Lsg. schied sich das Prod. als Öl ab, das nicht erstarrte und von unangegriffenem Ausgangsmaterial nicht vollkommen befreit werden konnte. Es wurde deshalb direkt in konz. H_2SO_4 gel. und durch Zufügen von W. zum ω -2,4-Dinitrophenylacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 (\text{NO}_2)_2$, verseift; Nadeln aus Chlf. + A.; F. 136—137°; wird von verd. NaOH langsam mit rotvioletter Farbe gel. — Die Reduktion mit SnCl_2 führte zum α -*Phenyl-3-aminoindol* (II.), dessen Chlorhydrat aus h. HCl in Blättchen kristallisiert, sich aber an der Luft rasch grün färbt und zers. Noch empfindlicher, namentlich in feuchtem Zustande, ist die freie Base, die man erhält durch Zugeben von Soda zu der mit Essigester überschichteten wss. Suspension des salzsauren Salzes, Trocknen der dunkelroten, schön blau fluoreszierenden Lsg. mit K_2CO_3 u. Einengen in einer CO_2 -Atmosphäre; rötliche, in Ä. wl. Kryställchen; F. 240°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 601—12. 20/2. [9/2.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weiterer Abbau des Eksantalals; Enolisierung der Aldehyde durch Überführung in die zugehörigen ungesättigten Ester; über enol-Phenylacetaldehydmonoacetat.)* Die durch *Enolisierung von Ketonen und Aldehyden* der Terpenreihe entstehenden *tertiären* bzw. *sekundären Alkohole* sind in freier Form nur in geringer Zahl bekannt; als Typen seien

der Buccocampher (SEMMLER, MAC KENZIE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1158; C. 1906. I. 1428) und der Oxymethylenecampher von CLAISEN erwähnt. Derivate dieser Enolformen bilden sich dagegen häufig und dürften besonders bei den sog. *abnormen Rkk. der Aldehyde* eine Rolle spielen; so glaubt Vf., daß u. a. die bekannten *Polymerisations- und Kondensationsrkk. der Aldehyde*, ferner auch die *Perkinsche Rk.*, sowie der Umstand, daß die primären Alkohole im Vergleich zu den sekundären mit Chromsäure in Eg. nur wenig glatt zu den entsprechenden esterartigen Ketoverbb. zu oxydieren sind, auf eine intermediäre Entstehung von Derivaten ungesättigter Alkohole zurückgeführt werden müssen, die dann leicht zu Nebenrkk. Anlaß geben oder teilweise auch zu kohlenstoffärmeren Prodd. abgebaut werden. — Alle vom Vf. bisher unters. Aldehyde, die neben der CHO-Gruppe ein oder mehrere labile H-Atome besaßen, ließen sich mittels organischer SS. oder Säureanhydride in Acylderivate ungesättigter Alkohole verwandeln, aus denen durch Verseifen die Ausgangsmaterialien regeneriert werden konnten. Die ungesättigten Ester der Formel $>C:CH \cdot O \cdot Ac$ sd. bei den Aldehyden mit ca. 8—12 C-Atomen etwa 25—30° höher als die Aldehyde selbst; bei kohlenstoffärmeren Verbb. ist diese Differenz noch größer. Die freien ungesättigten Enolalkohole $>C:CH \cdot OH$ werden deshalb ebenfalls höher als die Aldehyde destillieren; ebenso sind ihr Volumgew. und der Brechungsindex etwas größer. — Bei der Reduktion liefern die Enol-ester die den Aldehyden analogen gesättigten Alkohole, wobei jedoch partielle Verharzung eintritt. Durch Oxydation lassen sich zu dem um ein C-Atom ärmeren Aldehyd oder Keton abbauen. — Infolge der B. solcher Enolester dürften sich bei der *Analyse von ätherischen Ölen* oft zu hohe Zahlen für die vorhandenen Alkohole ergeben haben. — Die *Bezeichnungsweise* gestaltet sich in der neuen Klasse von Verbb. am einfachsten, wenn man vor den Namen der betr. Ketoverb. das Präfix *enol-* stellt und den eingetretenen Acylrest unter Voranstellung von Mono nennt (letzteres, um Verwechslungen mit den Diacetylverbb. der *gem*-Glykole $>CH \cdot CH(O \cdot COCH_3)_2$ zu vermeiden); andererseits lassen sich die *Enolmonoacylate* auch als Ester der zu den Carbonylverbb. gehörigen Dehydroalkohole auffassen; so entspricht z. B. dem Eksantalal, $C_{10}H_{16} \cdot CHO$, das *enol*-Eksantalalmonoacetat (Dehydroeksantalalacetat) $C_{10}H_{14} : CH \cdot O \cdot COCH_3$.

Das aus dem „Santalol“ durch Oxydation mit Ozon dargestellte und über die Bisulfitverb. gereinigte *tricycl. Eksantalal* hatte den Kp_{10} 112—113°; D_{20}^{20} 0,987; $n_D = 1,4881$; α_D (im 100-mm-Rohr) ca. + 12°. Der hohe Kp . des Eksantalals und seiner Derivate deutet darauf hin, daß kein gewöhnliches Terpenderivat, sondern ein hydrierter Abkömmling des Naphthalins vorliegt; um diese Auffassung zu stützen, führte Vf. den Aldehyd durch 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid in das *tricyclische enol-Eksantalalmonoacetat* über; Öl vom Kp_{10} 132—135°; D_{20}^{20} 1,023; $n_D = 1,4881$; $\alpha_D = 7^{\circ}15'$; Mol.-Refrakt. 58,0, ber. für einen Ester $C_{13}H_{18}O_2$ 57,11. — Im Nachlauf fand sich das *Diacetat* $C_{10}H_{15} \cdot CH(O \cdot COCH_3)_2$, das — noch mit etwas Monoacetat verunreinigt — zwischen 150—165° übergang. — Durch Erhitzen mit W. oder verdd. anorganischen SS. auf 110° wurde (neben Essigsäure) Eksantalal zurückerhalten; bei der Reduktion mit Na + A. entstand in guter Ausbeute *Eksantalol*, $C_{11}H_{18}O$. — Als eine Lsg. des Enolacetats in Bzl. + W. 3 Stdn. mit Ozon behandelt wurde, resultierte ein öliges Keton $C_{10}H_{14}O$, das Vf. als *tricycl. Noreksantalol* auffaßt; Kp_{10} 101—102°; D_{20}^{20} 0,988; $n_D = 1,485$; inaktiv oder nur schwach optisch aktiv; Mol.-Refrakt. 43,51, ber. für ein gesättigtes Keton $C_{10}H_{14}O$ 42,92. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{14} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystallinischer Nd.; F. 216°. — *Oxim*, $C_{10}H_{14} : N \cdot OH$. Zähfl. Öl; Kp_{10} 142—144°. — Das durch Reduktion des Ketons mit Na + A. erhaltene *Noreksantalol*, $C_{10}H_{15} \cdot OH$, hatte den Kp_{10} 116—118°.

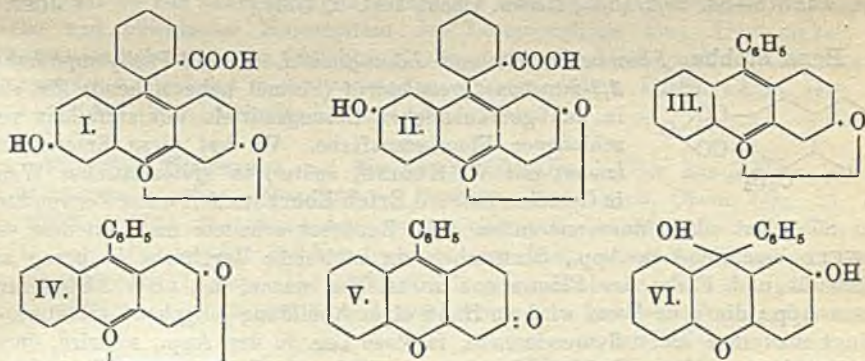
Da H-Atome durch benachbarte Phenylgruppen besonders leicht beweglich gemacht werden, behandelte Vf. auch den *Phenylacetaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (Kp_{10}

85–86°; D_{20}^{20} 1,0252; $n_D = 1,53191$; Mol.-Refrakt. 36,9, ber. für Aldehyd C_8H_8O \overline{F}_3 35,82, für Alkohol C_8H_8O \overline{F}_4 36,70) mit sd. Acetanhydrid; ca. 80% des Prod. bestanden nach 1-stdg. Kochen des Gemisches aus dem *enol-Phenylacetaldehydmonoacetat* (*Phenylvinylacetat*, *Dehydrophenyläthylacetat*), $C_8H_8 \cdot CH : CH \cdot O \cdot COCH_3$. Kp_{10} 119–121°; D_{20}^{20} 1,065; $n_D = 1,5483$; Mol.-Refrakt. 48,21, ber. für Ester $C_{10}H_{20}O_2$ \overline{F}_4 46,32; die Reduktion ergab β *Phenyläthylalkohol*, die Oxydation mit Ozon *Benzaldehyd* und *Benzoessäure*; Erhitzen mit W. oder verdd. SS. auf 100–110° spaltete in Phenylacetaldehyd und Essigsäure. — Auch *Önanthaldehyd* und *Citral* lieferten ungesättigte Enolacetate; ebenso geht der *Umwandlung des Citronellals in Isopulegolacetat* die B. eines Enolacetats voran. — Bei der Enolisierung gesättigter aliphatischer Aldehyde muß man die Dauer der Einw. verlängern oder aber die Rk.-Temperatur erhöhen, falls die Ausbeuten an ungesättigtem Acetat gut werden sollen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 584–91. 20/2. [Anfang Februar.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

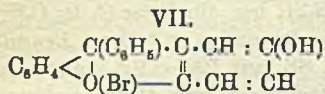
P. Carré, *Über die alkalische Reduktion des o-Nitrodiphenylmethans*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 119–21. 5/2. — C. 1909. I. 658.) DÜSTERBEHN.

Walter Kropp und H. Decker, *Zur Konstitution der Fluoresceine und Hydrochinonphthaleinfarbstoffe*. Neben der p-chinoiden Formel hat man für das *Fluorescein* die o-chinoide (I); die analoge, o-chinoide Phenolbetainformel der Alkalisalze des *Hydrochinonphthaleins* (II.) gibt bis jetzt die einzige plausible Erklärung für deren Farbigkeit. Durch diese Formeln werden die farbigen Fluorescein- u. Hydrochinonphthaleinderivate einheitlich zusammengefaßt u. erscheinen als innere Xanthyliumsalze. — Nachdem DECKER u. von FELLEBERG (LIEBIGs Ann. 356. 312; C. 1907. II. 1916) die Darst. der einfachsten Phenolbetaine (III. und IV.) in Angriff genommen hatten, beschrieb KEHRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3441; C. 1908. II. 1778) das Mutterchromogen des Fluoresceins, das Phenylfluoron; die diesem zugeschriebene o-chinoide Formel (III.) besitzt keinen Vorzug vor der p-chinoiden (V.); im Gegenteil spricht die geringe Löslichkeit in W. u. die leichte Löslichkeit in Ä. und Bzl. noch eher für (V.). Für die Entscheidung dieser Frage ist die Gewinnung des isomeren Betains des Oxyphenylxanthyliums (IV.) von Wichtigkeit. Durch Verseifung des Methoxyxanthyliumsalzes der Hydrochinonreihe erhält man ein Oxysalz, welches beim Neutralisieren kein isomeres farbiges Phenylfluoron (IV.), sondern eine farblose Carbinolbase, das 3-Oxyphenylxanthenol (VI.) liefert; m-chinoide



Verbb. sind hier offenbar ebensowenig existenzfähig wie Oxoniumphenolbetaine. Solange ein Oxoniumphenolbetain nicht in einem einfachen, unzweideutigen Falle dargestellt ist, dürfte der Gebrauch der Oxoniumphenolbetainformeln nicht angebracht sein.

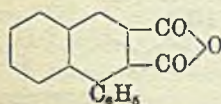
Erhitzt man die Lsg. von Methoxyphenylxanthenol (F. 133°) in 48%ig. HBr im Rohr 3 Stdn. auf 120°, so erhält man *Oxyphenylxanthyliumbromid* (VII.); rote, längliche, meist zentrisch verwachsene Platten; F. unter Dunkelfärbung und Zers. unscharf über 300°; unl. in Bzl., Essigester und Ä.; l. in Chlf. (rot) und in Eg.; wird aus Chlf. durch Lg. krystallinisch gefällt.



Zusatz von W. zur Eg.-Lsg. bewirkt teilweise Entfärbung und Fällung der Carbinolbase; unter sofortiger, vollständiger Entfärbung wird letztere auch durch stark verd. Lsgg. von Natriumcarbonat und -acetat gefällt; ein Überschuß Alkali bewirkt nur Entfärbung, keine Fällung. Die himbeerrote Lsg. in 0,1%ig. HCl fluoresciert rosenfarbiggelb; beim Verd. auf 0,01% HCl bleibt noch ein deutlicher Rest Farbe und eine sehr deutliche Fluorescenz; erst eine Verdünnung von 0,001% bildet die Grenze des Wahrnehmbaren. SO₂ verursacht in konz. Bromidlsgg. Entfärbung, und es fällt ein krystallinischer, farbloser Körper aus; die farblose Lsg. rötet sich beim Erwärmen und entfärbt sich wieder beim Abkühlen.

Erwärmt man das Bromid mit verd. NaOH, so erfolgt Lsg. und Entfärbung, u. beim Einleiten von CO₂ fällt das *Oxyphenylxanthenol* (VI.); farblose, rhombische Prismen aus Chlf. + Lg.: schm. bei ganz raschem Erhitzen bei 158—160° (korr.) unter Gasentw. zu einer durchsichtigen Fl. mit ganz schwach grüngelbem Stich, die sich in SS. wieder zu den roten Oxoniumsalzen löst; ll. in Bzl., Chlf., A., Ä.; wl. in Lg.; merkbar l. in w. W.; die farblose Lsg. in verd. NaOH wird durch CO₂ oder Essigsäure (auch HCl) gefällt. Auch in k., konz. NH₃ löst sich die Base; in verd. NH₃ nur wenig. Zusatz von konz. NaOH zur Lsg. in verd. NaOH bewirkt die krystallinische Fällung des Na-Salzes. — Chlorid, rote, meist längliche Platten; wl. in k., konz. HCl; ll. in h., verd. HCl. — Jodid, schwarzrote, zentrisch verwachsene, langgestreckte Platten. — Platinat, dunkelrote Nadeln. — Ferri-chlorid, dunkelrote Krystalle; F. 193—194° (korr.). — *Isomeres Oxyphenylxanthyliumchlorid*, aus Methoxyl-(3)-phenylxanthyliumchlorid (Resorcinreihe) u. HCl im Rohr bei 170°; die rote, gelb fluorescierende Lsg. wird durch Lauge gelb; der entstehende gelbe Nd. (*Phenylfluoron*) (IV.) ist in Bzl. und A. l. (gelb mit grünlich-gelber Fluorescenz); unl. in NaOH; l. in SS. (rote Oxoniumsalze); durch w., alkoh. NaOH wird die Verb. entfärbt, offenbar infolge B. von Carbinol, bezw. dessen Äthyläther; mit SS. entstehen wieder die roten Oxoniumsalze. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 578—84. 20/2. [6/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Hans Stobbe, *Fluoreszenzfarbe und Lösungsmittel*. Das 1-Phenyl-naphthalin-



2,3-dicarbonsäureanhydrid (Formel nebenstehend) löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit auffallend verschiedener Fluoreszenzfarbe. Vf. hat diese Erscheinung (zuerst mit W. KEDING, später) in systematischer Weise in Gemeinschaft mit Erich Ebert studiert unter Verwendung von 85 selbst nicht fluorescierenden Fl. Zunächst arbeitete man mit dem von TSWETT beschriebenen App., dann aber, da zahlreiche Vergleiche in bezug auf Intensität und Farbe der Fluorescenz anzustellen waren, mit einer Abänderung dieses App.; die neue Form wird an Hand einer Abbildung eingehend erläutert. — Bringt man eine nicht fluorescierende, farblose Lsg. in den App., so wird, durch Lichtbrechung an dem als Linse fungierenden Boden des Reagensglases (in welchem die Fl. sich befindet), ein mehr oder weniger leuchtender, farbloser Doppelkegel sichtbar; bei einer fluorescierenden Fl. dagegen leuchtet der Doppelkegel in der für diese spezifischen Farbe. Sehr schwache Fluorescenzen erkennt man am deutlichsten an den schmalsten Stellen des Doppelkegels. Es wurde stets zuerst

das reine Lösungsmittel mit der Lsg. des Anhydrids in diesem verglichen, später dann die einzelnen Glieder der in Serien eingeteilten fluorescierenden Lsgg. Die in Tabellen zusammengestellten Daten sind das Resultat mehrerer tausend vergleichender Prüfungen, die zu verschiedenen Zeiten an je 5 ccm $\frac{1}{40000}$ -n. Lsg. ausgeführt wurden.

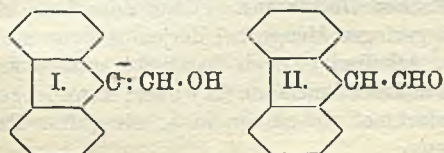
Aus der Unters. der KW-stoffe, sowie ihrer Mono-, Di-, Tri- und Tetrahalogen-derivate als Lösungsmittel ergibt sich, daß die Lsgg. des Phenyl-naphthalindicarbon-säureanhydrids in den KW-stoffen Pentan und Hexan nur eine schwache, hellblaue Fluorescenz aufweisen, die nur bei längerer Gewöhnung des Auges an die Dunkelheit sichtbar wird. Enthält dagegen das Mol. der lösenden Fl. Cl oder Br, so nimmt einerseits die Intensität der Fluorescenz zu, andererseits vertieft sich die Farbe über Blau bis zum Violett. Am stärksten zeigt sich dies bei den Cl-, weniger bei den analogen Br-Verbindungen; ferner findet solche Verstärkung statt bei Vermehrung der Halogenatome, speziell wenn mehrere derselben an einem C-Atom haften. — Ganz abweichend von den Cl- und Br-Derivaten, weisen die Jodverbindungen keine sichtbare Fluorescenz auf. — In den Lsgg. der verschiedenen einwertigen Alkohole fluoresciert das Anhydrid mit gleicher Intensität und Farbe; das Mol.-Gew. scheint ohne Einfluß zu sein. Auch die Vermehrung der OH-Gruppen bewirkt nur geringe Änderungen; Einführung von Cl jedoch $[\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ oder $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}]$ bewirkt eine Vertiefung der Fluorescenz bis zum sehr starken Violett. Die Lsgg. in den Äthern zeigen keine sichtbare Fluorescenz; erst im Dichloräther fluoresciert das Anhydrid hellblau.

Bei den Lsgg., bezw. Schmelzflüssen der Fettsäuren, Dicarbonsäuren, Oxyssäuren und Ketonensäuren zeigt die Fluorescenz nahezu gleiche Intensität und Farbe; etwas stärker und tiefer ist sie in den Lsgg. der Bromfettsäuren; sehr stark und mit tiefster Farbe in den Lsgg. der gechlorten Essigsäuren (wie beim Übergang der KW-stoffe in die gechlorten Paraffine). — Im Gegensatz zu den SS. gibt das Anhydrid in den bisher untersuchten entsprechenden Estern keine Fluorescenz; erst bei Einführung von Br in die Fettsäureester tritt eine mittelstarke blaue, durch Chlor eine stärkere und tieferfarbige Fluorescenz ein. — Etwas stärker und tiefer als in den Aldehyden fluoresciert das Anhydrid in den Ketonen der Fettreihe; auch hier bewirkt Einführung von Halogen eine bedeutende Steigerung an Intensität und Farbtiefe. — Das Anhydrid, das in der Campher-schmelze nicht fluoresciert, zeigt eine mittelstarke, blaue Fluorescenz im Bromcampher. — Die Beobachtungen weisen auf eine Beziehung zwischen Fluorescenzfarbe und chemischer Konstitution des Lösungsmittels hin; Abhängigkeit der Fluorescenzfarben von den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel (KAUFFMANN, BEISSWENGER) scheint nicht vorhanden zu sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 790—97. 6/3. [20/2.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.)

JOST.

Wilhelm Wislicenus und Martin Waldmüller, *Über das 9-Formylfluoren.*

I. Mitteilung. (Vgl. WISLICENUS, DENSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 765; C. 1902. I. 813.) Bei Anwendung von trockenem Kaliumäthylat als Kondensationsmittel gelingt die Kondensation von Fluoren mit Ameisensäureester zu 9-Formylfluoren (I., bezw. II.) leicht und in guter Ausbeute. Die Substanz tritt in einer zähölgigen, gelben und einer kristallisierenden, farblosen Form auf (vorläufig



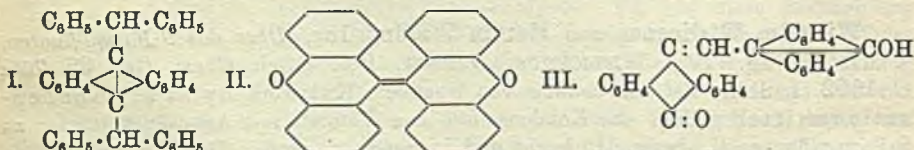
als α - und β -Form bezeichnet.) Wegen ihrer Färbung dürfte die α -Form (I.) als Enol aufzufassen sein, während die β -Form (II.) als wahrer Aldehyd (Diphenylenacetaldehyd) formuliert werden

kann. — α -Formylfluoren (I.); man gibt zu trockenem, reinem Kaliumäthylat eine absolut-äth. Lsg. von Fluoren u. von S. befreitem Ameisensäureäthylester, schüttelt nach einigen Stdn. mit W. aus und säuert mit H_2SO_4 an; sehr zähflüssiges, gelbes Öl, das sich beim Stehen langsam in ein vollkommen durchsichtiges, festes, gelbes Harz verwandelt, das, nach Verss. von RUSS, das doppelte Mol.-Gew. besitzt; Kp_{14} 196—197°; Kp_{13} 193—193,5°. Das Harz kann gleichfalls im Vakuum destilliert werden und nimmt dabei die ursprüngliche, zähölige Beschaffenheit wieder an. In wss. Kali-, bezw. Natronlauge löst sich die Substanz zu einer trüben Lsg. auf.

Versetzt man eine solche alkal.-wss. Lsg. bei guter Kühlung mit k., überschüssiger H_2SO_4 (in Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln), so wird festes β -Formylfluoren (II.) gefällt; glänzende, farblose Blättchen aus viel PAe. oder aus CCl_4 ; besitzt keinen scharfen F. (Übergang in die α -Form); beginnt gegen 70° zu sintern (gelb) u. ist bei etwa 90° völlig geschmolzen, auch beim Aufbewahren im Exsiccator beginnt diese Umwandlung ziemlich bald; ll. in A. u. Ä., in den übrigen organischen Lösungsmitteln etwas weniger; zwl. in PAe. In Lsg. tritt gleichfalls Umwandlung in die α -Form ein; übergießt man die β -Form mit PAe., so hält sich der ungel. Teil recht lange unverändert. — Phenylhydrazon des Formylfluorens, $[C_{13}H_9]CH \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5$ oder $[C_{13}H_9]C : CH \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$, fast farblose Blättchen aus A.; F. 126—127°; wird allmählich rotgelb; auch die farblosen Lsgg. nehmen beim Stehen dunkelrote Farbe an (Luftsauerstoff?). — Anilinverb., $[C_{12}H_8]CH \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ oder $[C_{12}H_8]C : CH \cdot NH \cdot C_6H_5$, glänzende, gelbe Nadelchen aus A.; F. 155°. — Phenylisocyanatverb., $[C_{12}H_8]C : CH \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus der α - oder β -Form, Nadeln aus A., F. 145—146°; l., besonders leicht in Aceton; wl. in sd. PAe. — Benzoylverb., $[C_{12}H_8]C : CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, durch Schütteln der wss. Lsg. der K-Verb. mit Benzoylchlorid; feine, farblose Nadelchen aus A.; F. 158—159°; namentlich in Bzl. u. Chlf. ll. — Acetylverb., $[C_{12}H_8]C : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, farblose Täfelchen aus A.; F. 132—134°; läßt sich auch aus Eg. oder PAe. umkrystallisieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 785—89. 6/3. [18/2.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

JOST.

R. Padova, Über einige Reaktionen des Dihydroanthracens-9,10 und Anthranols. Erhitzt man 5,4 g Dihydroanthracen mit 13,5 g Benzophenonchlorid im Ölbade allmählich auf 250° und erhält die M. auf dieser Temp. 2 $\frac{1}{2}$ Stdn., erschöpft das Prod. nach dem Erkalten nacheinander mit sd. Ä. und Eg. und krystallisiert den Rückstand aus Xylol um, so erhält man in einer Ausbeute von 18% Tetraphenylanthraxyliden, $(C_6H_5)_2C : C < (C_6H_4)_2 > C : C (C_6H_5)_2$, weiße Nadeln, F. 305°, farblos l. in Pyridin und Äthylbromid, gibt mit konz. H_2SO_4 eine grüne Färbung, ist identisch mit dem von STAUDINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1362; C. 1908. I. 1975) auf einem anderen Wege dargestellten Körper. Wird durch Benzylalkohol und Na zur Verb. I., F. oberhalb 360°, fluoresciert intensiv violett, reduziert.



Durch die Mitteilungen von H. MEYER (S. 658) veranlaßt, berichtet Vf. über seine Verss. zur Oxydation des DIMROTHschen Dianthrone. Dieses Dianthron bildet sich auch bei der Einw. von S und in geringer Menge bei derjenigen von gelbem HgO auf Anthranol; es ist unl. in wss. Alkalien. Durch Oxydation mittels Amylnitrit in Pyridinlsg. geht das Dianthron in Dianthrachinon (II.) über; kanariengelber Körper, F. oberhalb 295°, l. in k. Pseudocumol mit gelber, in h. mit grüner Farbe, gibt mit konz. H_2SO_4 eine grüne Färbung.

Bei der Einw. von Chlf. und alkoholischer Kalilauge auf Anthranol erhielt Vf. 10-Oxanthryl-9-anthrachinonmethan (III.), dunkelrote Prismen, F. oberhalb 310°, unl. in Eg., Pseudocumol, Pyridin, l. in h. Chinolin, Diäthylanilin, Nitrobenzol, l. in alkoh. Kalilauge mit bläulichgrüner Farbe. Acetat, hellgelb, F. 201—202°. Benzoat, kanariengelbe Prismen, F. 216—218°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 290—92. [1/2.*].) DÜSTERBEHN.

V. Thomas, Über die Reduktion des Thiophenkerns. Die Reduktion von Thiophenverb. verläuft als die Reduktion der Furanverb. (vgl. PADOA, PONTI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 610; Gaz. chim. ital. 37. II. 105; C. 1907. I. 570; II. 1246). Entgegen allen Erwartungen erfolgt die Reduktion trotz des S-Gehalts sehr gut, selbst bei tiefer Temp., unter Aufspaltung des Ringes u. hauptsächlich B. von Benzol. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 182. 20/2.) BLOCH.

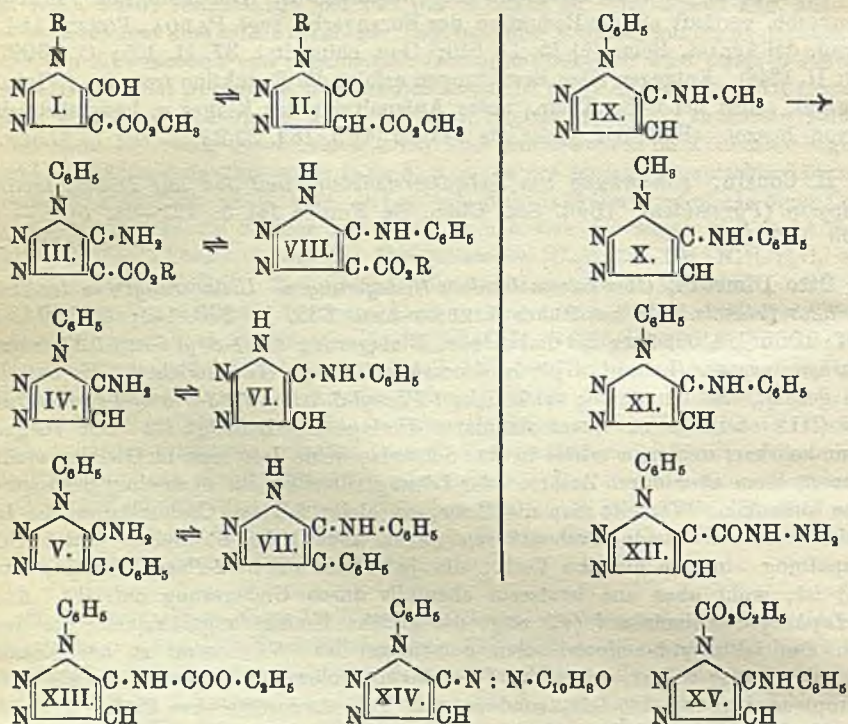
H. Cousin, Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Jod auf Dimethylaminoantipyrin (Pyramidon). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 121—24. 5/2. — C. 1909. I. 762.) DÜSTERBEHN.

Otto Dimroth, Über intramolekulare Umlagerungen. Umlagerungen in der Reihe des 1,2,3-Triazols. Vf. hat früher (LIEBIGS Ann. 335. 1; 338. 143; C. 1904. II. 1227; 1905. I. 1163) über die umkehrbare Umlagerung der 1-Aryl-5-oxy-1,2,3-triazol-4-carbonsäureester (I.) und Aryltriazolcarbonsäureester (II.) berichtet. Es hat sich nun gezeigt, daß der analog erhältliche 1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol-4-carbonsäureester (III.) ebenfalls zu intramolekularer Umlagerung befähigt ist. Der Vorgang ist umkehrbar, und man erhält in der Schmelze beide Isomeren im Gleichgewichtszustand, kann aber durch Zusätze oder Lösungsmittel die Rk. nach einer bestimmten Seite hinlenken. Verseift man die Ester, so bleibt bei den Carbonsäuren die Isomerie bestehen. Beide Carbonsäuren geben aber beim Schmelzen unter CO₂-Abspaltung ein und dieselbe Verb., die jedenfalls nicht 1-Phenyl-5-aminotriazol (IV.) ist, wohl aber aus letzterem ebenfalls durch Umlagerung entsteht. Auch 1,4-Diphenyl-5-aminotriazol (V.) zeigt die gleiche Umlagerungsfähigkeit, die demnach den 1-Phenyl-5-aminotriazolen gemeinsam ist. Vf. kommt zu der Ansicht, daß es sich hier nicht, wie beim Phenyloxytriazolcarbonsäureester, um eine Desmotropieerscheinung handelt, sondern daß zwei Aminreste ihre Plätze wechseln. Danach lagert sich 1-Phenyl-5-aminotriazol (IV.) in 5-Anilino-1,2,3-triazol (VI.), 1,4-Diphenyl-5-aminotriazol (V.) in 5-Anilino-4-phenyl-1,2,3-triazol (VII.) u. 1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol-4-carbonsäureester (III.) in 5-Anilino-1,2,3-triazol-4-carbonsäureester (VIII.) um. Die 5-Anilino-1,2,3-triazolderivate sind durch die im Kern vorhandene Iminogruppe sauer (Aciformen) im Gegensatz zu den in 1-Stellung phenylierten Isomeren (Neutralformen). Die vorstehenden Umlagerungen können als Analoga zu der bekannten Rk. der Diazoaminoverbb. aufgefaßt werden. Die Konstitutionsformeln der Acikörper konnten dadurch bewiesen werden, daß der aus 1-Phenyl-5-methylaminotriazol (IX.) durch Umlagerung entstehende Körper identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten 1-Methyl-5-anilinotriazol (X.) ist. Vorstehende Auffassung erklärt auch, warum das 1-Phenyl-5-anilinotriazol (XI.) keiner Umlagerung fähig ist.

Für die am Stickstoff nicht substituierten Triazole läßt sich nicht feststellen, an welchem Stickstoffatom der Wasserstoff steht. Demgemäß sind die Formeln der im experimentellen Teil beschriebenen Acylverb. vorläufig noch unsicher.

Für die eingangs erwähnten Oxytriazol- und Triazolcarbonsäureester ist nach Ansicht des Vf. trotz der in der vorliegenden Arbeit gemachten Erfahrungen die frühere Formulierung (I. \leftarrow \rightarrow II.) beizubehalten. Dort liegt wirklich ein Fall von Keto-Enol-Desmotropie vor.

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von G. Werner, J. Marshall und F. Hess) *1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester* (III.). Aus äquivalenten Mengen Phenylazid, Cyanessigster und Natriumäthylat in absol. A. unter geringer Kühlung. Rechtwinklige Säulen aus h. W. F. 126°; ll. in h. A. und Bzl., wl. in Ä. — *Methylester*, $C_{10}H_{10}O_2N_4$. Schwerer l. in allen Lösungsmitteln als der Äthylester. Nadelchen aus Methylalkohol. F. 173°; l. in rauchender HCl, unl. in Alkali. — *5-Anilino-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{11}O_2N_4$ (VIII.).



Aus dem entsprechenden 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäureester beim Kochen mit 3 Tln. trockenem Pyridin (3 Stdn.) oder auch mit Natriumäthylatlg. teilweise auch durch einfaches Schmelzen. Nadeln aus verd. A. oder Bzl. F. 129–130°; ll. in A. und Ä., zwl. in Bzl., swl. in W., ll. in Natronlauge und Soda, fällt aber beim Einleiten von CO_2 wieder aus. Läßt sich mit Phenolphthalein titrieren. Lagert sich beim Schmelzen teilweise wieder in den 1-Phenyl-5-aminotriazolester um. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{12}O_2N_4$. Nadeln aus Eg. F. 90°. Entsteht sowohl aus den 5-Anilinoester als auch aus dem 1-Phenyl-5-aminoester mit Essigsäureanhydrid. — *5-Anilino-triazolcarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{10}O_2N_4$, entsteht analog. Nadelbüschel aus Methylalkohol. F. 154°.

Die vorstehenden Ester lassen sich zu den zugehörigen SS. verseifen, doch dauert die Verseifung bei den aciden (vgl. Einleitung) Estern bedeutend länger, als bei den neutralen. Beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge kristallisieren die K-Salze der SS. aus. — *1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäure*, $C_6H_5O_2N_4$ (analog III.). Kleine prismatische Krystalle aus A. oder W. F. 142° unter Zers.; wl. in h. W., zwl. in h. A., swl. in Bzl. Entsteht auch aus 1-Phenyl-5-chlortriazolcarbonsäure beim Stehen mit Ammoniak. — *5-Anilnotriazolcarbonsäure* (analog VIII.). Viereckige Schuppen aus W. F. 153° unter Zers.; zll. in h. W., ll. in A., wl. in Bzl. Beide

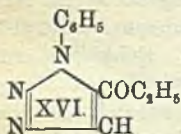
SS. entwickeln beim Schm. CO_2 und liefern 5-Anilino-triazol (VI). Blättchen aus W. F. 139°. Die 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäure wird beim Erwärmen mit 20%ig. H_2SO_4 unter B. von Glykolsäurephenylamidin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2 = \text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{C}(\text{=NH})\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, gespalten. Fast farblose Nadeln aus wenig h. W. F. 92°. Wenig beständig; ll. in h. W., unl. in Ä., ll. in SS.

1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$ (IV.), kann, wie schon erwähnt, nicht aus der zugehörigen Carbonsäure durch Erhitzen erhalten werden. Es entsteht entweder aus dem Azid dieser S. nach der CURTIUSschen Methode über das Urethan, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ (s. unten), das mit Alkali verseift wird, oder aus 1-Phenyl-5-chlortriazol mit Ammoniak bei niedriger Temp. Weiße Nadeln aus W. oder Blättchen aus Bzl. F. 110°; ll. in A., zll. in W., zwl. in Ä., swl. in Lg., ll. in verd. HCl , unl. in Lauge. Lagert sich beim Erhitzen auf 145° oder durch Kochen mit Pyridin in 5-Anilino-triazol (siehe oben) um. — 1-Phenyl-1,2,3-triazol-5-carbonsäurehydrazid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2$ (XII.). Aus 1-Phenyltriazol-5-carbonsäureester mit 0,6 Tln. 50%ig. Hydrazinhydrat im Rohr bei 120° (8 Stdn.). Farblose Nadeln aus W. F. 143°; zll. in W., sll. in A. Liefert in wss. Lsg. mit der berechneten Menge Nitrit und Eg. das zugehörige Azid. Blättchen aus verd. A. F. 99° unter Zers.; unl. in W., ll. in A. Dieses liefert beim Kochen mit A. das Urethan, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ (XIII). Farblose Nadeln aus W. F. 98°; zll. in W., A. und Bzl., ll. in verd. Lauge. Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 1-Phenyl-5-aminotriazol. — 1-Phenyl-5-chlortriazol-4-carbonsäuremethylester, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{ClN}_2$. Aus 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäureester mit Amylnitrit und Salzsäure oder besser aus 8,5 g Phenyltriazoloncarbonsäuremethylester mit 10 g PCl_5 auf dem Wasserbad (1 Stde.). Das Oxychlorid wird im Vakuum abdestilliert. Krystallisiert aus Methylalkohol in zwei physikalisch isomeren Formen: Nadeln vom F. 85–86°, die sich freiwillig oder durch Animpfen in derber rhombische Krystalle vom F. 77–88° umlagern. Eine Umkehrung der Verwandlung gelingt nicht. Beim mehrstündigen Stehen mit der berechneten Menge methylalkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temp. entsteht 1-Phenyl-5-chlor-1,2,3-triazol-4-carbonsäure. Feine Nadeln aus Ä.-PAe. F. 136° unter CO_2 -Entw., ll. in A., wl. in Ä., Bzl. Liefert beim Erhitzen auf den F. 1-Phenyl-5-chlor-1,2,3-triazol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClN}_2$. Nadeln aus PAe. F. 50°; sll. in A., Ä., Bzl. Liefert mit bei 0° gesättigtem alkoh. NH_3 im Rohr bei gewöhnlicher Temp. (14 Tage) das oben beschriebene 1-Phenyl-5-aminotriazol, beim Erhitzen aber das isomere 5-Anilino-triazol. Behandelt man 1-Phenyl-5-aminotriazol in verd. Salzsäure bei 0° mit der äquivalenten Menge Natriumnitrit u. kuppelt mit schwach alkalischer β -Naphthollsg. unter Zusatz von Natronlauge, so erhält man ein wl. Na-Salz, das beim Zerlegen mit w. Eg. 1-Phenyl-triazol-5-azo- β -naphthol, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ON}_5$ (XIV.), liefert. Rote Tafeln aus A. F. 215° unter Zers.; ll. in h. Bzl. und Eg. H_2SO_4 löst purpurrot.

5-Anilino-triazol (VI.) ist früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4060; C. 1903. I. 171) fälschlich als 1-Phenyl-5-aminotriazol beschrieben worden. Es entsteht aus dieser Verb. beim Schm. oder aus der 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäure ebenfalls beim Schm. F. 139°; ll. in verd. Lauge und in überschüssiger Sodalsg., fällt aber beim Einleiten von CO_2 wieder aus. — $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_4\text{Ag}$. Weißer pulveriger Nd. aus der wss. Lsg.; l. in w. verd. HNO_3 unter Gasentw. und Abscheidung eines gelben Nd. Die Lsg. des Anilino-triazols gibt Ndd. mit Kupferacetat, Mercuronitrat und Quecksilberchlorid. — Chlorhydrat. F. 128°. Acetylverb. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_4$. Nadeln aus Eg. F. 137–138°. Wird leicht verseift. Durch Einw. von Chlorkohlensäureester auf das Anilino-triazol in verd. Lauge entsteht ein Urethan $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ (XV.? vgl. Einleitung). Weiße, blättrige Krystalle aus Bzl. F. 147°; unl. in Natronlauge. Alkoh. KOH verseift leicht zu Anilino-triazol. — Nitrosoverb. $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_5\text{O}$. Aus Anilino-triazol in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit bei –5°. Gelbliche, verzweigte Krystalle aus k. A. mit W. F. 115–116° unter Zers.; l. in Natronlauge. Beim Kochen mit

verd. H_2SO_4 liefert das Anilino-1,2,3-triazol sowie das 1-Phenyl-5-aminotriazol *Glykolsäurephenylamidin* jedoch in verschiedener Geschwindigkeit.

1,4-Diphenyl-5-aminotriazol (V.) liefert mit rauchender Salzsäure und Natriumnitrit bei -5° u. bei nachfolgender Kuppelung mit alkal. β -Naphthollsg. *Diphenyl-triazol-5-azo- β -naphthol*, $C_{24}H_{17}ON_5$. Rote Nadeln aus viel Eg. F. 204° ; swl. in A., wl. in Eg. Rotviolett l. in H_2SO_4 . — 4-Phenyl-5-anilino-1,2,3-triazol, $C_{14}H_{13}N_4$ (VII.). Aus 1,4-Diphenyl-5-aminotriazol beim Schm. oder besser beim Kochen mit 3,3 Tln. Pyridin (12 Stdn.). Nadeln aus verd. A. F. 167° ; ll. in w. A. und Ä., wl. in Bzl. und Lg., l. in h., verd. Salzsäure, verd. Laugen und warmer Sodalsg. Lagert sich beim Schm. teilweise wieder in Diphenylaminotriazol um. — Chlorhydrat. Lange Nadeln. Wird von W. leicht gespalten. — Na-Salz, wl. in Natronlauge. — Ag-Salz, wl. — 1-Phenyl-5-methylamino-1,2,3-triazol, $C_9H_{10}N_4$ (IX.). Aus 5 g Phenyl-5-chlor-triazol in 20 ccm A. mit 20 g 33%ig. Methylaminlg. bei Zimmertemp. (3 Wochen). Derbe, prismatische Krystalle aus Bzl. F. 102° ; zll. in h. W., ll. in A., wl. in Ä., l. in verd. Salzsäure. Liefert beim Kochen mit W. oder besser mit Pyridin oder beim Schm. 1-Methyl-5-anilino-1,2,3-triazol, $C_9H_{10}N_4$ (X.). Weiße Blättchen aus h. W. F. 172° ; zll. in h. W., ll. in A. und Bzl.; wl. in Ä. — Chlorhydrat, ll. in W. Dieselbe Verb. entsteht aus 1-Methyl-5-chlor-1,2,3-triazol beim Erwärmen mit Anilin. Für diesen Nachweis wurden folgende Verb. dargestellt. 1-Methyl-5-oxotriazol-carbonsäuremethylester, $C_5H_7O_3N_3$ (I.). In eine Lsg. von Malonsäuremethylester im Methylalkohol mit 1 Mol. Natriummethylat wird unter Kühlung ca. 1 Mol. Methylazid eingeleitet. Das Gemisch wird im Rohr mehrere Stdn. auf 100° erhitzt. Sechseckige Krystalle aus absol. A. F. 136° ; ll. in W., sl. in h. A. $FeCl_3$ färbt die Lsg. rotbraun. Lagert sich beim Schm. in 1-Methyl-5-triazolon-4-carbonsäuremethylester (II.) um. Gelbe Nadeln aus h. W. F. 75° ; zwl. in W., ll. in A. u. Bzl., wl. in Lg. $FeCl_3$ gibt keine Färbung. Wird langsam durch Natronlauge, momentan durch Natriumäthylat wieder enolisiert. — 1-Methyl-5-chlortriazolcarbonsäuremethylester. Aus dem 5-Oxytriazol- oder besser aus dem 5-Triazolonecarbonsäureester mit PCl_5 auf dem Wasserbad. Weiße Blättchen aus Bzl.-PAe. F. 112° ; ll. in w. A. und Bzl., wl. in PAe. Liefert mit der theoretischen Menge alkoh. KOH in der

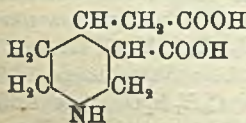


Kälte 1-Methyl-5-chlortriazolcarbonsäure. Weiße Nadeln aus W. F. 167° . Liefert beim Schm. 1-Methyl-5-chlor-1,2,3-triazol. Öl. — 1-Phenyl-5-anilino-1,2,3-triazol, $C_{14}H_{13}N_4$ (XI.). Aus 2 g Phenylchlortriazol u. 3 g Anilin bei 100° (3 Stdn.). Quadratische Täfelchen aus A. F. 142° ; l. in rauchender HCl, fällt aber beim Verdünnen unverändert wieder aus.

— 1-Phenyl-5-äthoxy-1,2,3-triazol (XVI.). Aus Phenylchlortriazol mit der äquivalenten Menge Natriumäthylatlg. bei Zimmertemp. in einigen Tagen oder aus Phenyläthoxytriazolcarbonsäure. Farblose Krystalle aus Lg. F. 64 bis 65° . (LIEBIGS Ann. 364. 183—226. 14/1. 1909. [24/11. 1908.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

POSNER.

A. Wohl und R. Maag, *Trennung der racemischen Cincholoiponsäuren in die aktiven Formen*. Die von WOHL und LOSANITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4698; C. 1908. I. 378) aus Iminodipropionaldehyd, $NH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO)_2$, aufgebauten beiden stereoisomeren rac. 4-Pipecolin-3,4'-dicarbonsäuren (Formel nebenstehend) stimmen in ihren chemischen Eigenschaften mit



der Cincholoiponsäure aus Chinin überein; für einen unmittelbaren Vergleich der physikalischen Eigenschaften war Trennung in die aktiven Komponenten erforderlich, die mit Hilfe der Brucinsalze gelang. Bezüglich des F., der polarimetrischen u. krystallographischen Daten

erwies sich die Rechtsform der β -Säure mit der Cincholoiponsäure aus Chinin als durchaus übereinstimmend. — Löst man rac. α -Cincholoiponsäure in W. und trägt in die h. Lsg. von Brucin ein, so krystallisiert im Laufe von 6 Wochen das Brucinsalz aus (Prismen vom F. 105°). Dieses ist ein Gemenge von rac. und l-Salz und kann durch Umkrystallisieren nicht getrennt werden; da hierbei Zerfall in Brucin und freie S. eintritt. Macht man jedoch mit Ba(OH)₂ die SS. frei, so krystallisiert aus der brucinfreien Fl. zunächst rac. α -Säure, dann aber, im Laufe einer Woche, l- α -Cincholoiponsäure; dicke, gut ausgebildete Prismen (ohne Krystallwasser); F. 253° (korr.); ll. in W.; unl. in A. und Ä.; $[\alpha]_D^{20} = -35,0^\circ$ (4,42% ige Lsg.; D. 1,0137); bei weiterem Umkrystallisieren bleibt die Drehung unverändert.

d- α -Cincholoiponsäure gewinnt man aus dem sirupösen Filtrat des l-Brucinsalzes in analoger Weise wie die l-Säure; große Krystalle; F. 253°; $[\alpha]_D^{20} = +34,90^\circ$ (4,54% ige Lsg.; D. 1,0151). Wie der Habitus der Krystalle und die folgende Zusammenstellung zeigt, sind die aktiven Komponenten der α -Säure von der Cincholoiponsäure aus Chinin sicher verschieden.

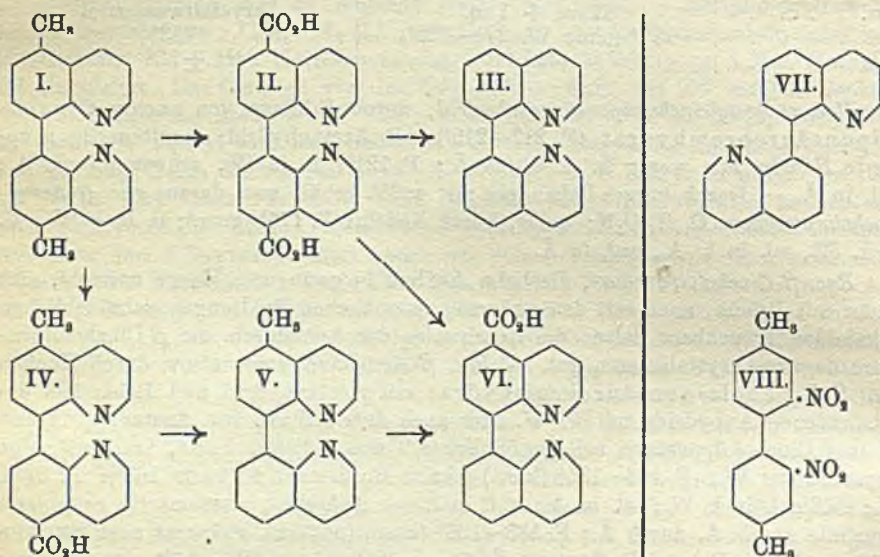
	Cincholoiponsäure aus Chinin	d-, bezw. l-Cincholoiponsäure
Zus.	Säure + 1 aq.	krystallwasserfrei
F.	125° (ohne W. 221—222°)	253°
$[\alpha]_D$	+30,1°	±35°

Rac. α -Acetylcincholoiponsäureanhydrid, durch Erhitzen von rac. α -Cincholoiponsäurebromhydrat (F. 217—219°) mit Acetanhydrid; rosettenartig gruppierte Nadeln aus wenig h. A. durch Ä.; F. 121°; ll. in W., schwerer in k. A.; unl. in Ä. — Durch kurzes Behandeln mit w. W. erhält man daraus rac. α -Acetylcincholoiponsäure, C₁₀H₁₆O₆N; weiße, kurze Nadeln; F. 175° (korr.); ll. in h. W., zl. in k. W., wl. in k. A., unl. in Ä.

Rac. β -Cincholoiponsäure, die beim Aufbau in geringerer Menge entsteht, gibt weder mit Brucin, noch mit den anderen, zu optischen Spaltungen gebräuchlichen Alkaloiden brauchbare Salze; die Brucinsalze der Acetylverb. der β -Cincholoiponsäure dagegen krystallisieren gut. — Rac. β -Acetylcincholoiponsäure, durch Kochen von β -Cincholoiponsäurebromhydrat mit Acetanhydrid und Behandeln des entstandenen Anhydrids mit w. W. oder auch durch Einw. von Acetanhydrid und W. auf Cincholoiponsäure bei gewöhnlicher Temp.; dicke, harte, warzenförmige Krystalle aus W.; F. 184—185° (korr.) (aktive Form nach SKRAUP 168°); ll. in h. W.; mäßig l. in k. W.; wl. in A.; unl. in Ä. — Anhydrid, rosettenartig gruppierte Krystalle aus h. A. durch Ä.; F. 135—136° (korr.) (opt.-akt. Präparat nach SKRAUP 131°). — Durch Behandeln der rac. β -Säure mit Brucin in W. erhält man zunächst das Brucinsalz der d-Säure krystallisiert (aus W.), vom F. (unscharf) 107°, während sich aus der Mutterlauge das Salz der l-Säure gewinnen läßt. — d- β -Acetylcincholoiponsäure; Krystalle; F. 167—168°; $[\alpha]_D^{20} = +19,86^\circ$ (8,36% ige Lsg.; D. 1,0228). Eine nach SKRAUP aus Chinin dargestellte S. zeigte $[\alpha]_D^{20} = +19,43^\circ$ (5,53%); D. 1,0142). — Kocht man die Säure 5 Stdn. mit 20% ig. HCl, so entsteht d- β -Cincholoiponsäurechlorhydrat, dicke Prismen; F. 192—194°; $[\alpha]_D^{20} = +38,04^\circ$ (4,07%); D. 1,0122); ein Originalpräparat von SKRAUP zeigte $[\alpha]_D^{20} = +37,87^\circ$ (3,88%); D. 1,0118); ein aus Cinchonin gewonnenes Präparat $[\alpha]_D^{20} = +37,96^\circ$ (4,24%); D. 1,0133). — Das analog bereitete l- β -Cincholoiponsäurechlorhydrat schm. gleichfalls bei 192—194°; $[\alpha]_D^{20} = -36,51^\circ$ (3,79%); D. 1,0112). — Die krystallographische Unters. der Cincholoiponsäurechlorhydrate wurde von LEHMANN ausgeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 627—33. 20/2. [8/2.] Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.)

JOST.

Zyg. von Jakubowski und St. von Niementowski, *Über Carbonsäuren des 8,8'-Dichinolyls*. Bei der Oxydation des von v. NIEMENTOWSKY u. SEIFERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 765; C. 1905. I. 883) dargestellten 5,5'-Dimethyl-8,8'-dichinolyls (I.) wurden die 5'-Methyl-8,8'-dichinolyl-5-carbonsäure (IV.) u. die 8,8'-Dichinolyl-5,5'-dicarbonsäure (II.) erhalten. Durch trockene Dest. unter vermindertem Druck wurde die Monocarbonsäure (IV.) in ein neues 5-Methyl-8,8'-dichinolyl (V.) übergeführt; dieses gab bei der Oxydation eine 8,8'-Dichinolylmonocarbonsäure (VI.), die auch unter den Prodd. der trockenen Dest. der Dicarbonsäure II. aufgefunden wurde. Als Hauptprod. dieser letzteren Rk. wurde ein Basengemisch erhalten, welches aus 8,8'-Dichinolyl und einem um 20° niedriger schm. Isomeren bestand. Da das Auftreten zweier raumisomerer Formen des 8,8'-Dichinolyls, entsprechend den Formeln III. u. VII., nicht ausgeschlossen erschien, so wurde die 8,8'-Dichinolyl-5,5'-dicarbonsäure von dem 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyldiphenyl (VIII.) ausgehend über die entsprechende Dinitro- und Diaminodiphenyldicarbonsäure dargestellt. Die auf diesem Wege gewonnene Dichinolyldicarbonsäure gab aber ein einheitliches, mit dem von v. NIEMENTOWSKI und SEIFERT dargestellten 8,8'-Dichinolyl identisches Prod. Dieses Ergebnis schließt indes die Möglichkeit der Existenz eines anderen, vielleicht raumisomeren Dichinolyls nicht aus.



5,5'-Dimethyl-8,8'-dichinolyl. Basisches Hydrochlorid, $C_{20}H_{16}N_2 \cdot HCl + 4H_2O$, aus dem n. Hydrochlorid durch die zur Zers. unzureichende Menge NH_3 . Swl. Nadeln. — Die Oxydation des Dimethyldichinolyls erfolgt in schwefelsaurer Lsg. mittels CrO_3 und gibt je nach der Temp. und der Konzentration der reagierenden Massen verschiedene Resultate. — Gibt man zu einer Lsg. des Dichinolyls in 50%ig. H_2SO_4 eine konz. Lsg. von CrO_3 , so scheidet sich ein gelbes Chromat aus, welches beim Einengen der Fl. im Wasserbade langsam unter Entw. von CO_2 und B. von Essigsäure zu reagieren beginnt. Sobald CrO_3 in der Lsg. nicht mehr nachgewiesen werden kann, wird das Erhitzen unterbrochen und aus der Lösung die 5'-Methyl-8,8'-dichinolyl-5-carbonsäure (IV.) isoliert. — Zur Darst. der Dichinolyldicarbonsäure (II.) wird das wie oben in Suspension erhaltene Chromat durch Hinzufügen von konz. H_2SO_4 in Lsg. gebracht und die Lsg. 24 Stdn. stehen gelassen. — Die Oxydation des Dichinolyls zur Dicarbonsäure erfolgt stets unter inter-

mediärer B. der Monocarbonsäure, aus der durch Oxydation in konz. H_2SO_4 die Dicarbonsäure erhalten werden kann. — Zur Isolierung der SS. werden die mit W. verd. Reaktionslsgg. vorsichtig, bis zur beginnenden Ausfällung des Chromhydrats, mit NH_3 versetzt, die hierdurch gefällten Salze in wss. Suspension mit $BaCO_3$ gekocht und die Ba-Salze durch Umkrystallisieren gereinigt. — Zur Trennung der Mono- und der Dicarbonsäure eignet sich ihr verschiedenes Verhalten gegen HCl; die Monocarbonsäure ist auch in verd. HCl sl., während die Dicarbonsäure in der Kälte selbst in 20%ig. HCl unl. ist. — *5'-Methyl 8,8'-dichinoly-5-carbonsäure* (IV.). Nadeln; schm. bei 331—332° unter Zers.; unl. in W. und verd. Essigsäure. — $NH_4 \cdot C_{20}H_{15}O_3N_3 + 3H_2O$. Längliche, rhombische Tafeln; zwl. in k. W.; dissoziiert beim Kochen der wss. Lsg. — $K \cdot C_{20}H_{15}O_3N_3 + 5H_2O$. Blättchen, zll. in W. — $Ba(C_{20}H_{15}O_3N_3)_2 + 12H_2O$. Säulen; swl. in W. — $C_{20}H_{14}O_2N_3 \cdot 2HCl + H_2O$. Blättchen, ll. in W. — $C_{20}H_{14}O_2N_3 \cdot 2HNO_3$. Blättchen; zll. in W. — Sulfat. Ll. Blättchen. — *8,8'-Dichinoly-5,5'-dicarbonsäure* (II.). Krystallpulver; schwärzt sich bei 410°, schm. bei 415° unter Zers.; besitzt keine basischen Eigenschaften; in W. und organischen Lösungsmitteln unl. — $(NH_4)_2C_{20}H_{10}O_4N_2 + H_2O$. Blättchen, l. in W. — $K_2 \cdot C_{20}H_{10}O_4N_2 + 5H_2O$. Blättchen; sl. in Wasser. — Ag-Salz. In W. wl. Blättchen. — $Ba \cdot C_{20}H_{10}O_4N_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, l. in W.

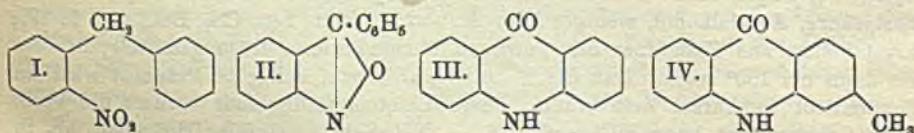
Durch Dest. der Methyl-dichinoly-carbonsäure unter vermindertem Druck wird ein glasiges Dest. erhalten, das, in verd. HCl gelöst und mit NH_3 gefällt, das *5'-Methyl-8,8'-dichinoly* (V.) liefert; Tafeln aus verd. A., F. 211,5—212°, ll. in h. A. u. Aceton; sl. in Chlf.; swl. in W. u. Ä. — $C_{16}H_{14}N_3 \cdot 2HCl + 5H_2O$. Nadeln; sl. in W., spaltet bei 130° W. und HCl ab. — $C_{16}H_{14}N_3 \cdot 2HNO_3 + 3H_2O$. Blättchen; sl. in W. — $C_{16}H_{14}N_3 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$. Bläßgelbe, in W. sl. Blättchen. — $C_{16}H_{14}N_3 \cdot H_2PtCl_6$. Orangefarbene Krystalle. — Die Dichinolydicarbonsäure gibt bei der Dest. ein glasig erstarrendes Dest., aus dem durch Lösen in HCl u. Fällen mit NH_3 die basischen Anteile (s. u.) erhalten werden. Aus dem ammoniakal. Filtrat wird durch HCl unveränderte Dicarbonsäure gefällt; die nunmehr vorsichtig neutralisierten Filtrate geben mit Na-Acetat die *8,8'-Dichinoly-5-carbonsäure* (VI.), die auch durch Oxydation des 5'-Methyl-8,8'-dichinolyls in 50%ig. H_2SO_4 durch CrO_3 auf dem Wasserbade erhalten wird. Krystalle; F. 310—312°; unl. in organischen Lösungsmitteln; besitzt amphoterer Charakter. — $NH_4 \cdot C_{19}H_{11}O_2N_3 + 4H_2O$. Blättchen; wl. in W. und in NH_3 . $Ba(C_{19}H_{11}O_2N_3)_2 + 11H_2O$. In W. zwl. Nadeln. — Die basischen Anteile des Dest. (s. o.) geben bei der Überführung in die HJ-Salze und dem mehrmaligen Umkrystallisieren der Salze neben geringeren Mengen eines weniger l. gelben Jodhydrats leichter l. hellgelbe Blättchen. Aus ersteren wird durch NH_3 das von NIEMENTOWSKI u. SEIFERT beschriebene 8,8'-Dichinoly (F. 202°) gewonnen. Das leichter l. HJ-Salz liefert eine isomere Verb. $C_{15}H_{12}N_3$, die bei 182° erweicht und bei 187° völlig schm. — Da 8,8'-Dichinoly bei der Dest. über schwach glühende Cu-Netze keine Veränderung erleidet, ist seine Umlagerung in das Isomere von F. 187° unter dem Einfluß der hohen Temp. ausgeschlossen.

Bei der Oxydation des 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyldiphenyls (VIII.) in schwefelsaurer Lsg. mittels CrO_3 auf dem Wasserbade wird ein Gemisch von *2,2'-Dinitro-4'-methyldiphenyl-4-carbonsäure* und *2,2'-Dinitrodiphenyl-4,4'-dicarbonsäure* erhalten. Die beiden SS. lassen sich durch fraktionierte Fällung mittels HCl aus ihrer Lsg. in NH_3 trennen. Die zunächst sich ausscheidende *Monocarbonsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$, bildet undeutliche, nadelige Krystalle, F. 235,5—236°; zll. in A., Essigsäure, Amylalkohol, weniger l. in Ä., swl. in Chlf., Lg., CS_2 , Bzl., unl. in W.; krystallisiert aus Essigäther mit gewissen Mengen dieses Lösungsmittels, in dem sie dann bei 150° schm. Das frisch umkrystallisierte, hellgelbe Präparat wird im Sonnenlicht in kurzer Zeit braun. Diese Lichtempfindlichkeit verliert die Verb. beim Erhitzen mit konz. HCl auf 150°. — NH_4 -Salz. Gelbliche Blättchen, sl. in

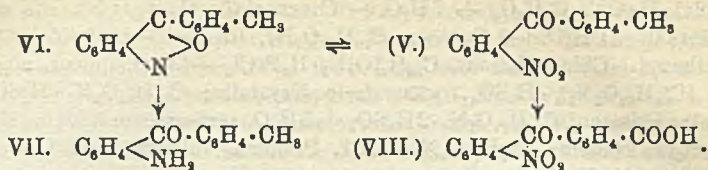
W., l. in A. — $\text{Ba}(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Krystalle. — Ag-Salz. Krystallinischer Nd.; swl. in W. — *2,2'-Dinitrodiphenyl-4,4'-dicarbonsäure*, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Krystalle, F. 335—337°. NH_4 -Salz. Sll. in W. und A.; wird aus der alkoh. Lsg. durch Aceton als Öl gefällt. — $\text{Ba}\cdot\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Gelbe, in W. ll. Krystalle. — Bei der Reduktion der Dinitromethyldiphenylcarbonsäure mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ wird die *2,2'-Diamino-4'-methyldiphenyl-4-carbonsäure*, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, erhalten; gelbe Krystalle aus A., F. 169—171°; sll. in Ä., weniger l. in A.; wl. in Lg. verd. Essigsäure u. Alkalilaugen. — $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Krystalle, schm. bei 280—285° unter Zers. — Aus der Dinitrodiphenyldicarbonsäure wird auf analogem Wege die *2,2'-Diaminodiphenyl-4,4'-dicarbonsäure*, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, erhalten; gelbe, rhombische Plättchen aus A., F. 307 bis 309°; unl. in W., Chlf., in A. (5 g in 1 l); wl. in Eg. — $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\cdot\text{HCl}$. In k. W. unl. — *Diacetylverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$. Säulen aus verd. A., unl. in W. u. verd. SS., l. in Alkalien, sd. A., Aceton u. Essigäther. — Bei 3-stünd. Erhitzen der Diaminodiphenyldicarbonsäure mit As_2O_3 , Glycerin u. konz. H_2SO_4 über freier Flamme wird die oben beschriebene *8,8'-Dichinoly-5,5'-dicarbonsäure* erhalten. Unterwirft man diese synthetisch gewonnene Dicarbonsäure der Dest. unter vermindertem Druck so erhält man das 8,8'-Dichinoly als einziges Prod.; eine niedriger schm. Base entsteht nicht. — In den Ergebnissen der Unterss. der Vff. zeigt sich ein gewisser Widerspruch, indem die auf verschiedenen Wegen dargestellte Dichinolydicarbonsäure selbst keine Unterschiede zeigt, sich aber bei der Dest. je nach ihrer Darst. verschieden verhält. Während die nach SKRAUP aus der Dicarbonsäure des Diaminodiphenyls gewonnene S. reines 8,8'-Dichinoly liefert, gibt die aus dem Dimethyldichinoly gewonnene Dicarbonsäure neben geringen Mengen von 8,8'-Dichinoly eine zweite, diesem isomere Base von niederem F. Die Vff. diskutieren die Möglichkeiten, diese Tatsachen auf Grund stellungsisomerer oder raumisomerer Vorstellungen und schließlich durch desmotrope Formulierungen des Chinolinkernes zu erklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 634—54. 20/2. [1/2.] Lwów. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chem.)

SCHMIDT.

A. Kliegl, *Neue Bildungsweisen von Acridon*. Erhitzt man *o-Nitrodiphenylmethan* (I.) für sich oder besser unter Verdünnung mit dem 6—8-fachen Vol. fl. Paraffins in einem Bade aus grobkörnigem Sand vorsichtig auf etwa 300°, so entweicht Wasserdampf, und es hinterbleibt ein nach beendigter Rk. krystallinisch erstarrender Rückstand, der beim Dest. etwas *o-Aminobenzophenon* und dann etwa 35—38% der Theorie *9-Acridon* (III.) liefert. Als Zwischenprod. ist hierbei das *Phenylanthroxan* (II.) anzunehmen, da es, unter ähnlichen Bedingungen erhitzt, die gleichen Ausbeuten an Acridinderivat liefert. — Die Dest. des *p-Tolylanthroxans* (VI.) führte analog zum *3-Methyl-9-acridon* (IV.), das über das Chlorhydrat (gelbliche, an der Luft HCl verlierende Nadeln) gereinigt wurde. Zu Büscheln vereinigte, mkr. Nadelchen aus Eg., die in der Löslichkeit und intensiven Fluorescenz die größte Ähnlichkeit mit dem Acridon aufweisen. — BAMBERGER hat die *Umlagerung von Arylanthranilen in Acridone* auf anderem Wege durchgeführt u. wird hierüber demnächst publizieren. — Zum Ref. über die voraufgegangene Arbeit des Vf. (C. 1908. II. 158) sei berichtend nachgetragen, daß man aus dem *o-Nitrophenyl-p-tolyketon* (V.) bei der Reduktion erst *p-Tolylanthroxan* (VI.), dann *o-Amino-*

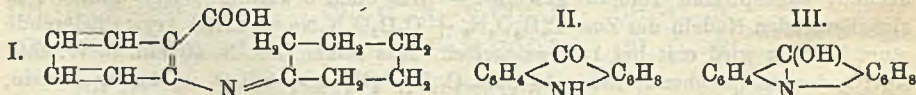


phenyl-p-tolylketon (VII.) und bei der *Oxydation des p-Tolylanthroxans* zunächst *o-Nitrophenyl-p-tolylketon*, dann *p-o-Nitrobenzoylbenzoesäure* (VIII.) erhält.



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 591—94. 20/2. [2/2.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)
STELZNER.

H. Tiedtke, Über Tetrahydroacridon. Im Anschluß an die von BORSCHÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2203; C. 1908. II. 331) publizierte Synthese von Tetrahydroacridinen aus *o*-Aminobenzaldehyd oder Isatin und *Cyclohexanon* hat Vf. das letztgenannte Keton mit *Anthranilsäure* zur Rk. gebracht. Bei 1—2-stünd. Erhitzen des Gemisches auf 120° erhält man fast quantitativ das aus Bzl. in Nadeln krystallisierende *Cyclohexanon-o-carboxyanil* (I.), das frisch hergestellt, bei 142—148° schm., dessen F. aber schon nach 2 Tagen auf 120—125° gesunken ist, ohne daß die Krystalle ihr Aussehen ändern. Die sehr labile Verb. ist ll. in k. SS. und Alkalien; sehr viel k. W. nimmt sie mit saurer Rk. auf, h. W. zers. rasch unter Spaltung in die Komponenten. — Beim Erhitzen auf 220° tritt 1 Mol. H₂O aus unter Ringschluß zum *Tetrahydroacridon* (II.), bezw. *9-Oxytetrahydroacridin* (III.);

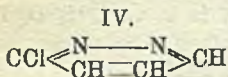
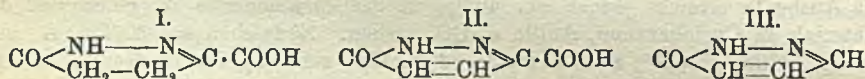


die Ausbeute erreicht jedoch nur 40%, da das entweichende W. einen Teil des Materials in *Cyclohexanon*, *Anilin* u. CO₂ zerlegt. Nadelchen aus 30 Tln. A. oder wenig *Anilin*; F. 358°; swl., außer in sd. *Anilin*; scheidet sich im Gegensatz zum *Kynurin* (*p*-*Oxychinolin*) aus verd. A. ohne *Krystallwasser* ab, ist aber ebenso wie das analoge *Chinolinderivat* und im Gegensatz zum *Acridon* in k. verd. H₂SO₄ ll.; von k. verd. Alkalien wird es nicht aufgenommen; die alkoh. Lsg. fluoresciert nicht (weiteres Unterscheidungsmerkmal vom *Acridon*, dessen alkoh. Lsg. tief violett fluoresciert). In einer trockenen CO₂-Atmosphäre sublimiert es unzersetzt in flachen Nadeln; beim Erhitzen im Luftstrom auf 280° wird es dagegen zu *Acridon*, C₁₃H₉ON, oxydiert (Ausbeute 1/3 der angewandten Menge an *Tetrahydroverb.*). Die zunächst zweimal zwischen Uhrgläsern resublimierte Substanz wird in konz. H₂SO₄ aufgenommen und die Lsg. in W. eingegossen, wobei sich das *Acridon* quantitativ ausscheidet, der Rest des basischen Hydroprod. aber gel. bleibt. — Beim Dest. des *Tetrahydroacridons* mit Zinkstaub erhält man *Acridin*, C₁₃H₉N. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 621—26. 20/2. [10/2.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)
STELZNER.

B. F. Howard und O. Chick, Cinchonamin und einige andere seltene Alkaloide. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 24. 1231; C. 1906. I. 564.) Die geringe Löslichkeit des *Cinchonaminnitrats* in W. kann zum Nachweis u. zur quantitativen Best. der *Salpetersäure* ausgenutzt werden. Befriedigende Resultate lassen sich hierbei erzielen, wenn man in Ggw. von HCl einen großen Überschuß von *Cinchonaminchlorhydrat* zur Nitratlsg. setzt, 12 Stdn. zur völligen Abscheidung stehen läßt und nicht mehr als 100 ccm W. per 1 g Nd. zum Auswaschen anwendet. — *Cinchonamin*, C₁₉H₂₁ON₃, [α]_D = 120° (1 g in 50 ccm der alkoh. Lsg.), enthält kein Methoxyl. — *Chinicin*, C₂₀H₂₁O₂N₂, amorph; [α]_D = +38° 40' in Chlf., enthält ein Methoxyl.

Ditartrat, $C_{10}H_8O_8N_2 \cdot C_4H_6O_6$. Oxalat, $2C_{20}H_{14}O_8N_2 \cdot C_2H_2O_4 + 9H_2O$. — *Cinchonin*, $[\alpha]_D = +47^\circ 13'$ in A. Ditartrat, $C_{10}H_8ON_2 \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$, Krystalle. Oxalat, $2C_{19}H_{12}ON_2 \cdot C_2H_2O_4 + 7H_2O$. — *Concusconin*, $C_{23}H_{16}O_4N_2$, $[\alpha]_D = +19^\circ 34'$ in A., enthält $2CH_3O$. — *Cuprein*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$, $[\alpha]_D = -163^\circ 45'$ in A., enthält kein Methoxyl. Chloroplatinat, $C_{19}H_{12}O_2N_2 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$, gelber, amorpher Nd. Sulfate: $(C_{19}H_{12}O_2N_2)_2 \cdot H_2SO_4$, wasserfreie Krystalle; $C_{19}H_{12}O_2N_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$, dicke, gelbe Prismen; $C_{19}H_{12}O_2N_2 \cdot 2H_2SO_4 + 3H_2O$, zerfließliche Nadeln. $C_{19}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl + H_2O$, Nadeln; $C_{19}H_{12}O_2N_2 \cdot 2HCl$, Prismen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 53—56. 30/1. [4/1.*] London Section.) FRANZ.

S. Gabriel, *Neue Darstellung des Pyridazins*. Das im folgenden beschriebene Verf. hat vor den bekannten Methoden den Vorzug, daß es ein bequem zugängliches Ausgangsmaterial benutzt und lästige Operationen, wie Oxydationen in sehr verd. Lsgg. oder Erhitzen im Rohr, vermeidet. — Es geht von der α -Ketoglutar-säure, $HOOC \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (BLAISE, GAULT, C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 198; C. 1908. II. 768), aus, die man durch 2-stünd. Kochen von Oxalbernsteinsäureester, $ROOC \cdot CH_2 \cdot CH(COOR) \cdot CO \cdot COOR$, mit dem doppelten Volumen rauchender HCl leicht erhält. Verdampft man die wss. Lsg. der S. mit Hydrazinsulfat u. *n*-NaOH, so entsteht das saure Na-Salz der *Pyridazinon-3-carbonsäure-6* (I), aus dem man die S. mit HCl frei macht. Derbe Prismen, die bei 100° 1 Mol. H_2O abgeben und wasserfrei bei 198° schm. — Die Lsg. in w. Ammoniak erstarrt beim Erkalten zu Blättchen des NH_4 -Salzes, aus dem man das Ag-Salz, $C_5H_5O_3N_2Ag$, in flachen, zugespitzten Nadeln gewinnt. — Das oben erwähnte, aus 8 Tln. W. in glasglänzenden Nadeln der Zus. $C_5H_5O_3N_2 + C_5H_5O_3N_2Na + 2H_2O$ krystallisierende saure Na-Salz wird erst bei 145° wasserfrei. Aus seiner Lsg. in 40 Tln. h. W. fällt $AgNO_3$ das entsprechende saure Ag-Salz, $C_{10}H_{11}O_6N_4Ag + 2H_2O$, in derben Nadeln, die schon bei 100° , allerdings nur langsam, wasserfrei werden. — Bei der Oxydation

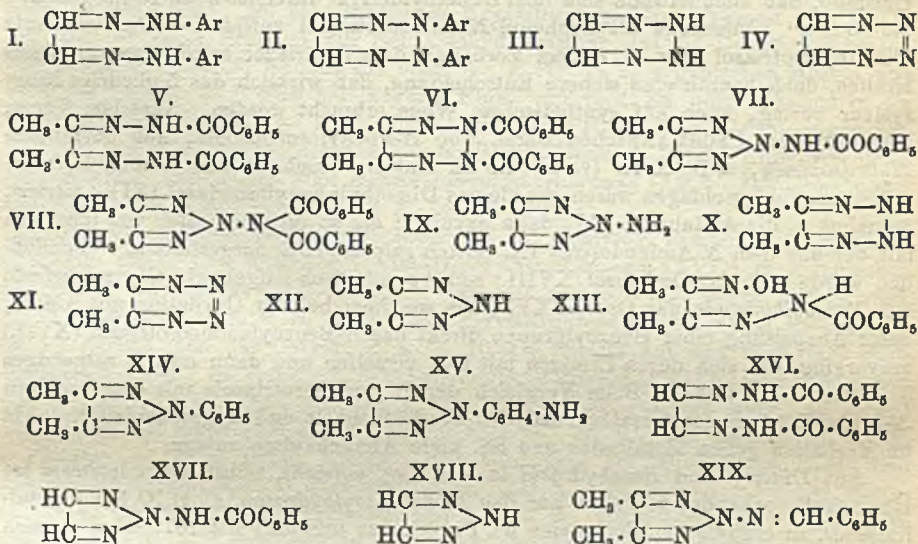


mit Brom in Eg. verliert die Pyridazinoncarbonsäure H_2 , u. geht in die *Pyridazon-3-carbonsäure-6* (II.) über, wobei die Ausbeute 82% der Theorie erreicht. Octaederähnliche Krystalle aus W., schm. bei $259\text{--}260^\circ$ unter Schäumen und Abspaltung von CO_2 . Hierbei bildet sich fast quantitativ *Pyridazon* (III.), das in W. und A. ll. ist; aus wenig Essigester scheidet es sich in quadratischen, resp. oblongen oder keilförmigen Formen ab, die bei 75° unter Abgabe von Essigester schm., dann wieder erstarren u. nunmehr den F. $103\text{--}104^\circ$ zeigen, den man auch bei der durch Dest. im Vakuum gereinigten Verb. beobachtet. — Durch kurzes Kochen mit $POCl_3$ wird das Keton in *3-Chlorpyridazin* (IV.) verwandelt, das sich in kleinen Mengen unzers. im Vakuum destillieren läßt; flache Nadeln u. Blättchen aus PAc.; F. 35° . — Die aus 5 g Pyridazon hergestellte rohe Chlorverb. ergab beim ca. $1\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit HJ + rotem Phosphor 2 g *Pyridazin*, $C_4H_4N_2$. — Die Gesamtausbeute an letzterer Base beträgt, auf die rohe α -Ketoglutar-säure bezogen, 24% der Theorie. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 654—58. 20/2. [11/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

M. Lange, *Neue Synthese von Pyrazinderivaten durch Einwirkung von aromatischen o-Oxynitrosoverbindungen auf Acetaldehyd bei Gegenwart von Ammoniak oder primären aliphatischen Aminen*. Über vorliegende Arbeit ist schon früher nach DRP. 196563; C. 1908. I. 1589 referiert worden. Nachzutragen ist folgendes:

Oxydihydronaphthopyrazin, $C_{12}H_{10}N_2O$ (Formel I. auf S. 1590 l. c.), aus der verd. wss. Lsg. des Na-Salzes (durchsichtige Prismen) + verd. Essigsäure in der Kälte Nadeln, in der Wärme mkr. Prismen, F. 240° (unkorr.); die mineralsauren Salze sind meist wl., werden durch viel W. gespalten; $FeCl_3$ färbt die Lsgg. gelborange; Diazoverbb. bilden keine Farbstoffe; J-JK-Lsg. fällt aus schwefelsaurer Lsg. ein Polyjodid. — *Methylketodihydronaphthopyrazin*, $C_{13}H_{12}N_2O$ (Formel II. l. c.), zll. in überschüssigen Mineralsäuren; die Salze werden durch viel W. zerlegt; das Nitrat ist wl.; Diazoverbb. zeigen keine Einw.; J-JK-Lsg. fällt aus sauren Lsgg. ein Polyjodid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 574—77. 20/2. [1/2.] Frankfurt a. M.) BUSCH.

H. v. Pechmann und Wilhelm Bauer, *Über Derivate des Osotetrazins und Osotriazols*. Diarylosazone vom Typus I. lassen sich nach v. PECHMANN leicht zu Diarylosotetrazinen (II.) oxydieren; die Fortführung der früheren Versuche (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 644; C. 1900. I. 820. — Vergl. auch die inzwischen erschienenen Arbeiten von STOLLÉ, Journ. f. prakt. Ch. [2] 70. 433; 75. 95; 78. 544; C. 1905. I. 85; 1907. I. 1055; 1909. I. 446) bezweckte nun, die Arylgruppen auf oxydativem Wege zu entfernen und die so gewonnene Dihydroverb. III. zum Tetrazin (IV.) zu oxydieren. Da Verss. von AUDEN (Proceedings Chem. Soc. 15. 229;



C. 1900. I. 204), Osotetrazine mit hydroxylierten Phenylgruppen abzubauen, ohne Erfolg geblieben waren, sollte der C_6H_5 -Rest durch Nitrieren u. Reduzieren leichter angreifbar gemacht werden, doch erwies sich die Isolierung derartig substituierter Osotetrazine als so schwierig, daß Vf. es vorzogen, aus *Benzoylhydrazin* (*Benzhydrazid*) und α -Diketonen die *Dibenzoylosazone* herzustellen, diese zu oxydieren u. die Prodd. zu verseifen. — Das *Diacetyl* liefert mit $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ unter den gewöhnlichen Bedingungen nur ein *Monohydrazon*, $CH_3 \cdot C(: N \cdot NH \cdot COC_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, beim Erhitzen im Rohr jedoch das *Dibenzoylosazon* (V.), das mit Ferricyankalium zum *Dibenzoylosotetrazin* (VI.; F. 140°) oxydiert werden konnte. Letzteres unterscheidet sich von den intensiv gefärbten Diarylosotetrazinen durch seine Farblosigkeit und dadurch, daß es durch Reduktion nicht wieder in das Osazon zurückverwandelt werden kann. Beim Übergießen mit konz. HCl spaltet es nur eine Benzoylgruppe ab, gleichzeitig verwandelt sich der Sechsering in einen *N*-amidierten

Fünfring, u. es resultiert das *N-Benzoylaminoosotriazol* (VII.). Durch Benzoylieren des Na-Salzes erhält man hieraus eine mit der ursprünglichen isomere Dibenzoylverb. VIII. vom F. 110—115°. Nach STOLLÉ und WULFF (l. c.) entsteht letztere auch, wenn man das höherschm. Dibenzoylprod. im Rohr auf 150° erhitzt — eine Rk., die an das allgemeine Verhalten der *N-Diarylosotetrazine* erinnert, durch Behandeln mit SS. in *N-Arylosotriazole* verwandelt zu werden. — Beim Erhitzen mit SS. unter Druck verliert Verb. VII. ihre Benzoylgruppe und geht in das *C,C'-Dimethyl-N-aminoosotriazol* (IX.) über. Diese Verb. haben Vf. schon in der früheren Abhandlung erwähnt, sie jedoch damals mit Rücksicht auf ihre Beständigkeit gegen FEHLINGSche Lsg., ihre geringe Basizität, ihre Indifferenz gegen Phenylsenföl und ihre Unfähigkeit, mit Diacetbernsteinsäureester oder Acetonylaceton Pyrrolderivate zu liefern, für das isomere *Dimethylsotetrazin* (X.) gehalten; hiergegen sprechen jedoch: 1. die Tatsache, daß auch das *5-Methyl-N-aminoosotriazol* gegen FEHLINGSche Lsg. beständig ist, 2. das Verhalten bei der Dibenzoylierung, 3. die Unmöglichkeit, durch Aboxydieren von H₂ zum Dimethyltetrazin (XI.) selbst zu gelangen, 4. die Einw. von salpetriger S., die unter Entw. von Stickoxydul Dimethylsotriazol (XII.) erzeugt — ein Verhalten, das für am Stickstoff heterocyclischer Systeme haftende Aminogruppen charakteristisch ist, 5. die B. eines *N-Benzalderivats*, und 6. der Umstand, daß auch STOLLÉ sein dem Dimethylderivat durchaus analoges „Diphenylosotetrazin“ neuerdings als Diphenyl-*N-aminoosotriazol* auffaßt. — Das erwähnte Dimethylsotriazol war in seinem Verhalten dem Osotriazol selbst zwar durchaus ähnlich, doch konnte eine sichere Entscheidung, daß wirklich das 5-gliedrige Ringssystem vorlag, auch auf synthetischem Wege erbracht werden. Nachdem Verss. nach Art der PECHMANNschen Darst. von *N-Phenylosotriazolen*, aus geeigneten *Hydrazoximen*, z. B. XIII. (vergl. die im Anhang beschriebenen Verbb.) H₂O abzuspalten, fehlgeschlagen waren, wurde das Dimethylphenylosotriazol (XIV.) nitriert, reduziert u. die Aminoverb. XV. dann oxydiert; die so erhaltene Base war identisch mit der aus dem *N-Aminoderivat* IX. mittels salpetriger S. dargestellten. — Schließlich wurde auch das *Osotriazol* (XVIII.) selbst synthetisch aufgebaut: *Glyoxal* lieferte mit *Benzoylhydrazin* das Osazon XVI., aus welchem bei der Oxydation mit KMnO₄ unter Abspaltung einer Benzoylgruppe direkt das *N-Benzoylaminoosotriazol* (XVII.) hervorging, das sich durch Erhitzen mit HCl verseifen und dann mittels salpetriger S. entamidieren ließ. — Beim Vergleich der *N-Aminoosotriazole* mit den isomeren *N-Amino-1,3,4-triazolen* traten bezüglich der Löslichkeit und Hygroskopizität, sowie im Verhalten gegen Metallsalze und SS. viele Ähnlichkeiten zutage.

Aus *Diacetyl* und *Benzhydrazid* in wss. Lsg. entsteht, selbst wenn letzteres im Überschuß vorhanden ist, stets nur das *Monobenzoylhydrazon*, C₁₁H₁₃O₂N₂; kristallinisches, in organischen Solvenzen wl. Pulver, das unscharf bei 167° schm. u. sich erst bei 185° in eine klare Fl. verwandelt; Lsg. in Alkalien gelb; zeigt die BÜLOWsche Rk. ebensowenig wie das aus ihm beim Umlösen aus Eg. entstehende *Diacetyldibenzoylosazon* (V.). Letzteres erhält man direkt durch 6-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lsg. von Diketon und Benzhydrazid auf 100° im Rohr, wobei die Ausbeute 85—90% erreicht. Mikrokrystallinisches Pulver, bezw. Blättchen aus viel Eg.; F. 286,5° unter Zers.; ll. in alkoh.-wss. Kali mit gelber Farbe, Lsg. in h. Eg. himbeerrot. — Wird in alkoh.-alkal. Lsg. durch Kaliumferricyanid zu *4,5-Dimethyl-1,2-dibenzoylosotetrazin* (VI.) oxydiert, das durch W. fällbar ist, während gleichzeitig entstandenes *N-Benzoylaminoosotriazol* (s. u.) gel. bleibt. Ausbeute ca. 40% der Theorie. Nadeln aus A.; F. 140°; ll. in h. A., unl. in W.; durch h. Phenylhydrazin wurde eine Benzoylgruppe abgespalten, jedoch keine Reduktion zum Osazon bewirkt. — Das *4,5-Dimethyl-1-benzoylaminoosotriazol* (VII.) erhält man leicht durch Behandeln der Dibenzoylverb. mit konz. HCl, wobei starker Geruch nach Benzoylchlorid auftritt. Ausbeute 90% der Theorie. Mikrokrystallinisches Pulver mit 1 Mol. H₂O; F. 95°;

l. in 50 Tln. h. W., ll. in den meisten organischen Solvenzien, sowie in SS. und Alkalien; mit konz. HCl bildet sich ein in Nadeln krystallisierendes, mit viel W. dissoziierendes Chlorhydrat; die wasserfreie Base ist amorph u. nimmt an der Luft wieder 1 Mol. H₂O auf. — Durch 7-stdg. Erhitzen mit HCl im Rohr auf 95–100° wird die Benzoylverb. zum *4,5-Dimethyl-N-aminoosotriazol* (IX.) verseift. Ausbeute 83% der Theorie. Derbe Täfelchen aus W.; F. 95°; sl. in W., A., ll. in w. Bzl., Chlf., Ä., unl. in Lg.; verpufft beim Überhitzen der Dämpfe, läßt sich aber bei vorsichtigem Arbeiten unzers. dest. — Chlorhydrat, C₄H₈N₄·HCl, wird aus absol. alkoh. HCl durch Ä. in Nadeln vom F. 131° gefällt. — Das Pt-Salz ist in W. zll. und zers. sich bei 215°. — Pikrat. Gelbe Prismen aus W.; F. 124–125°; unl. in Ä., Lg., ll. in W., A. — Verb. mit Sublimat, C₄H₈N₄·HgCl₂. Nadeln aus W.; F. 145°. — Silbernitratdoppelsalz, (C₄H₈N₄)₂·AgNO₃. Prismen aus wenig W.; F. 188° unter Zers.; explodiert bei raschem Erhitzen unter Feuererscheinung u. Abscheidung von Silber; gibt mit NaOH eine gelbe, beim Erhitzen schwarz werdende Fällung. — Das bereits erwähnte Monobenzoylderivat vom F. 95° gewinnt man aus der Base leicht durch Acylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN, sowie durch Behandeln der Chlf.-Lsg. mit Benzoylchlorid bei Ggw. eines säurebindenden Mittels; durch Weiterbenzoylieren unter Zusatz von Soda geht es in das *Dibenzoylderivat* VIII. über; verfilzte Nadeln, bezw. bei sehr langsamer Krystallisation klare Prismen vom F. 110 bis 115°. — Beim Erhitzen mit Benzaldehyd entsteht das *4,5-Dimethyl-N-benzal-aminoosotriazol* (XIX.); Nadeln aus verd. A.; F. 80°; ll. in organischen Mitteln und verd. SS., wl. in W.; wird bei längerer Einw. von verd. SS. oder Alkalien in die Komponenten gespalten. — Beim Kochen mit verd. H₂SO₄ und Bleisuperoxyd zerfällt das Dimethyl-N-aminoosotriazol unter B. von *Diacetyl*; bei der Einw. von Brom auf seine wss. Lsg. erhält man *Dimethylacetylentetrbromid* (*2,2,3,3-Tetrabrombutan*), CH₃·CBr₂·CBr₂·CH₃; Prismen aus Ä.-Lg.; F. 230°.

Glyoxal vereinigt sich mit *Benzhydrazid* bei mehrstdg. Erwärmen in Natriumacetatlg. direkt und quantitativ zum *Glyoxalbenzoylosazon* (XVI.); in organischen Solvenzien nur spurenweise l. Pulver, das erst oberhalb 300° schm. und in verd. alkoh. Natronlauge unter B. eines schön krystallisierenden goldgelben Na-Salzes l. ist. — Nimmt man das Osazon in A. + 10% ig. NaOH auf und fügt rotes Blutlaugensalz hinzu, so resultiert *N-Benzoylaminoosotriazol* (XVII.); mkr. Nadelchen aus W.; F. 151°; ll. in A., Ä., Bzl., h. W.; letztere Lsg. reagiert sauer und zerlegt Carbonate; mit konz. HCl bildet sich ein Salz, mit AgNO₃ eine flockige, in h. W. l. Fällung. — Durch 4-stdg. Erhitzen mit verd. HCl auf 90–100° im Rohr wird das Benzoylderivat zum *N-Aminoosotriazol*, C₃H₂N₃·NH₂, verseift; äußerst hygroskopisch, nur mit starken Verlusten aus A. und Ä., bezw. Chlf. oder Lg. umkrystallisierbar; F. 51°; zers. sich beim Erhitzen im Rohr mit scharfem Knall. — Das HgCl₂- und AgNO₃-Doppelsalz sind in W. l., das Pikrat schm. bei 130° unter Zers. — Chlorhydrat, C₃H₂N₃·HCl. Gelbliche, derbe Blätter; F. 114° unter Zers.

Zur *Darst. von Osotriazolen aus ihren N-Aminoderivaten* diazotiert man unter Kühlung mit Nitrit und leitet in die wss. Lsg. direkt salpetrige S. ein, wobei lebhaftes Aufschäumen erfolgt. — Das so aus der Verb. IX. erhaltene *4,5-Dimethylsotriazol* (XII.) scheidet sich aus W. in zollangen derben Prismen mit 3 Mol. H₂O ab, die im Vakuum entweichen; F. der lufttrocknen Verb. 97°, der wasserfreien unscharf bei 70°; ll. in w. W., A., Ä., Bzl., wl. in Lg., beim Erhitzen leicht flüchtig; geht mit Ä., nicht aber mit W.-Dampf über; der Geruch ist charakteristisch alkaloidartig; das HgCl₂-Doppelsalz ist in h. W. l., der gelatinöse AgNO₃-Nd. in Ammoniak unl., in HNO₃ l.; mit SS. bilden sich Salze, die jedoch nur bei Ausschluß von W. isolierbar sind; alkal., nicht aber saure KMnO₄-Lsg. oxydiert die Base. — Nach V. PECEMANN u. BALZER (LIEBIGS Ann. 262. 307) soll das *4,5-Dimethyl-2-phenylosotriazol* (XIV.) mit rauch. HNO₃ + konz. H₂SO₄ in der Wärme eine *Trinitroverb.* vom

F. 227°, mit gewöhnlicher HNO_3 dagegen eine *Dinitroverb.* vom F. 139° liefern. Erstere Substanz ist jedoch in Wirklichkeit ein *Mononitroderivat* $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$, das man am besten in der Weise erhält, daß man das Triazol in konz. HNO_3 l., unter Kühlung langsam konz. H_2SO_4 hinzufügt und dann auf Eis gießt. Hellgelbe Nadelchen aus Eg.; F. 227°; wl. in A., leichter in Eg. und Bzl. — Das *Dinitroprod.* $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_6$ stellt man durch Eingießen von konz. H_2SO_4 in eine 30° warme Lsg. der Base in konz. HNO_3 , ohne zu kühlen, dar; gelbe Nadeln aus A.; F. 139°; ll. in h. A., Eg. — Beim Reduzieren einer alkoh.-salzsaurer Lsg. des Mononitrokörpers mit SnCl_2 fällt das Zinndoppelsalz des *4,5-Dimethyl-2-aminophenylsotriazols* (XV.) krystallinisch aus; bei der Zerlegung mit NaOH in wenig A. liefert es die freie Base $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4$; derbe Prismen aus Bzl.-Lsg.; F. 132°; ll. in A., Bzl., wl. in W., unl. in Lsg.; die erwärmte wss. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 kirschrot. — Das entsprechend dargestellte *3,4-Dimethyl-N-diaminophenylsotriazol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$, scheidet sich aus Bzl. in Prismen vom F. 127° ab; die schwach saure wss. Lsg. wird durch eine Spur Nitrit intensiv orange gelb gefärbt. — Bei der Oxydation des Monoamins in schwefelsaurer Lsg. mit KMnO_4 entstanden etwa 50% der Theorie an dem bereits weiter oben beschriebenen *4,5-Dimethylsotriazol* (XII.), dessen *Benzoylderivat* bei 69° schm. — Mit salpetriger S. wurde auch das *N-Aminosotriazol* entamidiert; das sich unter lebhafter Gasentw. bildende *Ostotriazol* (XVIII.) besaß die von v. PECHMANN angegebenen Eigenschaften. — *Benzoylderivat*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}_3$. Bei 100° schm. Nadeln; ll. in Bzl., Chlf.

Das aus mol. Mengen *Methyl- α -isonitrosoäthylketon*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ und *Benzoylhydrazin* dargestellte *Diacetylbenzoylhydrazoxim* (XIII.) schied sich aus W. in gelblichen Nadeln ab; F. 195°; Lsg. in Alkalien gelb; PCl_5 färbt die Chlf.-Lsg. rot. — Das analog mit Semicarbazid erhältliche *Diacetylsemicarbazoxim*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_3$, krystallisiert aus W. in Nadelchen; F. 245° unter Zersetzung; im Vakuum unzersetzt flüchtig. — *Diacetyl-p-oxyphenylhydrazon*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, aus dem Diketon und p-Oxyphenylhydrazinchlorhydrat; gelbgrüne Nadeln aus verd. A.; F. 187°; zeigt die BÜLOWsche Rk. — Kondensiert sich mit p-Oxyphenylhydrazin in A. zum *Diacetylbis-p-oxyphenylosazon*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_3$; an der Luft sich rasch bräunende Blättchen; F. 178°; in viel A. unter teilweiser Zers. l.; die gelbbraune Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gelbbrot; die charakteristische Rotfärbung der Osotetrazine trat besonders bei Oxydationen in Gegenwart von Alkalien hervor, doch ließen sich die leicht zers. Prodd. nicht isolieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 659—74. 20/2. [29/1.] Elberfeld-Vohwinkel.)

STELZNER.

P. A. Levene, *Notiz zur Darstellung der Glucothionsäure*. (Bemerkungen zu MANDEL, NEUBERG, Biochem. Ztschr. 13. 142; C. 1908. II. 1188.) Der Vf. hat das Verf. zur Reindarst. der Glucothionsäure verbessert. Die nach dem alten Verf. aus frischen Organen erhaltene Rohsubstanz löst man in W., befreit mit H_2S von Cu, bläst den H_2S mit Luft weg, versetzt die Lsg. mit wenig Bariumacetat, fällt mit Eg., filtriert auf Seide ab, wäscht mit A., trocknet im Vakuum über H_2SO_4 , nimmt den Rückstand mit W. auf, filtriert vom Ba-Salz der Nucleinsäure ab, versetzt das Filtrat wieder mit wenig Bariumacetat, fällt mit Eg. u. wiederholt diese Operationen, bis die gesamte Nucleinsäure entfernt ist. Die so aus Sehnenmucin (Tendomucin) dargestellte S. zeigte als saures Ba-Salz die Formel: $(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{14}\text{NS})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. (Biochem. Ztschr. 16. 246—49. 23/2. 1909. [22/12. 1908.] ROCKEFELLER-Inst. f. Medic. Res. New-York.)

BLOCH.

Carl Neuberg, *Über die Glucothionsäure*. Bemerkungen zu den Abhandlungen LEVENES über diese S. Trotz achtmaliger Umfällung mit Bariumacetat und Eg.

genau nach LEVENES Vorschrift hat der Vf. die Glucothionsäure nicht phosphorfrei erhalten können. Die Chemie der Glucothionsäure wimmelt von Widersprüchen. (Biochem. Ztschr. 16. 250—53. 23/2.)

BLOCH.

M. Mayeda, Über das Amyloidprotein. Zur Darst. des *Amyloidproteins* wurden frische, möglichst von bindegewebigen Teilen befreite Amyloidmilzniere und -leber zerkleinert, in großem Überschuß 0,1—0,2%iger wss. NH_3 -Fl. zerteilt, in kleinen Portionen geschüttelt, die Extraktion so lange wiederholt, als das Waschwasser nach vorheriger Entfernung der Nucleinstoffe noch Nd. mit HCl gab. Der mit W. sorgfältig ausgewaschene Rückstand wurde mit 0,5—1,0%ig. Barytwasser 10—15 Minuten im Schüttelapp. geschüttelt, abgenußt. Durch einmalige Behandlung mit Baryt wird das Amyloidprotein vollständig gelöst. Das Filtrat wird mit HCl gefällt, der Nd. mit W. gewaschen, mit A. und Ä. getrocknet. Bei der Amyloidleber erwies sich als zweckmäßig, das Organ zunächst einige Tage in starkem A. zu härten, um die Löslichkeit des Amyloidproteins in NH_3 herabzusetzen. — Das Amyloidprotein war frei von Chondroitinsäure; nach Auflösung in Barytwasser war die Methylviolettreaktion verloren gegangen. N-Gehalt im Leberamyloidprotein im Mittel 14,9%, im Milzamyloidprotein im Mittel 15,0%. Die Spaltung des Amyloidproteins und die quantitative Best. der basischen Zers. nach KOSSEL u. KUTSCHER ergaben für Milz-, bezw. für Leberamyloidprotein an N (in % des Gesamt-N): NH_3 , 2,5, bezw. 2,6, Histidin 4,1, bezw. 4,1, Arginin 16,2, bezw. 16,7, Lysin 3,6, bezw. 3,4. Die Zahlen in Gewichtsprozenten des gespaltenen Proteins sind: NH_3 , 0,4, bezw. 0,4, Histidin 2,3, bezw. 2,3, Arginin 7,7, bezw. 7,9, Lysin 2,8, bezw. 2,6. Daraus folgt, daß entgegen dem Befunde von NEUBERG (Verh. d. Dtsch. pathol. Ges. 1904. 26—28. 5; C. 1904. II. 1576) das Histidin unter den Spaltungsprodd. des Amyloidproteins nicht fehlt. Die Menge des Arginins und Lysins ist bedeutend geringer als beim Histon und viel geringer, als der Angabe NEUBERGS entspricht. Das Amyloidprotein aus Milz und aus Leber gab die gleichen Zahlen für die basischen Spaltprodd. Es liegt daher kein Grund vor, das vom Vf. dargestellte Amyloidprotein in Beziehung zum Histon zu bringen. Weitere Unterss. zeigen auch (vgl. Original), daß das charakteristische Spaltungsprod. des Histons, das *Histopepton*, weder aus dem Präparat des Vfs., noch überhaupt aus den amyloiddegenerierten Geweben hervorgeht, sondern daß bei der amyloiden Degeneration die normalerweise in den Organen vorhandenen histonartigen Stoffe ganz oder größtenteils verschwinden. Um die gleichzeitige Entstehung basenarmer stickstoffhaltiger Stoffe auszuschließen, wurde versucht, aus dem Gemisch eine Fraktion basenreicher Albumosen herauszufractionieren. Die Unters. des in saurer Lag. durch Sättigung mit Zinksulfat fällbaren und des nicht fällbaren Teiles ergab, daß der Hexonbasengehalt der die Amyloidsubstanz der Leber bildenden Proteinstoffe der gleiche ist, wie im normalen Organ. Auch die Proteinstoffe der Amyloidmilz weichen nicht erheblich von diesen Zahlen ab. Für die Annahme eines histonartigen oder basenreichen Charakters des Amyloidproteins liegt kein Grund vor. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 469—84. 20/2. 1909. [18/12. 1908.] Heidelberg. Physiol. Inst.)

RONA.

M. Mayeda, Über die Proteinkomponente des Chondromucoids. Aus Rindstrachealknorpel nach C. TH. MÖRNER dargestelltes *Chondromucoid* wurde mit H_2SO_4 gespalten und auf ihren Gehalt an basischen Spaltungsprodd. untersucht. Es ergab sich N in % des Gesamt-N für NH_3 , 6,75, Histidin 3,25, Arginin 14,47, Lysin 5,0, in Gewichts-% des gespaltenen Mucoids für NH_3 , 0,85, Histidin 1,48, Arginin 5,56, Lysin 3,19. Nimmt man an, daß die Chondroitinsäure 27,2% des Chondromucoids ausmacht, so ergeben sich für die basischen Spaltungsprodd. Zahlen, die sich inner-

halb der beim Amyloidprotein gefundenen Grenzen bewegen (siehe vorstehendes Referat). Auch hier ist kein Grund zur Annahme eines histonähnlichen Körpers vorhanden. (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 58. 485—86. 20/2. 1909. [18/12. 1908] Heidelberg. *Physiol. Inst.*) RONA.

Physiologische Chemie.

M. Morgenstern, *Wesen und Wirkungsweise der Kataphorese*. (Fortsetzung u. Schluß von S. 303.) Im weiteren Verlauf seiner Darlegungen weist Vf. darauf hin, daß häufig bei der therapeutischen Verwendung der Kataphorese, z. B. in der Zahntechnik, Mißerfolge erzielt werden, weil eine seitliche Stromablenkung durch die Oberflächen nicht durch vollkommene Isolierung verhütet wird. Überall, wo feuchte Gewebe, Haut usw. dem Strom einen Weg von geringerem Widerstand gestatten, als ihn der in der Richtung der beabsichtigten Tiefenwrkg. gelegene besitzt, wählt der Strom die bessere Leitungsbahn, und die Wrkg. der Kataphorese bleibt aus. Vf. beschreibt zum Beweis dieser Ansicht einige Verss. und schließlich den von ihm verbesserten WÖBBERSchen App. zur Anwendung der *Kataphorese in der Zahnheilkunde*. (*Elektrochem. Ztschr.* 15. 214—18. Januar. 240—44. Februar. Straßburg i/E.) LÖB.

A. J. J. Vandavelde, *Über den Chlorgehalt der Pflanzenblätter*. Die Blätter einer großen Anzahl von Pflanzen wurden zu verschiedenen Zeiten auf ihren Gehalt an Cl untersucht. Allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten ließen sich nicht feststellen. Bei einigen der untersuchten Pflanzen (*Tilia*, *Syringa*, *Ligustrum*, *Aesculus*, *Sorbus*, *Vitis*, *Ampelopsis*) nahm der Chlorgehalt von Mai bis zum September zu; bei anderen (*Sambucus*, *Corylus*, *Salix*) zeigt der Cl-Gehalt im September ein Maximum und im Juli ein Minimum; bei anderen tritt im Juli ein Maximum u. im Mai ein Minimum ein, wieder bei anderen im Juli ein Maximum und im September ein Minimum; bei manchen Blättern (*Quercus*, *Pyrus*, *Aucuba*, *Ilex*, *Rhododendron*, *Hedera*) nimmt der Cl-Gehalt von Mai bis September ab, bei anderen zeigt er im Mai ein Maximum und im Juli ein Minimum; bei vielen Pflanzen endlich zeigt der Cl-Gehalt der Blätter völlig unregelmäßige Variationen. (*Bull. Soc. Chim. Belgique* 23. 84—88. Febr. Gent.) HENLE.

F. Leperre, *Gegenwart von Fluor in Trauben*. Zwecks Entscheidung der Frage, ob im Wein normalerweise Fluorverb. enthalten sind oder nicht, wurden Trauben aus Malaga u. aus Kleinasien auf die Ggw. von F untersucht. Es zeigte sich, daß in denselben nur ganz minimale, praktisch kaum nachweisbare Spuren F auftreten. (*Bull. Soc. Chim. Belgique* 23. 82—84. Febr. Gent.) HENLE.

E. Winterstein, *Beiträge zur Kenntnis der pflanzlichen Phosphatide*. 3. Mitteilung. E. Winterstein und L. Stegmann. *Über ein Phosphatid aus Lupinus albus*. 70 kg Samen von *Lupinus albus* 24 Stdn. bei 50—60° getrocknet und gemahlen, wurden noch 24 Stdn. bei 40° getrocknet, der Rückstand (ca. 59 kg) mit 300 g CaCO₃ gemischt, mit Ä. möglichst vollständig entfettet, der Rückstand mit 95%ig. Ä. extrahiert. Aus dem alkoh. Extrakt (15 l) scheiden sich ca. 500 g einer salbenartigen M. („alkoholschwerlösliches Phosphatid“) aus, die nach Acetonbehandlung fast weiß und körnig wurde. Zus.: 2,63% P, 1,10% N. Beim Kochen mit 5%ig. HCl ca. 14% Glucosen daraus gewonnen. Um einen einheitlichen Körper aus dem Rohmaterial zu gewinnen, wurde dieses mit A. verrieben, im Exsiccator getrocknet, 100 g in A. gel., und die klare äth. Lag. in 12 l W. gegossen; verd.

H₂SO₄ bis zur Ausflockung des Phosphatids hinzugefügt, die Ausscheidung auf Filtern gesammelt, die gallertige M. mit viel Ä. geschüttelt, zu der so entstandenen Emulsion Na₂SO₄ hinzugefügt, wobei eine Trennung in zwei scharfe Schichten auftrat. Der Verdampfungsrückstand der äth. Lsg. wurde in absol. Ä. gel., der Vorgang noch einmal wiederholt. Die schließlich erhaltene äth. Lsg. wurde konz. u. in drei Fraktionen mit Methylacetat gefällt. Die nahezu weißen Fällungen geben getrocknet ein eigentümlich riechendes, weißes, leicht zerreibliches hygroskopisches Pulver, das nach längerem Aufbewahren nur unvollständig in Ä. sich wieder löst. Es gibt bei der H₂SO₄ neben anderen Glucosen Galaktose. Die drei Fraktionen stimmen in N-, P- und Kohlenhydratgehalt gut überein. P 3,62, 3,59, 3,67%, N 0,98, 0,90, 0,93%, Kohlenhydrat 16,61, 16,1, 15,7%. Man kann annehmen, daß es sich um ein einigermaßen einheitliches Kohlenhydratphosphatid handelt. — Eingangs erwähnt Vf., daß es ihm gelungen ist, durch ein umständliches Verf. u. Umkrystallisieren aus Dichloräthylen eine kleine Menge von *Cerealienphosphatid* in krystallinischen Zustand überzuführen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 500—5. 20/2. [11/1.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Eidgen. Polytechnikums.) RONA.

E. Winterstein und K. Smolenski, *Beiträge zur Kenntnis der aus Cerealien darstellbaren Phosphatide. 4. Mitteilung. Über Phosphatide.* Die Verss. der Vff. zeigen, daß das aus dem Weizenmehl durch Extraktion mit A. darstellbare *Phosphatid* ein kompliziertes Gemisch repräsentiert, das neben phosphorhaltigen Verb. auch phosphorfreie einschließt. Die Darst. erfolgte nach E. WINTERSTEIN und O. HIESTAND (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 295; C. 1908. II. 866); die durch abwechselnde Behandlung mit Ä., Aceton, A. erfolgte Zerlegung (vgl. Original) zeigt, daß das Ausgangsmaterial neben verschiedenen Phosphatiden Phytosterine, Phytosterinester, freie Fettsäuren und auch Fette enthält; der Cholesteringehalt beträgt nur 1%. Zur Isolierung der phosphorhaltigen Substanzen wurde das Rohmaterial mit je 2 l Aceton ca. 2 Stdn. gekocht, der in Aceton unl. Rückstand mit 95%ig. A. 2 Stdn. gekocht, die alkoh. Lsg. heiß filtriert, vom abgeschiedenen Cholesterin abfiltriert, der alkoh. Rückstand in W. gel., mit H₂SO₄ gefällt, die gallertige M. in Ä. gel. Der äth. Rückstand getrocknet hat die Zus.: P 1,50%, N 1,04%, Kohlenhydrat 16,2%. — Das im Aceton unl., im sd. A. l. Phosphatid gibt bei der Spaltung mit 6%ig. H₂SO₄ neben Cholin, NH₃ noch andere Basen, wahrscheinlich Trigonellin. Außer den Basen entstehen noch andere nichtbasische N-Verb. — Das Kohlenhydratphosphatid ist kein Kunstprod., sondern primär im Weizenmehl vorhanden. Die einzelnen isolierten Phosphatide bedürfen einer weiteren Charakterisierung durch Unters. der Fettsäuren; sie unterscheiden sich nicht nur durch ihre physikalischen Eigenschaften, ihr Verhalten gegen Lösungsmittel, sondern auch durch ihre Zus. Über Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 506—21. 20/2. [11/1.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Polytechn.) RONA.

K. Smolenski, *Zur Kenntnis der aus Weizenkeimen darstellbaren Phosphatide. 5. Mitteilung. Über Phosphatide.* Aus Weizenkeimen ist ein Phosphatid mit einem P-Gehalt zu erhalten (3,51, 3,9%), wie er dem eigentlichen Lecithin zukommt; der Kohlenhydratgehalt beträgt nur 2,3 und 2,1%. Aus dem Gemisch verschiedener Phosphatide, auf das diese Zahlen sich beziehen, stellte Vf. einen krystallinischen Körper mit sehr hohem P-Gehalt dar. In der Arbeit von E. WINTERSTEIN und K. SMOLENSKI (siehe vorstehendes Referat) wurde auch eine krystallinische Substanz in der Weise gefunden, daß das Rohprod. mit sd. Ä. extrahiert, die äth. Lsg. zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aceton ausgekocht wurde; nach Entfernung des Cholesterins gab sie beim langsamen Verdunsten Krystalle vom F. 81—82°. Bei der Unters. der Phosphatide der Weizenkeimlinge fand sich eine Substanz von

ähnlicher Krystallstruktur und F. bei 81—82°. Zu ihrer Darst. wurden mit Aceton entfettete Weizenkeime mit A. extrahiert, der alkoh. Rückstand mit Aceton behandelt. Der acetonunl. Anteil wurde in Ä. gel., die Lsg. gibt nach dem Abdestillieren des Ä. eine feste M., die sich nach 2 Monaten zum Teil in eine krystalinische M. umwandelt. Die Krystalle repräsentieren ein dichtes Gewirr von kreuzähnlich angeordneten Drusen; u. Mk. deutliche, zu rundlichen MM. vereinigte Sphärite. Aus Aceton, A. und Ä. schieden sich beim langsamen Verdunsten deutlich sternförmig angeordnete Sphärite aus. Zus.: 6,90 u. 6,87% P, 2,09% N, 2,1% Zucker (als Glucose). — Das Phosphatid gibt mit W. langsam eine kolloidale Lsg., die auf Lackmus stark sauer reagiert. Es ist wl. in absol. A., Aceton, leichter l. in Ä. — Aus dem acetonlöslichen Anteil erhält man nach dem Abdestillieren ein Prod., woraus im Verlauf von zwei Monaten makroskopische Krystalle, feine Nadeln, sich ausscheiden. Dieses Phosphatid ist wl. in Aceton und absol. A. Beginnt bei 63—64° zu erweichen und schm. scharf bei 82—83°. Enthält 5,48% P. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 522—26. 20/2. [11/1.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Polytechn.)

RONA.

E. Winterstein und L. Stegmann, *Über einen eigenartigen phosphorhaltigen Bestandteil der Blätter von Ricinus*. 6. Mitteilung. *Über Phosphatide*. Vf. teilen eine bei der Unters. grüner Ricinuspflanzen gemachte Beobachtung über eine P-haltige Substanz mit. 4 kg junger, getrockneter Ricinuspflanzen wurden bei 30 bis 35° extrahiert, filtriert, der Ä. abdestilliert, mit A. ausgekocht, der feste Rückstand in Ä. gel. — Die äth. Lsg. scheidet auf Zusatz von A. eine klebrige, nahezu pulverige M. ab; diese wird, in h. Ä. gel., mit A. gefällt, mit absol. A. ausgekocht, getrocknet. Schwach gelbgrünliche M., P 5,27%, CaO 6,74%. Liefert beim Kochen mit SS. keinen Zucker. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 527—28. 20/2. [11/1.] Zürich. Agrikult.-chem. Lab. des Polytechnikums.)

RONA.

B. Némec, *Zur Mikrochemie der Chromosomen*. Auf Grund seiner Unterss. über das Verhalten der *Chromatinkörperchen* ruhender Kerne mit *Chromosomen* an Cucurbita Pepo konnte Vf. nachweisen, daß die Chromosomen von dem Kernretikulum und den Chromatinkörperchen substantiell verschieden sind. Es gelang Vf., das Kernretikulum vom *Cytoplastin* mikrochemisch zu unterscheiden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 43—47. 25/2. Prag. Böhm. Univ. Pflanzenphysiol. Inst.)

BRAHM.

F. Carpentieri, *Über einige Reaktionen der Farbstoffe einiger Bastardweinreben*. Vf. hat die Farbstoffe einiger Bastarde mit denen europäischer Trauben verschiedener Färbung und mit dem Farbauszug reifer Holunderbeeren verglichen. Vf. extrahierte den Farbstoff mit Amylalkohol, fällte ihn mit gelbem Quecksilberoxyd, mit Mangandioxyd, Bleiacetat, bezw. Alaun u. fixierte ihn auf Wolle in saurem oder alkal. Bade. Der betr. Farbstoff wurde dann mit BaO, oxydiert, mit naszierendem H reduziert und noch anderen Rkk. unterworfen. Aus den Unterss. ergab sich, daß sich in den Trauben der untersuchten Bastarde z. B. von SEIBEL (Bastard von Rupertris × Lincecumii × Vinifera) u. a. sich Farbstoffe finden, die verschieden von denen europäischer Trauben sind und in mancher Hinsicht besonders den Farbstoffen von Holunderbeeren ähneln. Die Natur des Farbstoffes ist offenbar nicht ohne Einfluß auf die Beschaffenheit des Weines; wenn die roten Pigmente vorwiegen, wird der Wein immer feiner, als wenn die violetten Pigmente vorherrschen. Allerdings ist die Erkennung der Natur der Farbstoffe und der etwa zugesetzten fremden Farbstoffe durchaus nicht leicht. Insbesondere auch beim Nachweis von Teerfarbstoffen z. B. in Weinen von Bastardreben können leicht Irrtümer entstehen, die durch Heranziehung der Rkk. von ARATA und von KOENIG sich vermeiden lassen. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 637—56.)

ROTH-Cöthen.

W. W. Bialosuknia, *Über Pflanzenfermente*. Die an Samen verschiedener Papilionaceen und Gramineen ausgeführten Unters. zeigen zunächst, daß die *Pflanzensamen* sich tierischem Eiweiß gegenüber indifferent verhalten. Im besonderen ergab es sich, daß den betreffenden Samen sowohl in nicht gekeimten, als auch in gekeimten Samen irgend eine *proteolytische Wrkg.* auf Eiereiweiß fehlt; auch der Zusatz von Darmsaft, zur eventuellen Aktivierung eines Zymogens, blieb ohne Wrkg. Das Fibrin wird nur in Ggw. von 0,2%ig. KOH verdaut. In allen auskeimenden und nicht auskeimenden Samen, außer den Roggensamen, ist ein Labferment ähnliches, die Milchgerinnung bewirkendes *Enzym* vorhanden. Die Pflanzenfermente verhalten sich hingegen sehr aktiv gegen Pflanzeneiweiß, und ihre proteolytische Wrkg. auf Hafer- und Weizeneiweiß äußert sich sowohl in saurer, als auch in neutraler Lsg. Die Verdauung von Pflanzeneiweiß geht, wie es scheint, in Ggw. von 0,4%ig. Milchsäure weniger energisch vor als in wss. Lsg. Die Samen der Papilionaceen enthalten stärkere proteolytische Fermente als die Samen der Gräser. — Was den Gehalt der Pflanzensamen an *oxydierenden Fermenten* anlangt, so weisen die Veres. (Näheres vgl. Original) auf eine gewisse individuelle Spezifität der Samen hinsichtlich der Art und der Verteilung der Fermente hin. Bei der Unters. über den Gehalt an *Diastasen* wurde einmal auf die Schnelligkeit des Überganges der Stärke in die Dextrine, dann in Zucker, ferner auf die Art des erhaltenen Zuckers geachtet. Es zeigte sich zunächst ein energischer Übergang der Stärke in Dextrin, dann tritt die bereits verschwundene Stärkerk. wieder auf, um dann nach einem längeren oder kürzeren Zeitraum wieder zu verschwinden. — Nach der Einw. der Samen von *Ornithopus sativus*, *Vicia sativa*, *Trifolium repens* auf eine 1%ig. Lsg. von Kartoffelstärke bildet sich *Osazon*, das bei 195° schm., und dessen wss. Lsg. linksdrehend ist. Bei Einw. von *Trifolium hybridum* auf Stärkekleister erhaltenes *Osazon* ist amorph, schm. bei 155—190°. Unter der Einw. von Roggensamen wurde Lactose und Galaktose gebildet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 487—99. 20/2. 1909. [5/12. 1908.] St. Petersburg. Chem. Lab. des Kais. Inst. f. exp. Med.)

RONA.

A. Bach, *Zur Kenntnis der Tyrosinase*. Vorbehandeln des Tyrosins mit *Tyrosinase* unter Sauerstoffabschluß hat keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der nachträglichen Oxydation des Gemisches. Bei Luftabschluß mit Tyrosinase digerierte, dann erhitzte Tyrosinlsg. bleibt an der Luft farblos. Diese beiden Tatsachen sprechen gegen die Annahme von GONNERMANN, daß der Oxydation des Tyrosins eine Hydrolyse vorausgehe (vgl. Chodat und Staub, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 23. 265; C. 1907. II. 77). Die theoretisch denkbaren Spaltprodd. des Tyrosins reagieren mit Tyrosinase nicht in der charakteristischen Weise. Auch die Hypothese von GESSARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1327; C. 1900. II. 31), daß nur die B. des roten Körpers aus Tyrosin ein Oxydationsvorgang sei, die nachfolgende Schwarzfärbung dagegen auf Kondensation durch die Mineralsalze der Tyrosinase beruhe, ist nicht haltbar, denn weder Peroxydase und H₂O₂, noch Oxydase vermögen bei Ggw. von erhitzter Tyrosinaselsg. Tyrosin zu oxydieren. Anzeichen für das Vorhandensein eines *Koenzyms* der Tyrosinase konnten nicht beobachtet werden. Gereinigte, völlig neutrale Peroxydase wirkt in Anwesenheit und Abwesenheit von H₂O₂ auf die Tätigkeit der Tyrosinase hemmend. Enthält die Fl. gleichzeitig reduzierende Stoffe, so tritt auf Zusatz von Peroxydase und H₂O₂ eine vorübergehende Beschleunigung der Oxydation ein, dann aber kommt der hemmende Einfluß der Peroxydase wieder zum Vorschein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 594—601. 20/2. [2/2.] Genf. Privatlab.)

MEISENHEIMER.

Gabriel Bertrand und M. Rozenband, *Einwirkung der Säuren auf die Peroxydiastase*. Nach BERTRAND (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 340; C. 1907. II.

998) lassen sich die SS. hinsichtlich ihrer Wrkg. auf die Laccase in zwei Gruppen einteilen, nämlich in solche, welche in äußerst geringen Mengen die oxydierende Wrkg. des Enzyms paralysieren, und solche, welche ohne Einfluß auf das Enzym sind. Ein analoges Verhalten scheinen die Säuren auch der Tyrosinase gegenüber zu zeigen. Vf. haben nunmehr auch das *Leptomin*, auch *Peroxydase* und *Peroxydiastase* genannt, welches nach dem Verf. von BERTRAND u. MUTERMILCH (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1285; C. 1907. II. 615) aus der Weizenkleie isoliert worden war, in der gleichen Richtung untersucht und gefunden, daß dieses Enzym in einer von der Laccase und Tyrosinase völlig verschiedenen Weise reagiert. Die Peroxydiastase wird durch sämtliche SS. paralysiert, jedoch ist hierzu eine wesentlich größere Säuremenge erforderlich. In bezug auf ihre paralysierende Wrkg. bilden die SS. eine fortlaufende Reihe, die in gewissem Maße von der elektrischen Leitfähigkeit, bezw. vom Katalysierungsvermögen der SS. abhängig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 297—300. [1/2.*])

DÜSTERBEHN.

R. Huerre, *Über die Maltase des Mais*. Die verschiedenen Maissorten zeigen in bezug auf das Optimum der Wrkg. der in ihnen enthaltenen Maltase und hinsichtlich der Temperaturgrenzen, in denen diese Maltase zu wirken vermag, große Verschiedenheiten. Studiert wurde in dieser Richtung ein frühreifer weißer u. ein frühreifer gelber Mais aus dem Dép. des Landes. Das Temperaturminimum der Maltase des weißen Mais liegt unterhalb 0°, das Temperaturmaximum bei 65°, das Temperaturoptimum bei 40°. Durch zweistündiges Erhitzen auf 50° wird diese Maltase bereits zerstört. Die Maltase des gelben Mais wirkt dagegen zwischen 22 und 80° und zeigt ein Temperaturoptimum von 60°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 300—2. [1/2.*])

DÜSTERBEHN.

J. Wolf, *Über einige neue Eigenschaften der Oxydasen von Russula Delica*. Der Glycerinextrakt von *Russula Delica* oxydiert verschiedene Farbstoffe (Alizarinderivate, Cochenille, Hämatoxylin, Chinolinblau, Orange I und viele in Blumen vorhandene Farbstoffe) zu farblosen Oxydationsprodd. Die Rk. des Extraktes muß nahezu neutral gegen Phenolphthalein sein. Orange II, Fuchsin u. seine Derivate, Helianthin werden nicht oxydiert. In derselben Weise werden einige der durch den *Russula*extrakt oxydierbaren Substanzen (Hämatoxylin, Chinolin) durch Laccase verändert, andere (Alizarinderivate, Cochenille, Blumenfarbstoffe) werden viel schwieriger oder garnicht angegriffen. Im Vakuum findet keine Entfärbung statt. Die entfärbte Cochenilleleg. nimmt beim Kochen die ursprüngliche Färbung wieder an, was durch das Vorhandensein einer reduzierenden Substanz im *Russula*extrakt erklärt wird. Die erwähnten Oxydationserscheinungen sind nicht durch die Tyrosinase bedingt, denn sie bestehen auch nach dem Erwärmen auf 65°, während die Oxydation des Tyrosins dann nicht mehr stattfindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 500—2. [22/2.*])

GUGGENHEIM.

Lois E. Poyneer und **H. Leroy Duffin**, *Die Frucht von Medeola virginica und von Ampelopsis quinquefolia*. Die Frucht von *Medeola virginica* (indische Gurke) wurde an den sandigen Ufern von Oneida Lake in Sylvan Beach, New York, gesammelt. Die Analyse ergab die Ggw. von Zucker (wahrscheinlich Fructose) und von Porpoiseöl und Oxalsäure; in der Asche wurden ferner Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, SiO₂, CO₂ und P₂O₅ gefunden. — In den auf Cornell College Campus gesammelten Beeren von *Ampelopsis quinquefolia* (amerikanischer Efeu) wurden Fructose, Oxalsäure, Gerbsäure, Palmitin und Olein nachgewiesen; die Asche enthielt Fe, Al, Ca, Mg, K, Na, P₂O₅ und SO₂. (Chem. News 99. 99—100. 26/2. Cornell College.)

HENLE.

David Axenfeld, *Die Kolloidmetalle als physiologisches Reagens*. Die schützenden, bezw. fallenden Eigenschaften von Galle, Blut, Harn, Muskeln, Nerven und alkoh. u. wss. Extrakten dieser Substanzen wurden in ihrer Wrkg. auf eine kolloidale Kollargollösung (1 : 15000) miteinander verglichen. Die hierbei auftretenden Differenzen hält Vf. verwertbar bei physiologischen Unterss. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 727—30. 11/1. [6/4.] 1909.) GUGGENHEIM.

Fritz Ditthorn und Werner Schultz, *Biologische Versuche über Fällungen von Albumen ovi und Seris mit Eisen*. Durch Behandlung von aufgel. Hühner-eiweiß mit Eisenoxychlorid entstehen salzartige Verbb. von Eisen und Eiweiß, in welchen das Eisen „maskiert“ enthalten ist. Analoge Verbb. lassen sich mit menschlichem u. Pferdeserum herstellen. Die Unters. dieser „Eisenalbuminate“ mit Hilfe der Komplementbindungsmethode ergab, daß Antisera gegen Hühnereierklar, menschliches und Pferdeserum mit den hieraus dargestellten Eisenalbuminaten spezifische Bindung geben. Der Antigencharakter des Eiweißes bleibt nach der Behandlung mit Eisenoxychlorid erhalten. Immunisierung von Kaninchen mit Eisenalbuminaten ergibt spezifische Sera, die gegen das Eiweiß wie die Eisenverbb. im Komplementablenkungsvers. wirksam sind. Überempfindlichkeitsverss. mit Eierklareisenalbuminat fielen an Meerschweinchen positiv aus. In einem Fall von „Idiosynkrasie“ zeigte Liquor ferri albuminati eine urticaartige Hautrk. wie natives Eiweiß. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 95. 125—36. 16/12. 1908. Charlottenburg. Städt. Krankenh. Westend. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Otto v. Fürth und Karl Schwarz, *Bemerkungen zur Jodothyrinfrage*. Die Vff. erklären, daß es sich in ihren Verss. mit jodierten Eiweißspaltungsprodukten (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 113—56; C. 1908. II. 964) lediglich um ein Studium der physiologischen Wrkg. von mit Jod behandeltem Phenylalanin, Tyrosin, Histidin, Tryptophan handle, und daß sie über die chemische Natur der durch Jodeinwirkung entstandenen Derivate des Histidins und Phenylalanins nichts aussagen wollten (vgl. hierzu OSWALD, S. 664 u. 748). (Zentralblatt f. Physiol. 22. 725 bis 727. 6/2. [8/1].) GUGGENHEIM.

* Eli Crespolini, *Über den Zustand des im Harn nach Eingabe von Jodiden und Jodaten vorkommenden Jods*. Nach Eingabe von KJ läßt sich im Harn stets eine nicht unbedeutende Menge organischer Jodsubstitutionsprodukte nachweisen. Diese bilden sich im Organismus durch Einw. von Jod, welches durch Oxydation intermediär vorkommender HJ entsteht. Der Nachweis des organisch gebundenen Jods gelang durch Extraktion des sirupösen Harns mit Chlf. Das Jod ließ sich im veraschten Chloroformrückstand mit Stärkekleister nachweisen. Dieser Nachweis gelang auch, nachdem vorher mit AgNO₃ in salpetersaurer Lsg. sämtliche anorganische Jodide u. Bromide ausgefällt waren, oder nachdem das mit HNO₃ aus den Jodiden in Freiheit gesetzte Jod durch Erwärmen völlig vertrieben war. Vf. untersucht ferner, ob die in den Organismus eingeführten Jodate Reduktion zu Jodiden erleiden. Bei Eingabe von kleineren Quantitäten KJO₃ war stets sämtliches Jodat in Jodid übergeführt. War die verabreichte Menge größer (2—3 g), so war die Reduktion eine unvollständige. Nach intravenöser, intramuskulärer u. subcutaner Injektion von Jodatlsgg. wird das meiste Jodat unverändert ausgeschieden. Die Reduktion der Jodate zu Jodiden scheint demnach vorwiegend am Magendarmkanal zu erfolgen. Unterss. über den vorwiegenden Sitz dieses Reduktionsvorganges ließen erkennen, daß dieser namentlich durch die in schwach saurer Lsg. sich befindlichen Peptone vollzogen wird. (Boll. Chim. Farm. 47. 679—85. Oktober. [10/3.] 1908. Bologna. Lab. d. Pharm., Chemie u. Toxikologie.) GUGGENHEIM.

P. Hallez, *Über die Krystalle der Schabe*. Nach BORDAS bestehen die in den talgabsondernden Drüsen der Schabe abgelagerten Krystalle aus Oktaedern von Calciumcarbonat. Wie Vf. gefunden hat, ist diese Angabe unzutreffend. Die Krystalle bestehen aus quadratischen Calciumoxalatkrystallen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 317—18. [1/2.*])
DÜSTERBEHN.

Luigi Preti, *Über den Einfluß der Bleisalze auf die Autolyse*. Die Autolyse der Leber wird durch kleine Mengen von neutralem Bleiacetat oder von Bleinitrat begünstigt, durch große Mengen gehemmt. Kleine Mengen von neutralem Bleiacetat oder Bleinitrat fördern bei der Autolyse der Leber die B. von Monoaminosäuren und der Purinbasen, während große Mengen sie hintanhaltend. Zusatz von neutralem Bleiacetat verzögert die bei der Autolyse stattfindende Abnahme der Albumosen in der Leber. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 539—43. 20/2. [12/1.] Pavia. Inst. f. spez. Pathol. inner. Krank. der K. Univ.)
RONA.

Ernst Laqueur, *Über die Wirkung des Arsens, der Salicylsäure, der Kohlensäure und des Sauerstoffes auf die Autolyse*. Vf. läßt verschiedene Stoffe, welche im lebenden Organismus die Stickstoffausscheidung beeinflussen, auf autolisierende Organe (Leber, Muskeln) einwirken und sucht dadurch zu entscheiden, ob bei der Stickstoffausscheidung ein der postmortalen Autolyse analoger Vorgang eine Rolle spielt. Das As, welches die N-Ausscheidung in kleinen Dosen vermindert, in großen verstärkt, übt stets einen hemmenden Einfluß auf die Autolyse. Die Salicylsäure, welche die N-Ausscheidung vermehren soll, fördert die Autolyse. Autolisierende Leberproben mit O durchströmt, zeigen eine etwa um 18% geringere, Proben mit CO₂ eine über 100% stärkere B. von l. N, gegenüber Kontrollproben. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 717—19. 6/2. 1909. [24/12. 1908.] Königsberg i. Pr. Physiol. Inst.)
GUGGENHEIM.

Karl Grube, *Zur Glykogenbildung in der Leber aus Formaldehyd*. Um auszuschließen, daß die vom Vf. gefundene Glykogenbildung bei Durchleiten stark verd. Formaldehydls. durch die überlebende Schildkrötenleber (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 636; C. 1908. I. 1476) infolge einer Reizwrg. zustande kam, bat Vf. eine Reihe von Reizmitteln (Phenol, Sublimat, salpetersaures Silber, Essigsäure, Kaliumoxydhydrat, Ammoniumcarbonat) in derselben Weise wie den Formaldehyd auf die Leber einwirken lassen. Die Verss. zeigen, daß Reizung der *Leberzellen* allein eine Glykogenbildung nicht hervorrufen kann. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 126. 585—89. 18/2. Bonn. Physiolog. Lab.)
RONA.

M. Ascoli und G. Izar, *Quantitative Rückbildung zugesetzter Harnsäure in Leberextrakten nach vorausgegangener Zerstörung*. Wird ein Leberextrakt, der eine bestimmte Menge zugesetzter Harnsäure restlos zerstört hat, bei Abschluß von Luft einige Zeit im Brutschrank sich selbst überlassen, so tritt die zerstörte Harnsäure allmählich wieder auf. Die quantitativen Verhältnisse zeigen, daß die wieder aufgetretene Menge Harnsäure unmöglich auf oxydativem Wege durch Spaltung der Nucleine entstehen konnte, auch eine Mitwrg. von Fäulnisfermenten wurde ausgeschlossen. Besonders Durchleiten von CO₂ beeinflußt den Vorgang günstig. Temperatur von 120° beraubt die Leberextrakte der Eigenschaft, Harnsäure wiederzubilden. — Zusatz von Allantoin wie von Uroxansäure zu Leberextrakten führte unter den obigen Bedingungen zu keiner B. von Harnsäure. Es gelang auch nicht, die Prodd., aus denen die Harnsäure rückgebildet wird, zu isolieren. — Nierenextrakten kommt die Fähigkeit, die Harnsäure wieder aufzubauen, nicht zu. — Die Befunde zeigen, daß ein Prozeß, zu dessen Vollziehung die Ggw. von O unbedingt

erforderlich ist, auch wenn er schon abgelaufen ist, im Endeffekte rückläufig werden kann, sofern der O entzogen wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 529—38. 20/2. [12/1.] Pavia. Inst. f. spez. Pathol. innerer Krankh. d. K. Univ.) RONA.

K. B. Lehmann und Adolf Treutlein, *Über die Gesundheitsschädlichkeit des Natriumsulfits bei längerer Fütterung kleiner Dosen.* Mäßige Mengen von Sulfite, die vom Magen aus resorbiert werden, werden im Körper zu Sulfaten oxydiert, ohne daß merkliche Störungen dadurch geschehen. Von einer nennenswerten Gesundheitsschädlichkeit mittlerer Dosen von Natriumsulfite für Hunde und Katzen während 200 Tagen kann nicht gesprochen werden. Der Körper vermag diese Salze, wenn sie mit reichlichen Mengen von Eiweißkörpern zusammen eingeführt werden, zu bewältigen. Diese Erkenntnis steht nicht im Widerspruch damit, daß Sulfite als Fleischkonservierungsmittel für den menschlichen Gebrauch verboten werden müssen, schon aus dem Grunde, weil sogar verdorbenes, faules Fleisch durch Sulfite den Anschein einer frischen Beschaffenheit erhalten kann. (Arch. f. Hyg. 68. 304—18. Würzburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Hygienische Studien über Nickel.* Normale Vegetabilien und Tierorgane enthalten nur geringe Nickelmengen; unter 1 mg Ni pro kg Tier und Pflanze kann nicht als Beweis für eine Nickelaufnahme aus den verfütterten Nickelsalzen angesehen werden. Durch Kochen in Nickelgefäßen nehmen verschiedene Speisen kleine, andere merkliche Nickelgehalte an, ähnlich etwa wie Cu aus Cu- u. Messinggeschirren, Sn aus Weißblechbüchsen aufgenommen wird. Die Ni-Menge, die bei ausschließlicher Verwendung von Ni-Geschirren pro kg Mensch etwa aufgenommen werden kann (etwa 2 mg pro kg), ist nach den Tierverss. als unbedenklich zu halten. Bei der Einfuhr von 6—10 mg Ni pro kg Katze oder Hund ließen sich keine Störungen des Befindens oder Sektionsbefunde beobachten, die auf Ni bezogen werden könnten. Unaufgeklärt ist, warum 2 von den 20 Nickeltieren auffallend reichliche Nickelmengen aufspeicherten. Das Ni verhält sich also, in kleinen Mengen in nichtätzenden Verbb. mit Speisen lange Zeit in den Körper eingeführt, vollkommen harmlos, ähnlich wie Cu, Zn u. Sn, von denen wir im Haushalte viel größere Mengen aufnehmen, als wir dies meist wissen. (Arch. f. Hyg. 68. 421—65. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Walter Stritt, *Über die Giftwirkungen der als Düngemittel verwandten Cyanverbindungen und ihrer Zersetzungsprodukte.* Der Zweck der Unterss. war festzustellen, ob durch Einführung von Cyanamid, Dicyandiamid, cyanamidokohlensaurem Kalk, Stickstoffkalk u. Kalkstickstoff in den Tierkörper irgendwelche Vergiftungserscheinungen zu erzielen wären, u. ob dieselben derart wären, daß auch eine Vergiftungsgefahr bei den Menschen möglich erschiene, die beruflich mit diesen N-Verbb. zu tun haben. Durch die beschriebenen Verss. muß die Giftigkeit der genannten Verbb. als feststehend angesehen werden. Die beobachteten Vergiftungserscheinungen waren bei allen Verss. ziemlich die gleichen (Atmungsstörung, hochgradige Schwäche der Versuchstiere). — Bei subkutaner Darreichung erwies sich das Cyanamid am giftigsten; dasselbe ist der in den unters. Cyanverbb. wirksame Bestandteil. — Aus den Untersuchungsergebnissen würde ferner anzunehmen sein, daß mindestens 10 g Stickstoffkalk, bezw. Kalkstickstoff nötig seien, um einen Erwachsenen zu töten. Die leichte Verstäubbarkeit ließe zwar eine fortgesetzte Aufnahme von Calciumcyanamid in kleinen Mengen durch Einatmen u. Verschlucken möglich erscheinen, jedoch sind die bei chronischer Verfütterung gemachten Beobachtungen nicht derart, daß sie eine besondere Gefahr in dieser Richtung für Mensch und Tier annehmen lassen. Vf. faßt daher sein Urteil über die Gefährlichkeit der beiden

Düngemittel „Stickstoffkalk“ u. „Kalkstickstoff“ dahin zusammen, daß man in ihnen u. ihren Zersetzungsprod. wohl Stoffe besitzt, welche schon in verhältnismäßig geringer Dosis giftig wirken können; indessen dürfte aus verschiedenen Gründen ihre Verwendung zu landwirtschaftlichen Zwecken bei Befolgung einiger Vorsichtsmaßregeln unbedenklich sein. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 62. 169—198. 10/2. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

B. Burri und M. Düggeli, *Beiträge zur Systematik der Coli-aerogenes-Gruppe nebst Beschreibung einer neuen Methode zur Untersuchung der Gärungsgase*. Zur Unters. der Gärungsgase wird ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr von ca. 15 mm Durchmesser und 40–50 cm Länge benutzt, das mit einer am zugeschmolzenen Ende beginnenden cem-Einteilung versehen werden kann, oder bei dem man den Gasstand durch einen Farbstift markiert und dessen Vol. dann bestimmt. Das Rohr ist Kultur-(Gasentwicklungs-)Gefäß, Gasaufsauggefäß und Gasmeßvorrichtung zugleich. In dieses Rohr werden 10 cem 20%ig. Traubenzuckeragars gebracht, dieser wird mit dem zu prüfenden Organismus geimpft, u. darauf wird wieder geschmolzenes Agar von 66–80° in der Menge von 3–4 cem als Deckmaterial eingefüllt, dessen Stand nach dem Erkalten abgelesen werden muß. Beim Bebrüten der Kultur schiebt sich der nachgefüllte Deckagar nach oben, sobald B. von Gas stattfindet; ein Gasverlust ist nicht zu befürchten. Der Stand dieser Deckagarsäule wird abgelesen; aus der Differenz erfährt man die Gesamtmenge des entwickelten Gases. Will man darin CO₂ bestimmen, so bringt man W. über die Agarsäule, stülpt das Rohr in einem Wasserbehälter um und zertrümmert den Agar mittels eines gebogenen Drahtes unter W., so daß jener völlig untersinkt, und im Rohre nur W. bleibt. Man kann dann mittels Kalistücke die gebildete CO₂ absorbieren. Die Röhre wird mit einem Gummistopfen unter der Sperrfl. geschlossen, in einen genügend großen, mit 37° w. W. beinahe gefüllten Glaszylinder gebracht und darauf der Stopfen entfernt. Hier erfolgt die Ablesung des Vol. des nicht absorbierten Gases.

Die Menge u. Zus. der Gärungsgase bildet für bestimmte Arten, bezw. Typen der Coli-aerogenes-Gruppe ein charakteristisches Merkmal. Ein wertvolles Kriterium für die Feststellung der Verwandtschaftsverhältnisse muß auch im Verhalten der untersuchten 65 Stämme gegen die verschiedenen Zuckerarten erblickt werden. Zur Prüfung dieses Verhaltens sind feste Nährböden in Form von Schüttelkulturen zu verwenden. Bei einer Reihe von Colistämmen, die sämtlich aus gärendem Gras gewonnen waren, wurde die Abspaltung einer Saccharose nicht vergärenden Rasse beobachtet; der bei dieser Rassenspaltung in Frage kommende Vorgang charakterisiert sich als Mutation. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 49. 145—74. 16/2. 1909. [Nov. 1908.] Milchwirtsch. u. bakter. Anst. Bern und Lab. landw.-bakter. Lab. d. Polytechn. Zürich.)

PROSKAUER.

W. C. de Graaff, *Untersuchungen über die Indolbildung des Bacterium coli commune*. Hierzu bediente sich Vf. des Verf. von C. A. HERTER u. LOUISE FOSTER (Journ. of Biol. Chem. 1. 257; C. 1906. I. 875): Fällung des Indols mit β -naphthochinonmonosulfosaurem Kalium. Ein und dasselbe Colibakterium fortwährend auf dieselbe Weise gezüchtet (auf Glycerinagar aufbewahrt und in Peptonwasser übergeimpft) bildet stets das gleiche Quantum Indol; nach 3 Wochen hat die Indolmenge ihr Maximum erreicht. Die verschiedenen Stämme von Coli bilden im allgemeinen ungleiche Mengen von Indol; die B. von Indol ist unabhängig von der Virulenz. Starke Alkaleszenz des Nährbodens und anaerobe Züchtung setzen

das Wachstum des *Bact. coli* stark herab und verringern damit die gebildete Indolmenge. Bei Ggw. von Glucose hört die Indolbildung ganz auf; das *Bact. coli* ist nicht imstande, in Bouillon ohne Anwesenheit von Pepton Indol zu erzeugen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 49. 175—78. 16/2. 1909. [Okt. 1909.] Leiden, Lab. der Med. Klinik.)
PROSKAUER.

Severin Krzemieniewski, *Untersuchungen über Azotobacter chroococcum Beij.* Nach einer kurzen Übersicht über ältere Arbeiten wird die Isolierung des *Azotobacter chroococcum Beijerinck* aus Erde und die Morphologie dieses Organismus genau beschrieben. — Die darauffolgenden Angaben über den Unterschied zwischen Roh- und Reinkulturen und die Wrkg. von Humussubstanzen auf die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs durch die Bakterien sind bereits früher (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 746; C. 1908. I. 1198) referiert. — Aus verschiedenen Erden hergestellter Humus gibt nicht die gleichen Resultate; künstlich aus Zucker mit SS. dargestellter Humus vermag den natürlichen nicht zu ersetzen. — Die Verss. von BEIJERINCK und VAN DELDEN (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 9. 3; C. 1902. II. 464) stehen, wie ausführlich dargetan wird, mit den Ergebnissen des Vfs. vollkommen im Einklange. — Die höchsten Stickstoffgewinne werden erzielt, wenn auf 2,5 g Glucose in 200 ccm Lsg. 0,25—0,5 g Humussubstanzen enthalten sind. Humus allein kann nicht als Stickstoff- oder Kohlenstoffquelle dienen. Als letztere erweist sich am günstigsten Glucose, weniger gut Rohrzucker und noch schlechter Mannit. Lösliche Humusstoffe (Na-Salz) wirken besser als unlösliche (Ca-Salz). Durch Kochen des natürlichen Humus mit Salzsäure wird sein günstiger Einfluß auf die Stickstoffbindung stark vermindert; während des Kochens mit Salzsäure geht ein bedeutender Teil der Stickstoffverb. des Humus in die Lsg. über. Die Humusstoffe können nicht durch andere Stickstoffverb. (Salpeter, Ammoniak, Aminosäuren und Amide) ersetzt werden. Auf 1 g Glucoseverbrauch vermag der *Azotobacter* bis 17 mg Stickstoff zu binden; um 1 g seiner Trockensubstanz aufzubauen, verbraucht er 6 g Glucose. Das Temperaturoptimum liegt bei 28°; bei 9° hört seine Entw. auf, bei 33° wird sie stark herabgesetzt. Die Organismen verändern, wenn sie 1 Jahr lang auf künstlichen Nährböden gezüchtet werden, ihre stickstoffbindenden Eigenschaften nicht. Die mehr oder minder große Fähigkeit, Stickstoff zu binden, scheint von der Herkunft der Organismen abhängig zu sein, was für das Vorhandensein verschiedener physiologischer Rassen spricht. Andere Bakterien üben auf die Stickstoffbindungsfähigkeit des *Azotobacter* keine Wrkg. aus. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 929—1051. November. [6/7.*] 1908.)

MEISENHEIMER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Gärtner, *Über Bücherdesinfektion im Großen.* Die Desinfektion von Büchern bot bis jetzt große Schwierigkeiten. Vf. hat volle Erfolge erreicht, als bei einem negativen Druck von 730 mm Dämpfe von W. u. A. zu ungefähr gleichen Teilen, aber im Überschuß, 1 Stde. lang bei 50—55° einwirkten. Vf. beschreibt die Einzelheiten des Verf. und den dazu erforderlichen App, der von der Apparatenbauanstalt Weimar Akt.-Ges., vormals Gebr. SCHMIDT gebaut wird. Mittels des App. gelingt es, 1000 Bücher in 2 1/2 Stdn. von 10 auf 50—60° zu erwärmen. Bei 10-stündiger Arbeitszeit können bequem 4 Chargen erfolgen, da die Anwärmung und Desinfektion während der Pausen weitergeht. Der Alkoholwasserdampf und die Wärme dringen überall hin, genügende Evakuation vorausgesetzt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 62. 33—48. 28/12. 1908. Jena. Hyg. Inst.)
PROSKAUER.

F. Groner und M. Pauke, *Vergleichende Untersuchungen über den Wert der Formaldehyddesinfektion nach den verschiedenen bekannten Verfahren*. Vff. verglichen die einzelnen Formaldehydverff. in denselben Räumen, an denselben Gegenständen u. dem gleichen zu desinfizierenden Material, bei annähernd gleicher Lufttemp. usw. Es handelt sich hier um das Apparatenverf. (mit dem App. „Berolina“), dem Autan-, Permanganat- u. Autoformverf. Nach diesen Verss. steht das Apparatenverf. und das KMnO_4 -Verf. in der Modifikation von DÖRR u. RAUBITSCHKE an der Spitze, ihnen nahe das Autoformverf., und schließlich kommt erst das Autanverf. Vff. geben die Erklärung dafür auf Grund ihrer Beobachtungen; das Apparatenverf. zeichnet sich durch eine sehr nachhaltige Dampfentw., das KMnO_4 -Verf. durch eine sehr intensive Dampfentw. vor den anderen beiden Verff. aus. Hierzu tritt noch das Moment der Zunahme der Wärme und der Feuchtigkeit der Luft. Bei dem Berolinaapp. und dem KMnO_4 -Verf. blieb das Maximum der Luftfeuchtigkeit länger bestehen, als bei den beiden anderen Methoden.

Das beim Autoformverf. verwendete Festoform (Formaldehydseife) scheint kein gleichmäßiges Prod. zu sein. Die harten Proben entwickelten schon beim Öffnen sehr viel Formaldehyd. Die oberen Schichten enthielten mehr Formaldehyd als die unteren. Die Autoformmasse schäumt sehr bei ihrer Anwendung. (Desinfektion 2. 1—27. Januar. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

William R. Smith, *Die giftigen gasförmigen Emanationen von Ferrosilicium*. 200 g feuchten, feingepulverten Ferrosiliciums wurden in ein Glasrohr gebracht, Luft durch dasselbe geblasen und die entwickelten Gase durch KOH , AgNO_3 , ammoniakal. CuCl und HNO_3 hindurchgeleitet. Der AgNO_3 -Nd. wurde mit Hilfe des App. von MARSH-BERZELIUS auf As u. auf P untersucht. Es zeigte sich, daß die giftige Wrkg. des feuchten Ferrosiliciums in der Hauptsache auf der Entw. von PH_3 beruht; daneben wird auch AsH_3 gebildet, doch nur in geringer Menge. C_2H_2 oder SiH_4 treten bei der Zers. von feuchtem Ferrosilicium nicht auf. (Chem. News 99. 102—4. 26/2.) HENLE.

Grimmer, *Milch- und Molkereiwesen*. Bericht über die Arbeiten auf diesem Gebiete im zweiten Halbjahr 1908 (vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 337; C. 1908. II. 816). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 49—67. Februar.) RÜHLE.

Richard Trommsdorff, *Zur Frage der reduzierenden Eigenschaften der Milch und der Schardingerschen Reaktion*. (Hygien. Rdsch. 14. 1137; Arch. f. Hyg. 58. 313; Münch. med. Wchschr. 54. 821; Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 52. 161; 58. 1; Arbb. a. d. Kgl. Inst. f. experim. Therap. zu Frankfurt a/M. 1908. 75; C. 1905. I. 278; 1906. I. 772; II. 1655; 1907. II. 85; 1908. I. 151; II. 285.) Die Mehrzahl der Autoren nimmt bei den Reduktasen (Entfärbung von Methylenblau, Indigo, Lackmus, Neutralrot, B. von H_2S aus Schwefel) wesentlich bakterielle Wrkg. an und betrachtet umgekehrt das bei der SCHARDINGERSCHEN Rk. wirkende Ferment als in der Milch präformiert. Es herrscht also in den Anschauungen über die Ursache der SCHARDINGERSCHEN Rk. keine Einigkeit, ebenso sind diejenigen über die Wrkg. des Formalins dabei nicht geklärt. Vff. ist es gelungen, mit Hilfe steriler Melkröhrchen keimfreie Milch von gesunden Kühen zu gewinnen; er konnte in dieser Milch Reduktasen nicht nachweisen, wohl aber erfolgt prompt die Entfärbung des SCHARDINGERSCHEN Reagens auch bei dieser absolut keimfreien Milch bei der optimalen Temp. von 70° . Nur in einem einzigen Falle lieferte keimfrei ermolkene frische Milch diese Rk. nicht. Das Ferment, welches die SCHARDINGERSCHEN Rk. auslöst, ist sehr empfindlich, da es durch relativ geringen Formalinzusatz geschädigt, durch größere Mengen eines solchen aber völlig vernichtet wird. Außerdem geht

ans den Verss. hervor, daß, auch wenn der Milch zuerst Methylenblau u. nach Ablauf der Reaktionszeit Formalin zugesetzt wird, eine wesentliche Verlangsamung der Entfärbung eintritt. Vielleicht ist diese Erscheinung so zu deuten, daß die SCHARDINGERSche Rk. ein Einwirkungsprod. von Formalin und Methylenblau benötigt, daß es in der Milch aber 1. einige Zeit dauert, ehe beide Verbb. aufeinander eingewirkt haben, u. 2. während dieser Zeit das SCHARDINGERSche Ferment durch das Formalin bereits geschädigt ist. Ersetzt man im Formaldehyd-Methylenblau den Farbstoff durch Neutralrot, so tritt nur eine geringe Ablassung des Farbstoffs ein; indigochwefelsaures Natrium (0,1 g in 100 ccm 5%ig. wss. Formalinlsg.) wird entfärbt, wie das Mothylenblauagens.

Zusammenfassend ist also festgestellt, daß keimfrei ermolkene frische Milch keine Reduktasen enthält; sie gibt aber prompt die sog. SCHARDINGERSche Rk.; das Wesen des „SCHARDINGERSchen Ferments“ ist noch nicht geklärt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 49. 291—301. 16/2. München. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

G. de Plato, *Die alten Weine in den Abruzzen*. Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. gefundenen Zahlen:

	Wein aus dem Jahre 1833	Wein aus dem Jahre 1852	Wein aus dem Jahre 1878
D.	1,021	1,0167	1,0580
A. { g	17,49	13,08	13,98
{ ccm	21,46	16,14	17,24
Gesamtsäuren ‰	14,04	11,97	15,04
Flüchtige SS. ‰	2,28	2,49	2,62
Nichtflüchtige SS. ‰	11,76	9,48	12,42
Zucker ‰	68,72	55,54	142,16
Gesamtextrakt ‰	119,54	95,22	216,95
Weinstein ‰	1,01	0,93	1,11
Glycerin ‰	13,04	12,65	13,72
%-Verhältnis zwischen Glycerin und A. in Gew.	7,45	9,6	9,8
Asche ‰	3,19	2,49	3,24

An flüchtigen Verbb. enthielten die drei Weine: a) von 1833, b) von 1852 und c) von 1878 in mg pro l insgesamt a) 1111, b) 900 u. c) 913; an Aldehyden a) 73, b) 77 und c) 80; an Estern a) 809, b) 639 u. c) 669; an höheren Alkoholen a) 224, b) 180 und c) 160 und an Furfurol a) 5, b) 4 und c) 4. Diese alten Abruzzenweine sind danach den feinsten italienischen und ausländischen Weinen an Bouquet und Geschmack an die Seite zu stellen, wie Vf. noch durch vergleichende Analysen von Xeres, Madeira, Marsala und Porto dartut. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 673—80. [Juli] 1908. Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.)

ROTH-Cöthen.

F. Maggiacomo und G. Corso, *Die römischen Weine (Weinernte 1907)*. Bei der Unters. von zehn echten, unverfälschten Weinen aus der Provinz Rom fanden Vf. folgende Grenzzahlen im l: Gesamt-N 0,18—0,3 g, Gesamt-P₂O₅ 0,262—0,438 g, Al₂O₃ 0,0036—0,0182, Fe₂O₃ 0,011—0,0311 g, Mn 0,0098—0,0559 g als Mn₂O₄ ber., CaO 0,07—0,17 g und MgO 0,12—0,18 g, sowie K₂O 0,5696—0,8216 g. Im übrigen zeigten die Weine folgende Konstanten: A. 9,9—14,2 Vol.-%, Extrakt 21,698—48,2 g im l, Säure, berechnet als Weinsäure, a) Gesamtsäure 5,17—7,72, b) flüchtige 0,82 bis 1,22‰, reduzierende Zucker 0,084—21,44‰, Glycerin 6,724—9,57‰, Tannin

und Farbatoffe 1,057—2,542, Kaliumbitartrat 1,41—3,38‰ und Asche 1,8—2,592 g pro l. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 717—29.) ROTH-Cöthen.

Forster, *Über die Borsäure als Konservierungsmittel, mit Berücksichtigung ihrer Anwendung zur Konservierung von Krabben.* Vf. bespricht in seinem Gutachten das Einsalzen und die Wrkg. der antiseptischen Konservierungsmittel; die letzteren sind Zellgifte und werden schon in kleinen Mengen dadurch wirksam, daß sie in die Bakterienzellen eindringen. Zu diesen Mitteln gehört die Borsäure. Sie wird in den Mengen, die beim Genuße von Borsäurekonserven im Laufe eines Tages aufgenommen werden, nach ihrer Resorption in das Körperinnere von vielen Menschen ohne Nachteil ertragen, führt aber bei anderen zu allgemeinen Störungen, die entweder vorübergehend unangenehm sind oder, wenn sie länger dauern, die Gesundheit benachteiligen. Die Aufnahme von Borsäure mit den Speisen verursacht bei den meisten Menschen, an denen Beobachtungen gemacht wurden, — bei kränklichen vermutlich immer — Veränderungen in der Funktion der Verdauungsorgane, die bei fortgesetzter Einw. bleibende Schädigungen der Verdauungsfähigkeit und Ernährung nach sich ziehen müssen. Da die Borsäure ein schwaches Antisepticum ist, so wird sie zur Erzielung einer konservierenden Wrkg. gewöhnlich in verhältnismäßig großen Mengen den zu behandelnden Nahrungsmitteln zugesetzt. Werden dagegen geringe Mengen davon angewendet, so tritt, wenn nicht gleichzeitig andere wirksame Konservierungsverff. gebraucht werden, durch Bakterienwachstum eine Zers. der behandelten Subst. ein, die schwer erkannt wird, aber bemerkenswert deshalb ist, weil dabei Bakteriengifte gebildet werden können.

Die Anwendung von Borsäure zur Konservierung von Nahrungsmitteln ermöglicht die Verwendung verdorbener Prodd.; sie befördert damit Nachlässigkeit und Sorglosigkeit bei der Behandlung, hemmt das Streben nach hygienisch richtiger Bearbeitung und erleichtert betrügerische, die Gesundheit gefährdende Handlungen bei der Erzeugung und dem Verkaufe der Konserven.

Was die Frage anlangt, ob die Verwendung der Borsäure zur Konservierung von Krabben die Gesundheit der Konsumenten benachteilige, so ist zu berücksichtigen, daß durch alleinigen Zusatz von Borsäure oder Borpräparaten eine wirkliche Konservierung von Krabben, so daß sie genießbar sind, nicht erreicht wird. Die Behandlung mit Borsäure stellt eine vorbereitende und unterstützende Maßregel für ein vorangehendes oder folgendes Verf. dar, bei welchem die Abtötung der Mikroorganismen durch Erhitzen geschieht, und bei dem außerdem teilweise den Krabben l. Stoffe entzogen werden, deren Ggw. eine Bakterienentw. leicht zustande kommen läßt. Für die Herst. von Krabbenkonserven in Form der Gallerten in Gläsern und Büchsen ist das Borsäureverf. nicht nötig. Die schwache antiseptische Wrkg. der Borsäure verleitet leicht dazu, bei gewerbsmäßiger Herat. von Krabbenkonserven viel Borsäure zuzusetzen; eine gleichmäßige Mischung des Mittels mit den Krabben ist schwierig; infolgedessen kommen in die einzelnen Portionen, in die eine behandelte M. verteilt wird, häufig ungleiche Mengen Borsäure. Die Art der Lieferung von Krabben für die industrielle Konservierung ermöglicht den wiederholten Zusatz von Borsäure, ohne daß die beim Konservieren beschäftigten oder die Herst. leitenden Personen davon Kenntnis haben. Es ist daher begreiflich, daß in den Krabbenkonserven des Handels in der Regel 2—3‰, nicht selten 4 und mitunter 5‰ Borsäure gefunden werden. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß der Genuß von borsäurehaltigen Krabbenkonserven geeignet ist, die Gesundheit der Konsumenten zu schädigen. (Hygien. Rdsch. 19. 169—86. 15/2. Straßburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

v. Vietinghoff-Scheel, *Benzoessäure als Konservierungsmittel.* Nach verschiedenen in den Vereinigten Staaten seitens einer Kommission ausgeführten

Unters. ist Natriumbenzoat in kleinen Dosen (unter 0,5 g für 1 Tag) mit Nahrungsmitteln vermischt nicht schädlich; auch große Dosen davon (bis zu 4 g für 1 Tag) wirken nicht als Gift und haben ebenso wie kleine Dosen keinen Einfluß auf den Nährwert und die Ausnutzung von Nahrungsmitteln. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt auch LEHMANN (Chem.-Ztg. 32. 949; C. 1908. II. 1380). In der Benzoesäure, und vielleicht auch in der Ameisensäure, scheint man den Körper gefunden zu haben, der bei starker Giftwrkg. auf Bakterien, Schimmel- und Hefepilze für höhere Tiere indifferent ist. (Chem.-Ztg. 33. 181. 18/2.) RÜHLE.

M. Ficker, *Über die Bedeutung indifferenten Stoffe bei der Salicylkonservierung.* Zweck der Unters. war die Feststellung, ob eine Beeinflussung der desinfektorischen oder entwicklungshemmenden Wrkg. des Natriumsalicylats durch Zugabe von Rohrzucker, Glycerin oder NaCl stattfindet. Das Natriumsalicylat kann zwar eine Entwicklungshemmung, mitunter sogar auch eine Tötung von Mikroorganismen herbeiführen, jedoch steht diese Wrkg. in starker Abhängigkeit von der gleichzeitigen Ggw. von Stoffen, die an u. für sich indifferent sein u. die entwicklungshemmende Kraft des Salicylats aufheben oder verstärken können. Schon relativ niedrige Zuckerprozentätze vermögen die konservierende Fähigkeit des Salicylats zu steigern. „Salicylzusatz spart Zucker“. Noch mehr als Zucker vermehrt NaCl-Zusatz diese Wrkg. des Natriumsalicylats, Glycerin tut dies weniger; erst bei höheren Glycerinzusätzen wirkt Salicylat deletär. (Arch. f. Hyg. 69. 54—70. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

T. B. Hodgson, *Untersuchung von Gewürznelken.* Die Unters. von 12 unzweifelhaft reinen Proben ergab:

	kleinster	größter	im Mittel
	Wert %		%
Wasser	7,02	8,26	7,95
Asche	4,20	6,94	5,45
Alkoholischer Extrakt . .	11,55	14,90	12,79
Rohfaser	9,50	10,55	10,00
N-Substanz (N \times 6,33) . .	5,76	6,01	5,86
Ätherextrakt	24,06	26,92	25,11
Gerbstoff	17,13	20,54	18,19

Die Best. des Ätherextraktes empfiehlt sich für alle Fälle; unerlässlich ist die Best. der Asche, der N-Substanz und des Gerbstoffgehaltes. (Amer. Journ. Pharm. 81. 6—9. Januar. Birmingham. Univ.) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

Aufrecht, *Untersuchungen neuer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel zur Krankenpflege.* Vaginal Antiseptic, ein zu Spülzwecken in der Frauenheilkunde bestimmtes Mittel der „The Abbott Alkaloidal Co Chicago“ bildet ein rosafarbenes, phenolartig riechendes, in Ä. u. absol. A. teilweise, in w. W. nahezu völlig l. Pulver und dürfte ein Gemisch aus 2% Zinksulfat, 60% Borsäure, 5% Salicylsäure und 33% Kalialaun sein, welches durch eine Spur Fuchsin gefärbt ist. — Irrigal (vgl. ZERNIK, S. 935) dürfte im wesentlichen aus 9% Stärke, 0,5% Magnesia, 86% essigsaurem Na u. 4,5% aus dem Holzessig stammenden empyreumatischen, organischen Stoffen bestehen. Irrigal steht der Carbolsäure an antiseptischer Wrkg. nur wenig nach. (Pharmaz. Ztg. 54. 119. 10/2. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Anfrecht, Über Dericinöl. (Vgl. G. FENDLER, Apoth.-Ztg. 20. 627; C. 1905. II. 785.) Das aus dem technischen Dericinöl (DRP. Nr. 104 499; C. 99. II. 856) durch Entsäuern hergestellte Rein-Dericinöl ist ein klares, gelbliches, dickflüssiges Öl von schwach stearinähnlichem Geruch, welches bei dem E. des gewöhnlichen Ricinusöles noch fl. bleibt. Das Öl bildet beim Schütteln mit Wasser eine nicht haltbare, weiße Emulsion; es ist l. in Ä., Chlf., PAe. u. Bzl., in allen Verhältnissen klar mischbar mit Bzn., Petroleum und anderen Petrol-KW-stoffen, unl. in absol. und 90%ig. A. Polarisation bei 20° — 51°, D_{20}^{175} 0,9520, n_D^{25} = 1,4785, SZ. 0,70, VZ. 184, Jodzahl 92,5, AZ. 81,2, REICHERT-MEISSL-Zahl 0,2. Eine Salbe aus 80 Tln. Dericinöl und 20 Tln. Ceresin oder Paraffin kann mehr als 50% W. aufnehmen, ohne ihre salbenartige Konsistenz einzubüßen. (Pharmaz.-Ztg. 54. 118. 10/2. Berlin.)
DÜSTERBEHN.

O. Schweißinger, Ein neuer Phosphorlebertran. Vf. wendet sich dagegen, daß der von ihm (Pharmaz. Ztg. 53. 655) zuerst empfohlene Limonenzusatz zu Phosphorlebertran (Oleum Jecor. Asell. phosphorat. desoxygenatum) von KORTE (vgl. Pharmaz. Ztg. 53. 655; C. 1908. II. 1059) dazu benutzt worden ist, ein eigenes Präparat (Oleum Jecor. aselli phosphoratum anticatalysatum) herzustellen und für dieses einen besonderen Namen, *Phosphrachit*, einzuführen. (Dtsch. med. Wochenschr. 1909. 109; Pharm. Zentralhalle 50. 75—76. 28/1. Dresden.)
HEIDUSCHKA.

E. Mameli und G. Cluffo, Über das Asiphyl. (Giorn. Farm. Chim. 58. 12—13. — C. 1908. II. 1891.)
BLOCH.

P. Bohrisch, Über Phosphoröl. Der Zweck dieser Arbeit ist, 1. die mannigfachen Methoden, welche zur *Best. des Phosphors in Ölen* empfohlen worden sind, einer Prüfung zu unterziehen, 2. die Haltbarkeit der unter den verschiedensten Bedingungen hergestellten Phosphoröle zu studieren. — Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit sind folgende: 1. In älteren, konz., nicht mit einem konservierenden Zusatz versehenen Phosphorölen finden sich öllösliche Oxydationsprodd. des P fertig gebildet vor, u. zwar wahrscheinlich als H_3PO_5 . 2. Die Silberacetonmethode nach LOUISE mit den Verbesserungen von FRÄNKEL, STICH und vom Vf., sowie das Kupferphosphürverf. nach STRAUB mit den Verbesserungen von KATZ und KORTE müssen in Ermangelung besserer Verf. als die brauchbarsten Methoden gelten. Besonders eignen sie sich für Öle mit konservierenden Zusätzen, sowie für verd. Öle (1:500, bzw. 1:1000). 3. Die Methode nach ENELL (Pharmaz. Ztg. 50. 601; C. 1905. II. 570) kann für ältere, konz. Phosphoröle ohne konservierenden Zusatz nicht angenommen werden. 4. Zur Best. von P in Fl., die sich indifferent gegen chemische Einw. zeigen, wie z. B. das Paraffinöl, ist die ENELLsche Methode sehr geeignet und übertrifft alle anderen Verf. an Genauigkeit.

Die Modifikation der LOUISEschen Methode des Vfs. ist folgende: Die Lsg. von ca. 3 g Phosphoröl (genau gewogen) in 20 ccm Aceton wird in frisch bereitete Aceton Silberlsg. (12 Tropfen 50%ig., wss. $AgNO_3$ -Lsg. auf 100 ccm Aceton) eingegossen und sofort die Mischung 5 Min. geschüttelt. Nach 12-stdg. Stehen wird der Nd. durch ein quantitatives Filter abfiltriert und schnell mit wenig Ä.-Aceton und absol. A. ausgewaschen. Nachdem der A. größtenteils verdunstet ist, wird das Filter mit dem Phosphorsilber mit 20 ccm offizineller HNO_3 übergossen und nach einigen Min. 20—30 Tropfen rauchende HNO_3 hinzugegeben und längere Zeit verschlossen stehen gelassen. Dann erwärmt man ihn auf dem Wasserbade so lange, bis die Mischung farblos ist, verd. mit W., filtriert und wäscht mit h. W. nach. Das Filtrat wird auf 70° erwärmt, mit ca. 20 Tropfen konz. HCl versetzt, das $AgCl$ abfiltriert und die saure Fl. auf dem Wasserbade bis auf ca. 5 ccm eingedampft u.

dann in der üblichen Weise mit Magnesiamixtur etc. behandelt. (Pharm. Zentralhalle 50. 19—26. 14/1. 41—48. 21/1. 69—75. Dresden.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturrechemie.

A. Stutzer, *Agrikulturrechemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. 33. 217—18. 27/2.; 230—31. 2/3.) BLOCH.

Vermorel und Dantony, *Über die Verwendung von Ferroarseniat gegen die Insektenparasiten der Pflanzen*. Die l. Arsenite und Arseniate des Na, K u. NH_4 wirken in Verdünnungen von 1:2000 auch auf die grünen Teile der Pflanzen schädlich. SCHEELES und Schweinfurter Grün schädigen in Verb. mit Kalk zwar die Pflanzen nicht, doch fehlt ihnen das notwendige Adhäsionsvermögen. Das durch doppelte Umsetzung erzeugte Bleiarseniat besitzt auch diese Eigenschaft, ist aber wegen der weißen Farbe der Brühe wenig geeignet. Allen Anforderungen entspricht dagegen das Ferroarseniat, welches man in der Weise bereitet, daß man eine Lsg. von 400 g kryst. Ferrosulfat in 10 l W. langsam in eine Lsg. von 400 g kryst. Natriumarseniat in 10 l W. eingießt, bis Ferro- oder Ferricyankaliumpapier gebläut wird, und sodann auf 100 l auffüllt. Die Brühe besitzt ein schmutzig grünes Aussehen und enthält etwa 200 g Ferroarseniat pro hl. Dieselbe tötet die Insekten bereits bei einer Konzentration von 100 g Ferroarseniat pro hl, ohne den Pflanzen zu schaden; die beste Konzentration ist 150—200 g Arseniat pro hl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 302—4. [1/2.*]) DÜSTERBEHN.

Sante de Grazia, *Beobachtungen und Untersuchungen über die Temperatur des Erdbodens*. III. (Vgl. S. 459.) Über die Ursachen der Erhöhung der Temperatur des Erdbodens durch einige organische Dünger. Die Verss. wurden mit a) lufttrocknem Torf, b) Glasröhren, c) Stroh, d) klein geschnittenem Stroh, e) einem Gemisch von Kartoffeln, Glucose, Strohaufguß und Kaliumphosphat und f) einer Mischung von b), c) und e) ausgeführt, d. h. diese Substanzen wurden gleichmäßig einer Bodenschicht 25 cm tief einverleibt. Die Ursachen zur Erhöhung der Bodentemp. liegen einmal in der größeren Durchlüftung, dann aber vor allem in der, durch letztere verstärkt, sich entwickelnden Fermentationstätigkeit. Das Einverleiben des wenig vergärbaren Torfes ergab in allen Fällen weit niedrigere Temp. als z. B. Stroh. Von Einfluß sind auf die Bodentemp. noch Atmosphärien, ferner die Jahreszeit, das Klima u. a. m., worüber noch Unterss. folgen sollen. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 739—56. Rom. [Juni] 1908. Landw. Vers.-Station.) ROTH-Cöthen.

Renato Perotti, *Über die Stickstoffernährung der Pflanze mittels Amidsubstanzen*. Auf Grund neuer und früherer Verss. (vergl. C. 1907. I. 1151) folgert Vf., daß das Dicyanamid direkt in der Stickstoffernährung der grünen Pflanze ausgenutzt wird, und zwar in denselben Verhältnissen, wie sie für die anderen Amidverb. beobachtet wurden, ja sogar mit einem gewissen Vorteil, weil die toxische Wrkg. des Dicyanamids ganz gering ist. Von günstigem Einfluß auf das Düngungsvermögen des Dicyanamids ist a) seine direkte Assimilation durch Bakterien u. andere Mikroorganismen des Bodens, sowie in geringerem Maße auch durch die angebauten Pflanzen, und b) der direkte oder indirekte Dynamismus aller Elemente der Fruchtbarkeit, der in Zusammenhang mit der guten Stickstoffernährung der Mikroflora steht, wodurch im Boden andere Stickstoffformen entstehen, vielleicht nur in geringer Menge, die an sich schon wirken und außerdem die höhere Pflanze in ihrer Zellentätigkeit bei der Umwandlung des Dicyanamids fördern. Nach seinem biochemischen

Verhalten kommt dem *Dicyanamid* nach Vf. die Formel $\text{NH} : \text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix} : \text{C} : \text{NH}$ oder $\text{NH}_2\text{C} : \text{N} : \text{C} : \text{N} : \text{NH}_2$, zu. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 593—608. [Juni] 1908. Rom. Vers.-Stat. für Pflanzenpathologie.) ROTH-Cöthen.

A. Parrozzani, *Einfluß zunehmender Mengen von Phosphatdüngern auf den Gehalt an organischen Phosphor- und Stickstoffverbindungen und auf das Verhältnis zwischen Phosphor und Stickstoff bei Maissamen*. Aus seinen Vers. folgert Vf., daß beim Darreichen zunehmender Mengen Phosphor unter Form von Mineralphosphat im Maissamen dementsprechend der %-Gehalt an Gesamtphosphor steigt. Während der Lecithinphosphor und der Gehalt an der POSTERNAKschen S. mit der Erhöhung der Phosphatdüngung zunimmt, bleibt der Nucleinphosphor dabei konstant. Auf den Gehalt an dem Gesamtstickstoff ist die Phosphordüngung und ihre Erhöhung ohne merkbaren Einfluß. Der Proteinstickstoff erfuhr eine geringe Erhöhung, demgemäß der Nichtproteinstickstoff eine entsprechende Verminderung. Von dem Proteinstickstoff wies der des Zeins eine sehr merkbare Steigerung, der der anderen Proteinstoffe eine Abnahme auf. Nimmt man mit POSTERNAK einen Zusammenhang zwischen der Anhydrooxymethylendiphosphorsäure und der Kohlenstoffassimilation an, so zeigen die vorliegenden Unterss., daß die Phosphatdüngungen von bemerkenswertem Einfluß auf die Aktivität der Chlorophyllassimilation sind. Der Phosphor der POSTERNAKschen S., die sich in den Reservematerialien findet, wird durch Phosphatdüngung, wie oben erwähnt, stärker vermehrt als die im Embryo und in den Cotyledonen vorhandenen Nucleine und Lecithine. Unter den angegebenen Bedingungen, den hohen Mengen von Phosphor und den geringen an Stickstoff, hat der Phosphor den sonst zu beobachtenden Einfluß auf die Synthese der Stickstoffsubstanzen nicht ausüben können u. sich in den Samen angehäuft. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 729—38. Rom. K. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Antonio Succi, *Beitrag zur Kenntnis des Getreidewachstums*. Nach einer Schilderung der verschiedenen Phasen des Wachstums der Gramineen, teilt Vf. einige Vers. mit über den Einfluß der Tiefe der Lagerung im Boden auf den Keimungsvorgang. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 769—817.) BRAHM.

Alessandro Lolli, *Sogenannter englischer Weizen oder Poulards und ihr Verhalten bei der Brotbereitung*. Vf. tritt für den Anbau des englischen Weizens in Italien ein, wenn auch sein Korn größere Schwierigkeiten bei der Verarbeitung zu Brot bietet, a) einmal durch die mühsamere Zerreibung, b) durch die graurötliche Färbung des damit hergestellten Brotes und c) durch die ungeeigneteren Zus. des Glutins, das überaus reich an Gliadin, verhältnismäßig arm an Glutenin ist. Die beiden hauptsächlich in Betracht kommenden Mißstände a) und b) lassen sich durch geeignete Mahlapp. und durch das Bleichen des Mehls nach bekannteren Methoden beheben. Jedoch bedürfen die Unterss. des Vfs., die sich auf bisher nur 6 Arten von Poulards erstreckten, der Bestätigung. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 609—36.) ROTH-Cöthen.

A. Lolli, *Beobachtungen über eine verzweigte Varietät von Mais*. Vf. beschreibt einige Anbauversuche mit einem verzweigten Mais, dessen Kultur aber noch nicht anempfohlen werden kann, da die Varietät noch nicht konstant ist, sondern häufig noch zurückschlägt. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 761—67. R. Stazione agraria. Modena. November 1908.) BRAHM.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Fersmann, *Über die Palygorskitgruppe*. Alle Palygorskite, die als eine selbständige Gruppe von Mineralien aufzufassen sind, können als Mischungen von zwei Silicaten betrachtet werden: $H_3Mg_3Si_3O_{12}$ (A) und $H_3Al_3Si_4O_{12}$ (B). Vf. unterscheidet folgende vier Reihen: $1A + 2B$, $1A + 1B$, $2A + 1B$, $3A + 1B$, sämtliche mit verworren-faseriger Struktur. Für die beiden ersten Reihen schlägt Vf. den Namen α - und β -Palygorskit vor, für die letzteren α - u. β -Pilolith. — Das selbständige Silicat A, Vf. nennt es Parasepiolith, entspricht dem gewöhnlichen Sepiolith, während das Silicat B, Paramont morillonit, dem Montmorillonit entspricht. Im Silicat B kann das Al durch Fe vertreten sein, so daß eine parallele Reihe von eisenhaltigen Palygorskiten möglich ist. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 255—74. 15/2. [9/1.] 1908. Heidelberg.) FRÖHLICH.

A. Fersmann, *Materialien zur Untersuchung der Palygorskite*. (Vgl. vorsteh. Referat.) Vf. berichtet über das V. und die Analyse von Vertretern des β -Palygorskits in der Umgebung von Ssimferopol, in der Krim, und von Nertschinsk. — Aus den Tabellen aller vorhandenen Analysen von Mineralien mit verworren-faseriger Struktur (Asbestarten), lassen sich gewisse Schlüsse ziehen. Alle derartigen Minerale kann man in drei Gruppen teilen: 1. Abarten des Amphibols (resp. Pyroxens), hauptsächlich Aktinolith, ganz ohne oder mit sehr geringem Wassergehalt; 2. die eigentlichen Palygorskite, mit beträchtlichem Wassergehalt; 3. eine kleine Gruppe von Asbestarten, in der Zus. ähnlich dem Talk, durch Zers. von Mineralien der beiden ersten Gruppen entstanden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 637—66. 1/5. [20/2.] 1908. Heidelberg.) FRÖHLICH.

Albert Wellik, *Über das radioaktive Verhalten des Wassers von Graz und seiner Umgebung*. Der Vf. hat den *Emanationsgehalt* einer großen Zahl von *Quell- und Brunnenvässern* von Graz und Umgebung bestimmt (Methode und Versuchsanordnung: ELSTER und GEITEL). Die Resultate werden tabellarisch angegeben. Die stärkst aktiven Quellen (i. 10^3 in e. s. E. von 6,24 bis 12,9) entspringen aus Gneis, die Aktivität der übrigen Quellen nimmt anscheinend mit dem geologischen Alter des Gesteins zu. Meteorologische Einflüsse rufen Schwankungen der Aktivität hervor. Durch Beobachtung der Abfallskonstante wurde festgestellt, daß in sämtlichen Quellen die Emanation von *Radium* vorliegt. Die Abklingungskurven der induzierten Aktivität weisen ebenfalls auf Ra hin; in zwei Quellen ist die Anwesenheit von *Thorium* wahrscheinlich. Der direkte Nachweis von gelöstem Ra-Salz gelang nicht. Einige Proben des ausgekochten W. zeigten schwaches Regenerierungsvermögen der Emanation, aber ihre geringe Menge erlaubte nicht die Best. des Abklingens der nachgebildeten Emanation u. Induktion. (Monatshefte f. Chemie 30. 89—124. Jan. 1909. [12/11.* 1908.] Graz. Physik. Inst. d. Univ.) BUGGE.

W. J. Humphreys, *Mitteilung über die magnetische Wirkung des Windes*. Wie aus einer Arbeit von PACINI (Le Radium 5. 124) über die *Ionisation der Luft* hervorgeht, überwiegen in den ionisierten Winden die positiven Ionen (z. B. kommen auf dem Berge Velino, 2487 m über dem Meeresniveau, auf 2020 positive Ionen pro cem 306 negative Ionen). Der Vf. folgert aus diesen Resultaten, daß die *magnetische Wirkung des Windes* zu schwach ist, um als Ursache der Störungen des Erdmagnetismus in Betracht zu kommen. (Le Radium 6. 9. Jan. 1909. [25/12. 1908.] Observator. auf dem Mount Weather, Verein. Staaten.) BUGGE.

Henry S. Washington, *Die submarinen Eruptionen nahe bei Pantelleria 1831 und 1891*. Vf. gibt von Prodd. der Eruptionen je eine petrographische Beschreibung u. Analyse. Die Eruption 1831 förderte danach gewöhnlichen Feldspatbasalt (Andose), der nur durch reichliches TiO_2 und NiO auffällt. Die Analyse einer Schlacke des Jahres 1891 zeigt wenig SiO_2 und Al_2O_3 , sehr wenig Fe_2O_3 , dagegen reichliches FeO , wenig MgO und Alkalien bei ziemlich viel CaO und P_2O_5 . Am auffallendsten jedoch ist der außerordentlich hohe TiO_2 -Gehalt, der in der ganzen vulkanischen Gesteinsreihe nur beim Melilithbasalt des Hegau ein höherer ist. Nach dem amerikanischen System ist die Schlacke eine Camptonose. Die oft betonte Ähnlichkeit der Eruptionsprodd. aus der Gegend von Pantelleria mit denen des Ätna mag tatsächlich existieren, da aber erstere durch das reichliche TiO_2 charakterisiert sind, müssen von Ätnalaven erst moderne Analysen gemacht werden, ehe jene Annahme erwiesen werden kann. An solchen Analysen fehlt es zur Zeit vollständig. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 27. 131—50. Febr. Locust, N.-J.)
ETZOLD.

Analytische Chemie.

E. Preuß, *Ein neues Verfahren zur Befestigung von Metallschliffen zwecks metallographischer Untersuchung*. Vf. wurde durch Saalborn auf ein einfaches Hilfsmittel zum Einstellen der Schlißfläche senkrecht zur optischen Achse des Mikroskopes aufmerksam gemacht. Man legt das Metall mit der Schlißfläche auf ein Objektglas, stülpt ein passendes, kurzes, sauber auf der Drehbank abgestochenes Messingrohr darüber, kittet den Metallschliff mit Plastilin an das Rohr fest, dreht das Rohr um und kittet dieses auf dem Objektglas fest. (Stahl u. Eisen 29. 239. 17/2. Darmstadt. Materialprüfungsanstalt a. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Richard Szamatólski, *Ein neuer Apparat für die Harnanalyse*. Um Sediment aus Harn abzuseiden, empfiehlt Vf. an Stelle des Spitzglases oder der Zentrifuge einen einfachen App., der aus einem auf der einen Seite zu einer Spitze ausgezogenen, auf der anderen mittels eines durchbohrten Gummistopfens, Glasröhrchens, Gummischlauchs u. Quetschhahns verschlossenen Reagensgläschen besteht. Nachdem man aus einem weithalsigen Gefäß den Harn durch Drücken auf den Quetschhahn in den App. gebracht hat, läßt man einige Stunden stehen, wobei sich das Sediment an der untersten Spitze leicht absetzt; durch einen gelinden Druck auf den Quetschhahn kann man dann leicht von dem Bodensatz einzelne Tropfen für die mkr. Unters. auf den Objektträger bringen. Der App. wird von der Chemisch-pharmazeutischen Handelsgesellschaft Frankfurt a. M. angefertigt. (Apoth.-Ztg. 24. 131. 17/2. Frankfurt a. M. Engel-Apotheke.)
BUSCH.

Ant. Ryska, *Apparat zur Dichtebestimmung der Manipulationsäfte*. Beschreibung eines App. zur Best. der Dichte der Dickäfte, die sich in den Rohrleitungen bewegen. Derselbe besteht aus einem geschlossenen gläsernen Zylinder, der zur Hälfte mit Saft, zur Hälfte mit komprimierter Luft gefüllt ist und mit der Rohrleitung verbunden ist. In dem Saft schwimmt ein BEAUMÉ'sches Aräometer, das mit zwei einander gegenüberliegenden Skalen versehen ist. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 378—79. März Fünfhunden.)
BRAHM.

W. P. Jorissen und H. Filippo jun., *Darstellung von carbonatfreier Natronlauge oder Kalilauge im Laboratorium*. Hierzu bedienen sich die Vff. eines U-förmigen Glasgefäßes, dessen einer Schenkel mit ausgekochtem W., und dessen zweiter Schenkel mit roher NaOH oder KOH beschickt wird, wogegen der zwischen

den beiden Schenkeln befindliche Bodenraum mit Hg gefüllt ist. Durch ein in geeigneter Weise angebrachtes Rohr kann Hg zufließen, u. durch ein am Boden des Gefäßes befindliches Abflußrohr tritt Hg aus, so daß eine kontinuierliche Hg-Zirkulation ermöglicht ist. Wird die rohe Kali- oder Natronlauge der Elektrolyse unterworfen, so entsteht an der Kathode Na- oder K-Amalgam; hat sich hiervon eine genügende Menge gebildet, so wird die Hg-Zirkulation in Gang gesetzt und die sich bildende Lauge mit Hilfe eines Hebers abgezogen. (Chemisch Weekblad 6. 145—49. 27/2. Leiden.) HENLE.

Spiliner, *Zur Bestimmung der Schwebestoffe in Abwässern*. Bezugnehmend auf die Mitteilung von BERNHARDT (S. 215) bemerkt Vf., daß der GOOCH'sche Tiegel bereits seit langem zur Best. der Schwebestoffe in Abwässern benutzt wird. Ferner werden noch einige andere, dem gleichen Zwecke dienende Verff. erwähnt, darunter der VOLLERSSche Tiegel (Chem.-Ztg. 29. 1088; C. 1905. II. 1305). (Chem.-Ztg. 33. 172. 16/2. Essen-Ruhr. Chem. Abteil. d. Emscherengenossenschaft.) RÜHLE.

Annibale Ferraro, *Mikroskopische Analyse löslicher und krystallisierbarer Substanzen*. In einigen Beispielen weist Vf. auf die mikroskopische Analyse als Hilfsmittel der rein chemischen Unters. hin. (Boll. Chim. Farm. 47. 789—90. Nov. 1908. Genua. Militärhospital.) GUGGENHEIM.

F. W. Gill und H. S. Grindley, *Die Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn*. Die Vff. kontrollierten die Methode von FOLIN und seine abgeänderte Methode der Oxydation mittels Natriumperoxyd (vgl. Journ. of Biolog. Chem. 1. 157; C. 1906. I. 872) mit der Methode von KONSCHEGG (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 274; C. 1908. II. 348) der Oxydation mit rauchender HNO_3 in Ggw. von KNO_3 . Bei der FOLIN'schen Methode entwickelte sich häufig bei der Zers. der Schmelze mit HCl H_2S -Gas, wodurch ein Teil des S der Oxydation entging. Die Methode KONSCHEGG's wurde von den Vff. in folgender Weise ausgeführt: 25 ccm Urin wurden in einem 500 ccm-Kjeldahlkolben mit 10 ccm einer 20%ig. Lsg. von S-freiem KNO_3 u. 25 ccm konz. rauchender HNO_3 (D. 1,53) auf einem Asbestdrahtnetz über einem BARTHEL'Schen Alkoholbrenner bis nahe zur Trockne, dann über der freien Flamme unter fortwährendem Bewegen bis zur vollen Trockne eingedampft und weiter, bis keine braunen Dämpfe mehr entwickelt wurden und der Rückstand fl. und weiß war. Die Kolben wurden dann bis zur Erkaltung und zum Festwerden der M. geschüttelt, aus den Kolbenhälsen wurde vorsichtig mit 25—50 ccm W. eine dunkelbraune, in verd. HCl unl. M. gewaschen, der Inhalt mit 10 ccm verd. HCl (1 : 4) versetzt, in ein Becherglas bis zu einem Volumen von 200 ccm hineingewaschen, zur klaren Lsg. 8—10 g chemisch reines NaCl , dann tropfenweise 5 ccm einer 10%ig. Lsg. von BaCl_2 gefügt. Nach 48-stündigem Stehen ohne Rühren wurde filtriert, vollständig ausgewaschen und im gewogenen Porzellantiegel gewogen. Der Tiegeldeckel ließ hierbei nur eine kleine Öffnung frei, und der Tiegel wurde auf einem flachen Deckel eines Nickeltiegels langsam angeheizt und das Filter verkohlt ohne Berührung mit der Flamme, hernach wurde der Tiegel frei erhitzt, bis der Inhalt weiß war.

Bei der vergleichenden Unters. stellte sich nun heraus, daß die Methode nach KONSCHEGG mehr Gesamtschwefel im Harn ergab sowohl als die ursprüngliche Methode FOLIN's (3,56 bis 18,67%, durchschnittlich 10,31% mehr), als auch die abgeänderte Methode FOLIN's (0,41—15,30%, durchschnittlich 6,24% S mehr). Nur in einem Falle wurde nach FOLIN die gleiche Menge S angezeigt, wie nach KONSCHEGG. Die Ursache der kleineren Werte ist, wie die Vff. auch durch einen Versuch positiv nachweisen, ein Verlust an S durch Verflüchtigung bei der Methode

mit Na_2O , nach FOLIN u. wahrscheinlich bei allen Methoden mit alkal. Schmelzung. Der Verlust bei der Methode FOLINs kann 10% des Gesamtschwefels erreichen. Diese Resultate lassen manche in der letzten Zeit erhaltene Daten über den Schwefelstoffwechsel zweifelhaft erscheinen, welche mittels alkal. Schmelzmethode ermittelt worden sind. — Auch bei der *Best. des gesamten S in Nahrungsmitteln u. Faeces* mit Na_2O , ergaben sich Schmelzen, die beim Ansäuern H_2S entwickelten.

Bezüglich des *Einflusses von Kaliumnitrat auf die Fällung von BaSO_4* zeigte sich, daß in Na_2SO_4 -Lsgg. die Ggw. von KNO_3 das Gewicht an BaSO_4 beträchtlich steigert, aber die gleichzeitige Ggw. von *Natriumchlorid* (im Verhältnis $4\text{NaCl} : 1\text{KNO}_3$) hebt diesen Einfluß des KNO_3 fast vollständig auf; in K_2SO_4 -Lsgg. steigert sich das Gewicht des BaSO_4 nicht erheblich; in Lsgg. des Gemisches von Na_2SO_4 und K_2SO_4 zeigt sich wieder dieser Einfluß des KNO_3 und wird durch Zusatz von NaCl (wieder im Verhältnis $1 : 4$) fast vollständig ausgeschaltet. — Die Vff. ziehen das *Filtrieren* mit Filtrierpapier der Filtration nach GOOCH vor. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 52—59. Januar 1909. [28/10. 1908.] Lab. of Physiol. Chem. Dep. of Animal Husbandry. Univ. of Illinois Urbana.) BLOCH.

I. Pouget und D. Chouchak, *Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure.*

Versetzt man eine stark verdünnte Phosphorsäurelsg. mit einer Lsg. von Natriummolybdat, HNO_3 und eingen ccm einer Alkaloidlsg., so erscheint eine aus Alkaloidphosphormolybdat bestehende Trübung, deren Farbe und Intensität mit den Versuchsbedingungen wechselt. Von den Alkaloiden eignet sich am besten zu dieser Rk. das Strychnin. Das stets frisch zu bereitende, eventuell zu filtrierende Reagens ist ein Gemisch aus 10 ccm einer 15%ig. Natriummolybdatlösung, 2,5 ccm HNO_3 und 1 ccm einer k. gesättigten Strychninsulfatlösung. 2 ccm dieses Reagens rufen in einer Phosphatlsg., die ca. 3,7% $\text{HNO}_3 = 7$ ccm HNO_3 von 36° Bé. enthält, eine opalisierende Trübung hervor, deren Intensität mit der Zeit zunimmt; eine Lsg. von 0,005 mg Phosphorsäure in 100 ccm gibt noch nach 20 bis 25 Min. eine deutliche Rk., so daß die Empfindlichkeit $1 : 20000000$ beträgt. Die Trübung erscheint im Colorimeter in braugelber Farbe. Bei einem HNO_3 -Gehalt der Fl. von 3,7% ist die Intensität der colorimetrischen Färbung proportional der vorhandenen Phosphorsäuremenge, wenn diese 0,002—0,1 mg pro 100 ccm beträgt. Auch bei einem HNO_3 -Gehalt von 1,5—4,2% bleibt diese Proportionalität noch erhalten. Unter diesen Bedingungen stört die Ggw. von SiO_2 und Oxyden des Ca, Fe, Mg etc. nicht, wenn deren Menge nicht eine ungeheuer große im Verhältnis zur Phosphorsäuremenge ist. So schadet eine 20000fache Menge von CaO nicht, während eine 1200fache Menge von Fe die Proportionalität bereits aufhebt.

Man dampft die salpetersaure Lsg. der betreffenden Substanz, welche nicht mehr als 0,01—0,05 mg P_2O_5 enthalten darf, auf dem Wasserbade zur Trockne, behandelt den erkalteten Rückstand 20 Min. mit 10 ccm 35%ig. HNO_3 , filtriert eventuell durch ein kleines, zuvor mit HNO_3 und W. gewaschenes Filter in ein 50 ccm-Meßglas, wäscht bis zu einem Gesamtvolumen von ca. 47 ccm nach, setzt 2 ccm Reagens hinzu, schüttelt kräftig und füllt auf 50 ccm auf. Zu gleicher Zeit bereitet man aus 3 ccm einer Phosphorsäurelsg., die 10 mg P_2O_5 im l enthält, 10 ccm 35%ig. HNO_3 , 2 ccm Reagens und W. ad 50 ccm eine Vergleichsfl. u. vergleicht beide Fl. nach frühestens 20 Min. im Colorimeter.

Übersteigt der Kalk- oder Eisengehalt der Substanz die oben angegebene Grenze, so muß das Verf. abgeändert werden. Am einfachsten reduziert man die Ferrislsg. durch ein Stückchen Zn nach Entfernung der HNO_3 durch HCl , dampft die Fl. zur Entfernung der überschüssigen S. nahezu ein, setzt 1 ccm phosphatfreier Ferrislsg., die pro ccm einige mg Fe enthält, zu, verdünnt, fällt durch mäßigen Zusatz von CaCO_3 , filtriert den Nd. ab, wäscht 2—3 mal aus, löst ihn in 10 ccm 35%ig.

HNO₃ wieder auf und verfährt weiter wie oben. Auf diese Weise wird auch das As entfernt, welches in größeren Mengen ebenfalls stört. Wenn die Fe-Menge keine große ist, und die anderen Oxyde vorherrschen, kann die Reduktion durch Zn unterbleiben und direkt durch CaCO₃ gefällt werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 104—9. 5/2. Algier. Lab. f. Agrikulturchem. d. Ecole sup. des sciences.)

DÜSTERBEHN.

A. Lidow, *Qualitative Prüfung auf Phosphorsäure in Gesteinen*. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 172—75. 4/2. — C. 1908. II. 1468.)

BLOCH.

Clarence Estes, *Die colorimetrische Bestimmung von Phosphaten in Lösung mit anderen Salzen*. Bei der Best. des P-Gehaltes von Fleischproben nach der colorimetrischen Methode (WOODMAN, CRAYVAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 96; C. 1901. I. 1015) fand Vf., daß die durch die oxydierenden Agenzien eingeführten, neben den Phosphaten in der Lsg. befindlichen Salze die Intensität der Färbung stark beeinflussen. Es wurden deshalb Verss. ausgeführt, um den Einfluß zu ermitteln, den NaNO₃, KNO₃, Ca(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, Na₂SO₄, KHSO₄, K(C₂H₃)SO₄, MgSO₄, NaCl und HNO₃ auf die Färbung ausüben. Die nach den Angaben von WOODMAN und CAYVAN (l. c.) und von VEITCH (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 169; C. 1903. I. 786) unter Anwendung eines SCHREINERSchen Colorimeters (Bull. Nr. 31. Bur. of Soils, U. S. Dep. of Agr. 1906) ausgeführten Verss. zeigen, daß ein Fehler von ca. 5% verursacht wird, wenn die Lsg. enthält: NaSO₄·10H₂O 500, KNO₃ 1000, MgSO₄·7H₂O 1000, KHSO₄ 1500, Ca(NO₃)₂ 2000, Mg(NO₃)₂ 2000, NaCl 2000, K(C₂H₃)SO₄ 3000, NaNO₃ 3000 Tle. per Million. Die angegebenen Daten kennzeichnen die Grenzen der colorimetrischen Methode. Die von WILEY („Agricultural Analysis“ I. 587. 1906) empfohlene Methode der Oxydation der organ. Substanz mit Mg(NO₃)₂ beeinflußt die colorimetrische Best. der Phosphate in verhältnismäßig geringem Grade, da erst ziemlich große Mengen dieses Salzes auf die Intensität der Färbung merkbar einwirken. Vorläufige Verss. des Vfs. zeigen, daß bei Fleischproben die Phosphate wahrscheinlich mit Erfolg colorimetrisch bestimmt werden können, wenn das Material durch elektrolytischen O u. die bei der Elektrolyse konz. HNO₃ entstehenden Stickoxyde vollkommen oxydiert wird. Doch muß darauf geachtet werden, daß die Endkonzentration der S. dieselbe ist, wie bei der zum Vergleich verwendeten Phosphatlsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 247—50. Febr. Columbia. Univ. of Missouri Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Ercolo Covelli, *Über einen Ersatz des Bettendorfschen Reagenses*. Die von LOBELLO (Boll. Chim. Farm. 1905. 445) und von FERRARO und CARROBBIO (Boll. Chim. Farm. 1905. 805) vorgeschlagenen Ersatzmittel des BETTENDORFSchen Reagenses werden verworfen. An ihrer Stelle wird die reduzierende Wrkg. der H₃PO₃ auf AsCl₃ zum Nachweis des Arsens angewendet. Das Reagens wird durch Lösen der H₃PO₃ in konz. HCl oder durch Lösen des Barium- oder Calciumhypophosphits in rauchender HCl dargestellt. Zur Prüfung auf As verwendet man am besten für 1 Teil der zu prüfenden Lsg. 5 Teile des Reagenses (0,5 g Calciumhypophosphit gel. in 5 cem konz. HCl). Durch Spuren von As erhält man nach dem Aufkochen mit dem Reagens eine braunorange Färbung, die charakteristischer und empfindlicher sein soll als die vom BETTENDORFSchen Reagens erzeugte. Die braunorange Färbung ist bei konzentrierteren As-Lsgg. von einer braunen Fällung gefolgt. (Boll. Chim. Farm. 47. 635—36. September. [25/9.] 1908. Cotronei.)

GUGGENHEIM.

Hugo Kühl, *Zur quantitativen Bestimmung des Kaliums*. Kurze Angabe der Verff. zur Best. des K in Salzmischen, Rohkaliumsalz, Abwässerschlamme und organischen Substanzen; das Veraschen organischer Stoffe muß unter Verwendung

von H_2SO_4 geschehen, da sonst Verluste an K unvermeidlich sind. (Pharm. Zentralhalle 50. 127—29. 18/2.) RÜHLE.

W. J. Karstake, *Über das Vorgehen bei der Oxydation von Chromsäure zu Perchromsäure*. Beim Nachweis von Chrom durch Oxydation von Chromsäure zu Perchromsäure wird nach den meisten Angaben in der Weise verfahren, daß man sie zuerst, meist mit verd. H_2SO_4 , ansäuert, dann mit überschüssigem Äther schüttelt, schließlich etwas H_2O_2 zufügt und wieder schüttelt, damit sich die Perchromsäure unter Blaufärbung im Ä. löst. Bei dieser Art des Vorgehens versagt die Rk. zuweilen. Vf. macht nun darauf aufmerksam, daß, wenn man zuerst H_2O_2 zusetzt, mit der neutralen oder alkal. (wenn nötig mit NaOH oder KOH, aber nicht mit NH_3 , alkal. gemachten) Chromatlg. gut mischt und dann mit etwas verd. S. (am besten mit verd. H_2SO_4 oder HNO_3 , aber nicht mit HCl) ansäuert, praktisch in allen Fällen eine gute Blaufärbung erhalten wird, auch wenn kein Äther zugegen ist. Äther braucht nur dann angewendet zu werden, wenn es sich um den Nachweis von Spuren Cr handelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 250—51. Febr. Iowa City. Univ. of Iowa.) ALEXANDER.

T. Slater Price und T. C. Humphreys, *Geräte, gebraucht für Schnellmethoden der Elektroanalyse. Analyse von Messing*. Vff. geben eine Zusammenstellung zahlreicher Methoden, die mit bewegter Anode oder Kathode oder mit bewegtem Elektrolyten arbeiten, zitieren Literatur und illustrieren durch Abbildungen die verwendeten Apparate. Daran knüpfen sie eine kritische Besprechung, nach der noch nicht in allen Fällen die Schnellmethoden die mit ruhenden Elektroden u. Elektrolyten ersetzen können. Außerdem läßt sich eine der Schnellmethoden durchaus nicht mit demselben Erfolge immer durch eine andere ersetzen. — Zur Analyse von Messing bestimmten sie lediglich das Kupfer und das Zink ohne Abstufung der Spannungen. Als App. diente der von F. M. PERKIN (Chem.-News 88. 102; C. 1903. II. 925) beschriebene mit zylindrischer rotierender Drahtkathode. Damit wurde zunächst festgestellt, daß sich Cu nicht mit Sicherheit genau bestimmen läßt, wenn HNO_3 allein anwesend ist, in Ggw. von etwas H_2SO_4 gelingt die Best. dagegen. 1. Man löst 0,7 g der Legierung in 4 ccm konz. HNO_3 u. wenig W., verd. im Elektrolysiergefäß auf 75—100 ccm, setzt 1 ccm konz. H_2SO_4 hinzu und elektrolysiert bei 3 A und 3 V. Nach Abscheidung des Cu (20—30 Min.) werden Lsg. u. Waschwässer eingedampft, bis H_2SO_4 -Dämpfe entweichen. Dann wird verd. und mit NaOH-Lsg. versetzt, bis Zn sich auszuscheiden beginnt. Man löst mit NH_3 auf und filtriert nach Erwärmen vom $Fe(OH)_3$ ab; das Filtrat macht man mit Eg. sauer und elektrolysiert dann mit 2 A u. 4—5 V auf die zuvor verkupferte Kathode in ca. 20 Min. 2. Man löst wie vorher auf, wobei die HNO_3 mit 5 ccm W. verd. wird. Etwaiges SnO wird nach genügender Verdünnung abfiltriert. Das Filtrat wird auf dem Sandbade bis zur Sirupkonsistenz eingedunstet. Dann setzt man 3 ccm H_2SO_4 hinzu und erhitzt bis zum Auftreten von deren Dämpfen. Man verd. mit wenig W., filtriert vom $PbSO_4$ ab und elektrolysiert die Leg. (ca. 75 ccm) bei 2,5 A und 2,5 V 5—10 Min. u. bei 0,5 A 2 V bei 20 Min. Zur Lsg. setzt man 9 ccm starkes NH_3 , erhitzt zum Kochen, filtriert u. elektrolysiert das Filtrat mit 2 A u. 3—4 V (20—25 Min.). Es ist durchaus notwendig, etwaige Suspensionen von Pb, Sn, Fe durch Filtrieren zu entfernen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 117—24. 15/2. 1909. [10/12. 1908.] Birmingham.) MEUSSEER.

G. Denigès, *Neue Reaktionen des Dioxyacetons*. (Forts. von S. 946.) Gewisse Farbenrkk., welche bei Verwendung von reinem Dioxyaceton wenig charakteristisch sind, gewinnen ein besonderes Interesse, wenn man das dioxyacetonhaltige Ein-

wirkungsprod. von Brom auf Glycerin benutzt. Diese Modifikation der Rk. ist auf die Wrkg. des durch die konz. H_2SO_4 aus der HBr frei gemachten Broms zurückzuführen. Es lassen sich daher diese neuen Rkk. auch mit reinem Dioxyaceton ausführen, wenn man demselben etwas HBr, am besten etwas 4%ige Alkalibromidlsg. zusetzt. Man verwendet 0,1 ccm der 5%ig. alkoh. Reagenslsg., 0,1 ccm 4%ig. KBr-Lsg., 0,4 ccm der wss. Dioxyacetonlsg., deren Gehalt 1% nicht übersteigen darf, und 2 ccm H_2SO_4 , D. 1,84, schüttelt und erhitzt 2 Min. im sd. Wasserbade. — *Guajacol* liefert eine mehr oder weniger violettstichige blaue Färbung mit einem kräftigen Absorptionsband im Orange. Die Rk. ist noch bei 0,001 g Dioxyaceton pro l mit schwach violettrosa Farbe wahrnehmbar. — *Salicylsäure* erzeugt eine himbeerrote bis rosa Färbung, die mit Hilfe eines blinden Vers. noch bei einer Verdünnung von 1 mg Dioxyaceton pro l erkennbar ist. Das Spektrum zeigt ein intensives Absorptionsband im Gelb und ein weniger deutliches, aber breiteres im Anfang des Blau. — *Gallussäure* ruft eine weniger empfindliche Violettfärbung hervor, deren Spektrum dem der Salicylsäurerk. sehr ähnlich ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 282—83. [1/2.*]) DÜSTERBEHN.

Domenico Ganassini, *Eine neue charakteristische Reaktion der Harnsäure*. Die vom Vf. vorgeschlagene Rk. beruht auf einer charakteristischen blaugrünen Färbung, welche auftritt, wenn das mit $ZnSO_4$ ausgefällte basische Zn-Urat oder das durch das SALKOWSKI-LUDWIGSCHE Reagens erhaltene Ag-Mg-Urat bei Ggw. von freiem Alkali mit Oxydationsmitteln (Halogene, Kaliumpersulfat, Kaliumferri-cyanid) behandelt wird. Die Färbung verschwindet beim Ansäuern, auf Zusatz eines großen Überschusses von Alkali und beim Erwärmen mit W. Die Rk. tritt mit sämtlichen der Harnsäure nahestehenden Purinderivaten (Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Kaffein, Theobromin, Theophyllin, Heteroxanthin, Paraxanthin, 1,7-Dimethylhypoxanthin und 3-Monomethylxanthin) nicht ein. Harnstoff, Alloxan, Alloxanthin, Allantoin, Kreatin, Kreatinin, Glykokoll, Tyrosin, Hippursäure, Nucleinsäure geben ebenfalls ein negatives Resultat. Durch Eiweißsubstanzen wird die Rk. nicht beeinflusst. 10—20 ccm einer wss. 0,1%igen Harnsäurelsg. geben eine deutlich positive Rk. Vf. empfiehlt deshalb die Anwendung dieser Rk. zum Nachweis von Harnsäure und Uraten im Harn, Sedimenten in Geweben und im Blut. Die verschiedenen Modifikationen, mit denen die Rk. in den einzelnen Fällen vorgenommen werden soll, sind im Original nachzulesen. (Boll. Chim. Farm. 47. 715—26. Oktober. [30/5.] 1908. Pavia. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Friedrich Auerbach und **Werner Plüddemann**, *Über den Verlust an Formaldehyd bei der Desinfektion mit Autan*. In dem Referat auf S. 689 sind in dem Satze: „Sie (Vf.) schließen aus ihren nicht ganz einwandfrei zu bezeichnenden Annahmen und Verss., daß die Menge des verdampften Formaldehyds nur etwa 2,5 g auf 1 cbm Raum, bei verzögertem Reaktionseintritt erheblich weniger betragen kann, . . .“ die Worte: „nicht ganz einwandfrei zu bezeichnenden“ zu streichen. PROSKAUER.

Bernhard Schöndorff, **Peter Junkersdorf** und **Victor Hessen**, *Über den Einfluß, den die Zeit ihrer Erhitzung mit starker Kalilauge auf die quantitative Analyse des Glykogens ausübt*. Aus den Verss. geht hervor, daß man dieselben Glykogenwerte erhält, wenn man Organe $\frac{1}{2}$, 1, 2 oder 3 Stdn. mit 30% KOH kocht. Es genügt also bei Leber u. Muskel eine $\frac{1}{2}$ stdg. Kochdauer bei der Aufschließung der Organe mit 30%ig. KOH, wenn man nur dafür Sorge trägt, daß der Kolben alle 5—10 Min. aus dem Wasserbade herausgenommen u. geschüttelt wird. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 126. 578—81. 18/2. Bonn. Physiol. Lab.) RONA.

Bernhard Schöndorff, Peter Junkersdorf und Paul Heyden, Über den Einfluß, den die Konzentration der Kalilauge auf die quantitative Analyse des Glykogens ausübt. Bei der Glykogenanalyse ist es notwendig, die Organe in 30%ig. KOH zu lösen; bei Anwendung von KOH von geringerer Konzentration ergibt die Analyse niedrigere Werte. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 126. 582—84. 18/2. Bonn. Physiol. Lab.) RONA.

A. Jägerschmid, Beiträge zur Kenntnis der Kunsthonige. Vf. hat etwa 20 naturreine Honige erhitzt u. deren Ätherauszug mit frischer Resorcinsalzsäurelsg. betupft. Es entstand nach einer Minute eine bleibende orangegelbe Färbung, aber keine kirschrote wie bei Kunsthonigen. Mittels Chlf., Aceton und absol. A. hergestellte Auszüge verhielten sich ebenso. Wurden 3 g Honig mit Aceton verrieben und 2—3 ccm dieser Lsg. mit gleich viel konz. HCl versetzt, so trat unter Erwärmen bei Kunsthonigen ohne Resorcina sofort eine tief violettrote oder carmoisinrote Färbung ein, bei naturreinen Honigen eine bernsteingelbe Färbung, die später in Rot übergeht. Kunsthonige, die nur aus Glucose bestehen, geben weder die Resorcinsalzsäurereaktion, noch die Acetonsalzsäurereaktion. Bei der Inversion des Rohrzuckers bei der Darst. des Kunsthonigs scheint Caramel zu entstehen, der die den beiden Rkk. eigentümlichen Färbungen bedingt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel 17. 113—15. 1/2. 1909. [29/11. 1908.] Straßburg i. E. Chem. Lab. des Elsaß-Lothring. Bienenzüchter-Vereins, Direktor: Dr. HAENLE.) RÜHLE.

E. v. Raumer, Zur Beurteilung der Fieheschen Reaktion. Reine einheimische Honige, die die FIEHESche Rk. (Chem.-Ztg. 32. 1045; C. 1908. II. 1831) nicht gaben, wurden erwärmt und ließen dann diese Rk. je nach der Dauer des Erwärmens in mehr oder minder starkem Maße eintreten, sowohl mit 38%ig. als auch mit 25%ig. HCl. Ausländische Honige, die dem Vf. aus erster Hand zur Verfügung standen und unverfälscht gewesen sein dürften, gaben meist die FIEHESche Rk., weil sie meist erwärmt oder ausgeschmolzen wurden. Die FIEHESche Rk. ist somit zurzeit noch nicht entscheidend dafür, ob ein Honig echt oder mit Invertzucker vermischt ist. Auch die MARPMANNsche (Pharmaz. Ztg. 48. 1010; C. 1904. I. 319) Rk. gibt für die Entscheidung der Frage, ob erhitze oder verfälschte Honige vorliegen, kein brauchbares Ergebnis. Es ist wesentlich für das Eintreten der FIEHESchen Rk., daß das Verdunsten des äth. Honigauszuges vorsichtig, ohne daß der Ä. sd., vor sich geht, anderenfalls gehen die Körper, die die Rk. geben, offenbar wenigstens zum Teil mit fort. Reine Lävulinsäure gibt, auch nach dem Erwärmen für sich oder mit starken SS., die Rk. nicht, wohl aber Fructosesirup. Die Verss. über die Art der Zersetzungsprodd. der Fructose konnten nicht zu Ende geführt werden. Aldehyde können die FIEHESche Rk. nicht bedingen, auch Aceton nicht. Die Prüfung auf Purfurol mittels Anilin fiel bei einigen Honigen, die die FIEHESche Rk. gaben, darunter zwei Kunsthonigen, negativ aus; wurde aber der in W. oder HCl gel. Ätherrückstand der Honige zu einer Mischung von Sesamöl und konz. HCl gefügt, so trat bei den Kunsthonigen sofort eine starke Rotfärbung wie bei der BAUDOUINSchen Rk. ein. Durch Spuren Zucker konnte diese Rk. nicht bedingt sein. Indes ist auch, wie weitere Verss. erkennen ließen, die BAUDOUINSche Rk. kein unterscheidendes Kennzeichen für erwärmte Natur- und Kunsthonige, da sie auch bei ersteren eintreten kann (vgl. auch Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel 16. 517; C. 1908. II. 2042). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel 17. 115—25. 1/2. 1909. [15/12. 1908.] Erlangen. Kgl. Unters.-Anst. für Nahrungs- u. Genußmittel.) RÜHLE.

Martin Klassert, Kritische Betrachtungen über die Fiehesche Reaktion. Die LEYSche Rk. wurde durch längeres Erwärmen reiner Honige auf höchstens 100°

nicht wesentlich beeinflußt, die FIEHESche Rk. dagegen je nach Dauer und Art des Erhitzens mehr oder weniger stark hervorgerufen. Eine mögliche Ursache des verschiedenen Verhaltens verschiedener *Honige* beim Erwärmen wurde in deren Säuregehalte aufgefunden, insofern mit dem Steigen des letzteren die FIEHESche Rk. durch Erwärmen des Honigs um so schneller u. stärker hervorgerufen wurde. Da bei Honigen immer mit der Möglichkeit einer stattgehabten Erwärnung zu rechnen ist, so ist eine positiv ausfallende Rk., wie auch DRAWE (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 352; C. 1908. II. 1539) angibt, nur beweisend dafür, daß die untersuchte Honigprobe ganz oder zum Teil auf höhere Temp. erwärmt worden ist. Zu weitergehenden Schlüssen bedarf es einer vollständigen Analyse. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 126—28. 1/2. 1909. [24/12. 1908.] Hamburg. Handelslab. Dr. WILHELM HOEFFNER.) RÜHLE.

R. Lund, *Albuminate im Naturhonig und Kunsthonig*. Der Gehalt an N-Substanz ist bei Naturhonigen viel größer als bei Kunsthonigen. Zur Best. der Menge der Albuminate werden 20 ccm der filtrierten 10%ig. Honiglg. mit 5 ccm einer 0,5%ig. Tanninlg. versetzt und mit W. auf 40 ccm aufgefüllt. Die Best. wird in einem unten zugeschmolzenen, graduierten Rohre etwa von der Form der von BARTH für die Gerbstoffbest. im Wein vorgeschlagenen Röhren vorgenommen. Die Ausfällung der Albuminate geht nach einiger Zeit vor sich; das Volumen des Nd. ist nach 24 Stdn. abzulesen. Neben diesen Best. hat Vf. noch Gesamtstickstoffbest. nach KJELDAHL ausgeführt. Bei Naturhonigen wurden nach den bisherigen Verss. gefunden 1,40—2,30 ccm Tanninniedersch., bei Kunsthonigen 0—0,3 ccm. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 128—30. 1/2. [18/1.] Bern. Lab. von Prof. Dr. SCHAFFER.) RÜHLE.

Emil Roth, *Über Wurstuntersuchungen*. Vf. hat nach dem von KREIS (Chem.-Ztg. 32. 1042; C. 1908. II. 1831) ausgearbeiteten Verf. 52 Würste (sog. Klöpfer) untersucht. Die von KREIS hierbei hervorgehobenen Gesichtspunkte und die für den Wassergehalt der fettfreien Wurstmasse vorläufig aufgestellte Grenzzahl haben durch die Unterss. des Vfs. ihre Bestätigung gefunden. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 93—96. 13/2. Basel-Stadt. Lab. des Kantonschemikers.) RÜHLE.

Ottorino Carletti, *Die Bestimmung der Gesamtsäure im Wein*. Vf. beschreibt ein Verf., im Wein die Gesamtsäure durch Titration zu bestimmen, welches darin besteht, daß dieselbe in einen Becherglase vorgenommen wird, welches zwecks Aufhebung von Reflexwrgg. in einer geschwärzten Schachtel stellt, die an der Unterseite ebenfalls eine Öffnung hat und auf einer weißen Unterlage steht. Bei auffallendem Lichte sollen die Endreaktionen gut sein. Der App. ist bei A. C. ZAMBELLI-Turin zu erhalten. (Giorn. Farm. Chim. 58. 49—50; Boll. Chim. Farm. 47. 787—88. Febr.) BRAHM.

F. Scurti und G. de Plato, *Über das Verfahren von Schmitt zur Bestimmung der Gesamtester im Wein*. Wie SCURTI und CORSO (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 507; C. 1908. II. 1622) bereits gezeigt, liefert die SCHMITTSche Methode zu hohe Werte. Denn das zur Verseifung der Ester dienende KOH wirkt auch auf andere Bestandteile im Wein, z. B. auf die vorhandenen Zuckerarten, auf die Gerb- und Farbstoffe, auf die N-Verbb., Aldehyde, Pektinstoffe etc. Für die Praxis genügt es jedoch, die Zucker- und Gerbstoffe zu berücksichtigen. Vff. bestimmen daher im Wein zunächst die Menge der Zucker- und vorhandenen Gerb- und Farbstoffe, bereiten dann auf Grund der erhaltenen Daten Lsgg., die Glucose, Lävulose und Önotannin in den gefundenen Mengenverhältnissen enthielten, u. bestimmten darauf parallel in 25 ccm des Weines und 25 ccm der hergestellten Lsgg. den Verbrauch

an KOH. Die Differenz (nach vorheriger Best. der Acidität) der beiden Zahlen gibt die von den Estern im Wein verbrauchte Menge KOH an, die, mit 0,010275 multipliziert, die Menge der Ester, als Diäthylweinsäureester ausgedrückt, angibt. Die folgende Tabelle enthält die von den Vffn. gefundenen Zahlen:

Wein	ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, verbraucht von 25 ccm Wein, ermittelt aus der Acidität	ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, verbraucht v. Zucker- u. Gerbstoffen	ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH zur Verseifung der Ester erforderlich (Differenz)	Gesamtest. ber. nach SCHMITT Weinsäure-diäthyl-ester $\frac{\%}{100}$	Gesamtest. korrt. in $\frac{\%}{100}$ Weinsäure-diäthylester
Roter Barbera (1904) .	12,1	11,0	1,1	4,97	0,45
Weißer, alter Chianti .	7,0	4,7	2,3	2,87	0,95
Torre Giulia Pavoncelli .	8,9	7,6	1,3	3,65	0,53
Roter Aglianico (1904) .	11,1	10,0	1,1	4,56	0,45
Roter Sutri	8,8	8,0	0,8	3,53	0,33
Alter Barbera (1900) . .	9,8	8,5	1,3	4,02	0,53
Barolo (1902)	9,3	8,0	1,3	3,82	0,53
Alter Wein (Trapani 1880)	18,8	7,1	11,7	7,72	4,81
Alt. Abruzzenwein (1852)	31,0	16,0	15,0	12,74	6,16

Wie aus der Tabelle hervorgeht, vermindern sich die nach SCHMITT gefundenen Werte fast auf den 10. Teil, wenn man von den ganz alten Weinen absieht, bei denen die Werte verhältnismäßig hoch bleiben. Jedenfalls ist die Menge der im Wein, auch im alten, vorhandenen Ester durchaus nicht so groß, wie es in der Literatur meist angegeben wird. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 681—88. [Okt. 1908.] Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.)

ROTH-Cöthen.

Carlo Mensio, *Die Fluoride in der Weinbereitung. Zum Nachweis von Fluoriden im Wein* empfiehlt Vf. nachstehende Methode. 100 ccm Wein werden mit 2—3 ccm einer doppelt n. Na_2CO_3 -Lsg. versetzt und h. mit einer Lsg. von CaCl_2 gefällt, abfiltriert und der Nd. ausgewaschen. In einer Platinschale wird der Nd. mit H_2SO_4 erhitzt und die Schale mit einem Uhrglas bedeckt, dessen Oberfläche mit Ausnahme einer kleinen freien Stelle mit einer Wachsschicht überzogen ist. Genauigkeit: 0,009 g NaF, 0,005 g NaF u. 0,003 g NaF pro Liter je nach Anwendung von 100, 200 oder 500 ccm Wein. Als Kontrollmethoden empfiehlt Vf. die Methoden von TREADWELL und PENFIELD. Nach Ansicht des Vfs. können die Fluoride als Antiseptica, die schweflige S. nicht ersetzen. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 819—37. R. Staz. enologica Asti.)

BRÄHM.

Hans Malfatti, *Zur Beurteilung der Selivanoffschen Lävulosereaktion im Harn*. In Rücksicht auf die Deutung des Nachweises geringer Mengen von Lävulose (vgl. VOIT, S. 224) weist Vf. auf die bekannte Tatsache hin, daß Glucose außerordentlich leicht, nicht nur unter dem Einfluß starker Säuren, sondern auch unter den im Harn vorliegenden Verhältnissen, wenn auch nur zu geringem Anteil, in Lävulose übergeht. Die alte SELIVANOFFSche Probe ist vielleicht sicherer als die Modifikationen von ROSSIN u. BORCHARDT. Es ist zu empfehlen, nicht auf der Flamme zu kochen, sondern im sd. Wasserbad zu erhitzen; Kontrollproben mit gleichkonz. Glucoselsg. sind stets anzustellen. Im Harn liegen die Verhältnisse für eine teilweise Umwandlung von Glucose in Lävulose noch günstiger. — Zur besseren Beurteilung der Verschiebung des Farbtones empfiehlt es sich, die störenden Farbstoffe durch Oxydation zu entfernen, Der Harn wird mit einigen Tropfen konz. HCl angesäuert, tropfenweise mit starker Permanganatlsg. versetzt, bis die auf-

tretende Rötung nur mehr sehr langsam verschwindet. Ein so entfärbter Harn mit 2% Glucose aufgekocht oder für einige Stunden in den Brutschrank gestellt, zeigt im Gegensatz zur nicht gekochten oder kalt aufbewahrten Probe die BORCHARDTSCHE Rk. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 544—46. 20/2. [12/2.])
RONA.

A. Strickrodt, *Neuheiten in bezug auf die Untersuchung pathologischer Substanzen im Harn. Gesamtüberblick über das Jahr 1908.* Zusammenstellung der im Laufe des Jahres 1908 beschriebenen neuen Methoden zur Best. von Glucose, Pentosen, Ammoniak, Aceton, Acetessigsäure, Gallenfarbstoffe, Indican, β -Oxybuttersäure und Cytin im Harn. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 117—27. [30/1.] Hamburg.)
BRAHM.

W. Fahrion, *Über die Bestimmung des Wassers im Degras.* Vf. hält das Verf. von LEVI u. MANUEL (S. 693) für unnötig kompliziert, da das Trocknen im CO_2 -Strom hier aus dem Grunde keinen Zweck hat, weil der Degras schon eine Oxydation hinter sich hat. Der Hauptvorzug des Verf. des Vfs. liegt darin, daß der Degras nur eine ganz kurze Zeit über 100° erwärmt wird. (Collegium 1909. 61. 20/2. [29/1.])
RÜHLE.

Martin Klassert, *Über die quantitative Bestimmung ätherischer Öle.* Läßt man die äth. Lsg. eines äth. Öles, wie REICH (S. 50) bei seiner ersten Versuchsreihe beschreibt, verdunsten, so enthält das rückständige Öl keine wägbaren Mengen Ä., wohl aber, je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft und der Menge des verdunsteten Ä., mehr oder weniger beträchtliche Mengen W. Vf. nimmt deshalb das Verdunsten des Ä. in einem Strome trockener Luft unter einer doppelt tubulierten Glasglocke vor, deren seitlicher Tubus das über dem Gefäß mit der Ätherlsg. endigende Zuleitungsrohr für den Luftstrom einläßt, während der obere Tubus mit einer Wasserstrahlpumpe in Verb. steht. Nach Beendigung der Verdunstung wird der Luftstrom abgestellt, ein nicht sehr großes Vakuum erzeugt und 5 Min. darin belassen. Die Flüchtigkeit der äth. Öle ist bei den angegebenen Versuchsbedingungen verhältnismäßig gering. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 17. 131—32. 1/2. 1909. [24/12. 1908.] Hamburg. Handelslab. Dr. WILHELM HOEFNER.)
RÜHLE.

H. Lührig, *Interessante Fälle aus der toxikologischen Praxis.* Vf. berichtet über einige *Arsenikbefunde in menschlichen Organenteilen.* Bei den angeführten Fällen wurde besonders die Frage, ob ein Übergang des As aus dem Erdboden in die Leichteile stattgefunden hat, näher studiert. 2 Befunde scheinen die Erfahrungen zu bestätigen, daß ein Übergang von natürlichem As aus der Erde in Organe und Knochen selbst bei inniger Berührung miteinander nicht stattfindet. (Pharm. Zentralhalle 50. 63—69. 28/1. 86—94. 4/2. Breslau. Chem. Unters.-Amt der Stadt.)
HEIDUSCHKA.

W. O. Emery, *Untersuchung von Kopfschmerzmitteln.* Bestehen solche Mittel nur aus Acetanilid, Kaffein und NaHCO_3 , so lassen sich die beiden ersten Bestandteile von letzterem mittels Chlf. trennen; der Rückstand dieses Auszuges wird dann mit H_2SO_4 erhitzt u. das unveränderte Kaffein von dem entstandenen Anilinsulfat mittels Chlf. getrennt. Die einzelnen Bestandteile sind dann unschwer durch direkte Wägung oder Titration (das Anilinsulfat nach RIEDEL mit K-Bromid-Bromat(lsg.) ihrer Menge nach zu bestimmen. Ist Acetanilid ersetzt durch Acetphenetidin, so ist die Trennung der 3 Bestandteile in gleicher Weise zu bewerkstelligen. Das hierbei erhaltene Phenetidinsulfat ist in Acetphenetidin zurückzuführen und als solches zu wägen. Sind Acetanilid und Acetphenetidin nebeneinander vorhanden, so werden NaHCO_3 und Kaffein, wie angegeben, abgeschieden; die Sulfate des Anilins und Phenetidins sind in Acetanilid und Acetphenetidin zurückzuverwandeln und letzteres mittels Jod-Jodkalium in saurer Lsg. als Jodverb. auszufällen. Zur

Best. der Menge des Acetphenetidins ist entweder das hierzu verbrauchte Jod volumetrisch zu bestimmen, oder aus dem Nd. das Acetphenetidin wieder abzuscheiden. Das Acetanilid ist der Lsg. mittels Chlf. zu entziehen und, wie angegeben, zu titrieren. Enthalten solche Kopfschmerzmittel noch andere Bestandteile, so ist ihre Untersuchung von Fall zu Fall verschieden. (Amer. Journ. Pharm. 81. 3—5. Januar 1909. [14/12.* 1908.]) RÜHLE.

W. Spalteholz, *Zur Wertbestimmung von Kresolseifenlösungen. Zur direkten Best. des W.* in Kresolseifen bedient sich Vf. der Tatsache, daß Kresolseifen mit konz. Essigsäure klare Lsgg. geben, die sich beim Hinzufügen von W. infolge Seifenspaltung und Abscheidung von Kresolen u. Fettsäuren trüben. Kresolseifen mit bis etwa 13% W. (etwa 61% Kresol) geben mit konz. Essigsäure, bei tropfenweisem Zusatz der S., in allen Verhältnissen klare Lsgg. Bei höheren Gehalten an W. tritt entweder sofort oder später Trübung ein; Zusatz von mehr konz. Essigsäure erzeugt schließlich wieder eine klare Lsg. Ähnlich verhält sich verd., wss. Essigsäure. Hiernach ist zur Entscheidung der Frage, ob der Wassergehalt einer Kresolseife der Vorschrift entspricht, leicht ein Reagens in Form einer Essigsäure von bestimmter Konzentration herzustellen, das einen Mehrgehalt an W. von 1% anzeigt. (Chem.-Ztg. 33. 181—82. 18/2.) RÜHLE.

V. Balthazard, *Identifikation von Revolvergeschossen aus Blei.* Revolverkugeln aus reinem Pb zeigen oft das Muster des Stoffgewebes, durch das sie gedrunken sind, an der Oberfläche. Durch photographische Aufnahme u. Vergrößerung bietet sich so ein Mittel, festzustellen, ob eine gefundene Kugel bei einem bestimmten Verbrechen benutzt worden ist, was oft von forensischer Bedeutung ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 188—90. [18/1.*]) LÖB.

Technische Chemie.

Gustav Kabrhel, *Studien über den Filtrationseffekt der Grundwässer.* In der vorliegenden Arbeit (vgl. Arch. f. Hyg. 58. 345; C. 1906. II. 1686) behandelt Vf. die Wechselbeziehungen der Grundwasserfassungslinie zu den Oberflächenwässern, besonders zu den Flüssen, zu den mit Ansiedlungen verbauten Flächen, in welchen sich Sammelstätten für Abfallstoffe, als Abortgruben, Kanäle, Düngerhaufen etc. befinden, und zu gewissen landwirtschaftlichen Arbeiten, namentlich zur Düngung in der Nachbarschaft derselben. (Arch. f. Hyg. 68. 191—236. Prag.) PROSKAUER.

G. de Plato, *Über die Reinigung der Abwässer von Zuckerfabriken.* Vf. bespricht die bisher gemachten Vorschläge zur Reinigung der Abwässer von Zuckerfabriken und berichtet über eigene Vers., bei denen filtrierte Wässer zunächst mit Kalkmilch von 15° Bé. bis zur vollständigen Fällung behandelt und dann nach dem Absitzenlassen mit einer 5%ig. Calciumhypochloritlg. versetzt wurden. Nach dem Dekantieren wurde das W. über 5 Zylinder mit Koksstückchen geleitet. Nach der Analyse waren von den im W. vorhandenen Mineralstoffen 18%, von den organischen Substanzen (organischer Rückstand) 49,2 und von den organischen Stoffen, berechnet als absorbierter Sauerstoff, 48,6% durch die Reinigung beseitigt worden. Die noch vorhandenen Verunreinigungen im W. erwiesen sich als unschädlich für das Leben der Fische. Das Verf. des Vfs. soll in zwei Zuckerfabriken im Großen erprobt werden, worüber dann nähere Mitteilungen folgen sollen. (Staz sperim. agrar. ital. 41. 704—16. [Juli 1908.] Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

E. Hartmann und F. Benker, *Über Konzentration von Schwefelsäure*. Die Vf. haben folgende Verbesserungen eingeführt. Die Pfannen stellen sie aus einem besonderen Qualitätsblei, dem Krellblei, dar. Die Konzentration führen sie (bis zu 66° Bé.) in Schalen aus Neutrалеisen, dem säurebeständigsten Eisenguß, oder in Quarzglasschalen durch. Auch zur Konzentration von *Salpetersäure* verwenden sie Neutrалеisen. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 395—97. 26/2. [29/1.] Wiesbaden.)

BLOCH.

Charles J. Potter, *Chemische Veränderungen im Portlandzementbeton und die Einwirkung von Meerwasser auf denselben*. Das Auftreten frühzeitiger Verfallserscheinungen an Dockwänden veranlaßte den Vf., die Einw. konz. Lsgg. der im Meerwasser vorkommenden Salze auf Portlandzementbeton zu untersuchen, wobei gefunden wurde, daß hauptsächlich das Magnesiumsulfat Ursache der Ribildung ist. Durch einen Zusatz von gebrannter roter Ziegelerde zum Zementmörtel läßt sich aber ein roter Zement herstellen, der zwar anfänglich einen weniger festen Beton liefert als der gewöhnliche Zement, der aber gerade im Meerwasser dauernd an Festigkeit gewinnt, auch dann noch, wenn der entsprechend zusammengesetzte gewöhnliche Beton schon völlig zerfällt. Die Aufnahme von CO₂ durch den Portlandzement erhöht dessen Widerstandsfähigkeit gegen das Meerwasser; roter Zement vermag ebenfalls etwas CO₂ aufzunehmen, ohne hierdurch in seinen Eigenschaften verändert zu werden. Die Wrkg. des Magnesiumsulfats beruht hiernach auf einer unter beträchtlicher Ausdehnung erfolgenden Rk. mit den nur lose gebundenen basischen Bestandteilen des Betons. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 6—10. 15/1. 1909. [10/12.* 1908.] Newcastle Section.)

FRANZ.

Gin, *Elektrometallurgie* (Fortsetzung von S. 695). Der Vf. bespricht hauptsächlich die Elektrosiderurgie, Ferrosilicium, Ferrochrom, Molybdän, Wolfram und Ferrowolfram, Blei, Silber und Gold. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 69—76. 21/2.)

BLOCH.

W. van Vloten, *Die Explosionen beim Stürzen der Gichten im Hochofen*. Vf. führt die dabei auftretende Gasentw. auf die durch Vers. wahrscheinlich gemachte B. großer Mengen CO aus Erz und Koks zurück. Diese können besonders dann aufeinander reagieren, wenn die h. Gichten niedergehen. Daß die Gichten hängen, führt Vf. auf die B. von Ansätzen im Ofen zurück. Diese Ansätze können verschiedener Art sein, ihre B. kann verschiedene Ursachen haben. (Stahl u. Eisen 28. 1015—17. 15/7. 1908. Hörde.)

MEUSSER.

Teichgräber, *Die Explosionen beim Stürzen der Gichten*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. vermutet, daß die Explosionen dann eintreten, wenn die Hängen nur teilweise niedergehen, wodurch ein leerer Raum entsteht, der Luft von oben ansaugt und in den auch das zunächst unten zusammengepreßte Gas eintritt. Beide vereint geben dann eine Möglichkeit zur Explosion. (Stahl u. Eisen 28. 1783—84. 2/12. 1908. [Juli.] Garrucha.)

MEUSSER.

Bernhard Osann, *Die Explosion beim Stürzen der Gichten*. Der von VAN VLOTEN (s. vorsteh. Referate) angenommenen, durch Experiment anscheinend bewiesenen Theorie stimmt Vf. nicht zu, weil die Rkk. Eisenoxyd + Kohle = Eisen + Kohlenoxyd unter Wärmebindung vor sich gehen und aus diesem Grunde nicht explosionsartig erfolgen können. Er führt die Explosionen lediglich auf die Kompressionen der eingeschlossenen Gase zurück, auf die die stürzenden Gichten wie der Kolben eines Kompressionszylinders wirken muß. Für das Entstehen der Gichten macht Vf. die Ansätze ebenfalls verantwortlich. (Stahl u. Eisen 28. 1784—86. 2/12. 1908. Clausthal.)

MEUSSER.

W. van Vloten, *Die Explosionen beim Stürzen der Gichten*. Vf. hält die von TRICHGRÄBER gegebene Erklärung für unwahrscheinlich, weil z. B. die Explosionen auch eintreten, wenn Luft nicht angesaugt werden kann. Daß Explosionen durch CO-Entw. eintreten können, was OSANN bezweifelt, glaubt Vf. durch seinen Vers. bewiesen zu haben. Die von demselben Autor gegebene mechanische Erklärung durch Kompression ist unwahrscheinlich, weil dabei ein sehr großer Teil des Ofeninhalts nicht herausgeschleudert werden könne. Über die Ansatzbildung vgl. das Original. (Stahl u. Eisen 28. 1786—87. 2/12. 1908. [Okt.] Hörde.) MEUSSER.

Osten, *Die Explosionen beim Stürzen der Gichten*. Vf. führt die Explosionen auf die Rk. des beim Stürzen aufwirbelnden Kohlenstaubs mit im Hohlraum komprimierter Luft zurück. (Stahl und Eisen 29. 214. 10/2. Duisburg-Beeck.) MEUSSER.

Harald Skappel, *Die Explosionen beim Stürzen der Gichten*. Vf. betrachtet die möglichen Vorgänge vom physikalisch-chemischen Standpunkte unter Anziehung des Massenwirkungsgesetzes u. folgert folgende möglichen Vorgänge. 1. Beschleunigung der Rk. $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ durch das Stürzen der hängenden Gichten (Druck, Wrkg. von Katalysatoren wie Ruß, Eisenoxyde). 2. Explosionsartiger Verlauf der Rk. und dadurch Veranlassung zur Rk. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{FeO} + \text{CO}$. Den Anlaß zu den Explosionen geben dieselben Ursachen, die das Hängen der Gichten bewirken, die Form des Ofens, die das Hängen in einer für die Rk. günstigen Ofenhöhe bewirkt, mulmige, leicht reduzierbare Erze und günstige Zus. der Gase oder geeignete Beschickung. Über die mechanische Erklärung über die B. der Hänge s. Original.) (Stahl u. Eisen 29. 214—16. 10/2. 1909. [Dezember 1908.] Freiberg.) MEUSSER.

Bernhard Osann, *Die Explosionen beim Stürzen der Gichten*. Vf. hält an seiner mechanischen Erklärung fest und erläutert sie durch veranschaulichende Beispiele. (Stahl u. Eisen 29. 216. 10/2. Clausthal.) MEUSSER.

W. van Vloten, *Die Explosion beim Stürzen der Gichten*. Vf. kann sich durch OSANN zu der von ihm früher selbst ausgesprochenen Ansicht nicht bekehren lassen, weil dadurch nicht erklärt wird, daß ein großer Teil der Beschickung ausgeworfen wird. Explosionen infolge von aufgespeicherter Wärme kommen aber vielfach vor. Seine jetzige Anschauung über die Explosionsursachen sieht Vf. durch den Verlauf eines Vers. bestätigt, bei dem 15 kg Eisenoxyd unter einer Kohleschicht durch Kalk getrennt hellrotglühend gemacht, vermischt wurden. Dabei trat starke Gasbildung, Auswurf der Beschickung und dunkler Rauch auf. Bei der Reduktion trat nicht nur CO, sondern auch CO₂ auf. Anhangsweise verweist Vf. auf die Rußablagerungen in den Kanälen, die Martinöfen mit Generatoranlagen verbinden. Vf. hält die Vorkammern oder Staubsäcke eher für schädlich als nützlich und hat sie mit gutem Erfolge beseitigt. (Stahl u. Eisen 29. 216—17. 10/2. [Jan.] Hörde.) MEUSSER.

Ch. A. Keller, *Elektrische Gewinnung des Stahls*. Beschreibung des eigenen Verf. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 77—84. 21/2.) BLOCH.

W. P. Jorissen, *Angegriffene Metalle*. Die Analyse von Deltametall, welches längere Zeit hindurch der Einw. von Meerwasser ausgesetzt gewesen war, ergab die Anwesenheit von 1,4% H₂O, 52,7% Cu, 41,1% Cu₂O, 2% in HNO₃ unl. Bestandteile und 2,8% sonstiger, in HNO₃ l. Substanzen, die Verb. von Pb, Fe und Zn mit aus dem Meerwasser zurückgebliebenen Salzen darstellen. Da Deltametall aus 45—55% Cu, 40—45% Zn und geringen Mengen Pb, Fe und Mn zusammengesetzt ist, so zeigt sich, daß unter der Einw. des Meerwassers Zink praktisch vollständig

aus der Legierung ausgelaugt wird. — *Kupfer*, das zwei Jahre hindurch in Meerwasser eingetaucht war, zeigte an seiner Oberfläche Cu_2O . — Ein Stück *Eisen*, welches mehrere Jahre im Erdboden gelegen hatte, ließ einen deutlichen Unterschied zwischen der äußeren u. inneren Schicht erkennen. Erstere zeigte D. 2,11, der Rückstand bei Behandlung mit HCl betrug 45,4%, und hiervon verschwanden bei Behandlung mit CrO_3 und H_2SO_4 19,6%; die innere Schicht hatte D. 2,53, der Rückstand bei Behandlung mit HCl betrug 35,1%, und bei Behandlung mit CrO_3 und H_2SO_4 verschwanden hiervon 16,1%. (Chemisch Weekblad 6. 150—53. 27/2. Leiden.) HENLE.

G. Gimel, *Befreiung des Weines vom schwefeligen Geschmack*. Das kürzlich zu diesem Zwecke vorgeschlagene Verf. mit Kupfervitriol zwecks Fällung von CuS ist wenig ratsam, da es nicht möglich ist, hier quantitativ CuSO_4 zuzugeben, und ein Überschuß von CuSO_4 schädlich ist. Das Verf. des Vf. besteht darin, in die Fässer mit Wein, welcher Geruch nach faulen Eiern hat, Kupferspäne zu geben (15 g auf den Hektoliter) und unter 3—4-maligem Schütteln, bezw. Bewegen 24 Stunden stehen zu lassen. Es bildet sich dann auf der Oberfläche des Kupfers eine schwarze Schicht von CuS , die leicht nach dem Herausnehmen des Kupfers abzukratzen ist. Ein Überschuß an Cu schadet nicht, da es unl. ist in Wein. Man wäscht das Cu mit wenig HNO_3 , dann mit W . und verwendet es von neuem. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 478—79. Dezember 1908. Inst. JACQUEMIN, Malzéville.) BLOCH.

Alfred Eisenstein und Otto Rosauer, *Über einige wichtigere Rohfette der Stearinindustrie*. Die Probenahme der festen Fette hat immer von der Stelle des Gefäßes zu erfolgen, von welcher aus die Füllung stattgefunden hat. Denn Schmutz und W ., die in dem während des Füllens noch fl. Fett suspendiert waren, setzen sich zum Teil an der der Einfüllöffnung entgegengesetzten Seite ab, bezw. reichern sich dort an. Besondere Sorgfalt ist bei dem an Schmutz und W . reichen *Palmöl* geboten; nach den vom Vf. mitgeteilten Palmölanalysen geht ein hoher Schmutzgehalt Hand in Hand mit einer hohen Säurezahl und dadurch mit dem Gehalt an freier S ., wodurch ein Verlust an Glycerin bedingt ist. Die Jodzahl des Fettes steht im allgemeinen im umgekehrten Verhältnis zum E . der Fettsäuren, dem Titer. Vf. teilt Analysen (Titer und Glyceringehalt) von Palmölen mit, die große Abweichungen auch bei Fetten gleicher Herkunft zeigen. Bei der Probenahme von *Talg* muß man nach mehreren Richtungen dem Fasse Proben entnehmen, da der *Talg* aus verschiedenen Schmelzen stammen kann. Analysen verschiedener Talgsorten (Pariser, Wiener, Budapester Ausschnittalg, Grazer, Triester und Dalmatiner Kerntalg) ergaben, daß die Fettsäuren der Kerntalge einen höheren E . als die der Ausschnittalge zeigen, und daß bei ersteren der E . um so höher ist, je südlicher ihr Herkunftsort liegt, da in Südösterreich dem *Talg* vielfach *Hammeltalg* zugemischt ist. Vff. teilen schließlich noch Analysen von 6 *Benzinknochenfetten* (W ., Aschengehalt, Hühner-, Säure-, Verseifungs- und Jodzahl, freie Fettsäuren, E . der Fettsäuren [Titer]) mit. (Seifensieder-Ztg. 36. 151—52. 10/2. und 180—81. 17/2.) ROTH-Cöthen.

W. M. Gardner, *Einige chemische Seiten der Textilindustrie*. Vortrag über die Bedeutung der Chemie für die Textilindustrie. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 13—14. 15/1. 1909. [9/11.* 1908.] Leeds. Yorkshire Section.) FRANZ.

O. Boudouard, *Einwirkung der Luft und Oxydationsmittel auf die Kohle*. Vf. hat den Einfluß der Oxydation der Kohle auf die *Verkokung* studiert u. zu diesem

Zwecke verschiedene Kohlensorten der Einw. der Luft bei gewöhnlicher Temp. und bei 100° ausgesetzt, sowie dieselben mittels HNO_3 oxydiert. Es ergab sich, daß die Kohle an der Luft, vor allem bei gleichzeitigem Erhitzen auf 100°, infolge von O-Absorption ihr Gewicht erhöht. Die zur Verkokung dienenden Kohlen verlieren durch diese Oxydation bei 100° völlig die Fähigkeit, Koks zu liefern; ferner enthalten dieselben nach der Oxydation *Huminsäure*, welche ihnen ursprünglich fehlte. Verwendet man ein energisches Oxydationsmittel, z. B. konz. HNO_3 , so erreicht man eine noch weitgehendere Oxydation u. eine dementsprechend größere Menge von Huminsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 284–86. [1/2.*]) DÜSTERBEHN.

H. Strache, *Ist die Wassergaserzeugung in Vertikalretorten ökonomisch?* Auf Grund praktischer Erfahrungen hält Vf., im Gegensatz zu KÖRTING und GEIPERT (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 1041; C. 1908. II. 2051), die Vertikalofenanlage für weniger zweckmäßig als die Wassergasanlage. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 164 bis 165. 20/2.) HENLE.

Jean Meunier, *Über die Verbrennung der Gase ohne Flamme und über die Entzündungsbedingungen durch Glühen.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 539. 759. 864; C. 1908. I. 1586. 1954. 2067.) Zu den Verss. diente ein gewöhnlicher Auerbrenner ohne Strumpf, dessen zentraler Metallstift eine aufrechte Platinspirale trug. Um letztere ins Glühen zu bringen, genügt es, die Lampe einige Sekunden zu brennen, darauf die Gaszufuhr durch Zusammenpressen des Gasschlauches zu unterbrechen und den Druck auf den Gasschlauch sodann langsam wieder aufzuheben. — Bekanntlich brennt im Auerbrenner kein reines Gas, sondern ein Gemisch von Luft und Gas, welches explosiv ist. Die Platinspirale glüht nun um so intensiver, je explosiver das Gasluftgemisch ist. — Preßt man den Gasschlauch plötzlich zusammen, so tritt eine leichte Explosion ein, und das Glühen hört allmählich auf. Hebt man den Druck auf den Gasschlauch plötzlich auf, bevor das Glühen völlig aufgehört hat, so tritt Explosion und Entzündung mit Flamme ein. — Bei völlig glühender Lampe kann man eine Entzündung mit vorausgehender Explosion durch einen plötzlichen Luftzug in der Nähe der Lampe, den man durch eine rasche Handbewegung, durch rasches Öffnen oder Schließen einer Tür etc. hervorruft, bewirken. Diese äußeren Einflüsse treten noch schärfer zutage, wenn die Lampe ohne Zylinder glüht.

Die Verbrennung ohne Flamme ist in Wirklichkeit eine lebhafte Verbrennung, wie die durch Explosion oder Flamme u. unterscheidet sich von den beiden letzteren Formen durch die Art ihrer Fortpflanzung durch die Gasschichten. Die Gasschichten konvergieren hier gegen die glühende Substanz, und die Verbrennung vollzieht sich nur an der Oberfläche dieser Substanz, während bei der *Explosion* die Richtung der Entflammung eine divergierende ist. Die Verbrennung in konvergierender Richtung kann daher auch leicht durch äußere Einflüsse gestört werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 292–94. [1/2.*]) DÜSTERBEHN.

Hugh Garner Bennett, *Das Gerben von Sohlleder mit Mimosarinde.* In Ggw. von Salzen kann man das Eindringen des Gerbstoffs der Mimosarinde in das Gerbgut durch schnelle Steigerung der Konzentration sehr beschleunigen, ohne eine körnige Struktur zu erhalten, die sonst bei adstringierenden Gerbstoffen leicht entsteht. Allerdings tritt hierbei Weichgerbung ein, die durch großen Säurezusatz nur zum Teil verhindert werden kann, so daß die Schnellgerbung mit Mimosa in den meisten Fällen ohne praktische Bedeutung ist. Die Mimosarinde gibt ihren Gerbstoff sehr leicht an W. ab, so daß man schon durch bloßes Auslaugen zu sehr starken Lsgg. kommt; da diese Lsgg. während des Gerbens nicht weich werden,

wird man annehmen können, daß die Rinde nur adstringierende Gerbstoffe, vielleicht sogar nur ein chemisches Individuum enthält. Ein weiterer Nachteil des Arbeitens mit reinem Mimosagerbstoff ist in den mangelnden säuernden Eigenschaften der Gerbbrühen zu sehen; doch scheint er mit Myrobalanen eine sehr gute Mischung zu liefern. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 1193—95. 31/12. [9/11.*] 1908. Leeds. Univ. Leather Industries Departm.)

FRANZ.

Patente.

Kl. 21b. Nr. 205692 vom 21/1. 1908. [2/1. 1909].

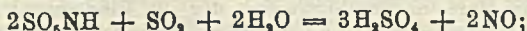
Charles Henry Clare, Stratham (New Hampshire, V. St. A.), *Elektrischer Sammler mit porösen Masseträgern*. Um bei elektrischen Sammlerzellen, bei denen die wirksame M. von porösen Platten getragen wird, die auf der einen Seite mit zellenartigen Vertiefungen zur Aufnahme der M. u. auf der Rückseite mit solchen Rippen oder Vorsprüngen versehen sind, daß beim Aneinanderstellen zweier Masse-tragplatten mit der Rückseite Längskanäle für den Elektrolyten entstehen, die im Betrieb sich ergebenden Dichtigkeitsunterschiede im Elektrolyten zum schnellen Ausgleich zu bringen, ist das Bündel, das aus den Masse-tragplatten und aus den an der wirksamen M. anliegenden Elektrodenplatten besteht, von einem oder mehreren Querdurchlässen durchsetzt, die mit den zwischen zwei benachbarten Masse-tragplatten befindlichen Längskanälen im Inneren des Bündels in Verb. stehen und infolgedessen der elektrolytischen Fl. einen raschen Zutritt zu dem Bündel ermöglichen.

Kl. 21b. Nr. 205922 vom 27/8. 1907. [11/1. 1909].

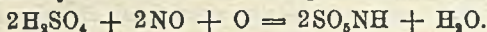
E. Schultz, Duisburg, *Elektrischer Sammler*. Bei diesem Sammler nehmen die Elektrodenplatten nach oben hin in ihrer Dicke gleichmäßig ab; infolge dieser ihrer *Keilform* wirken die Elektroden für die mechanische *Selbstdepolarisation* (d. i. für die selbsttätige Loslösung der Gasbläschen von den Elektrodenwänden) fördernd, da an derart nach oben hin abgeschragten Elektrodenflächen die Auftriebskomponente der an ihnen haftenden Gasbläschen mehr zur Wirkung als an senkrechten Elektrodenflächen kommt, und die Loslösung derselben zeitlich früher und gleichmäßiger erfolgt. Zudem hindern die aufsteigenden Gasbläschen einander nicht wie an senkrechten Flächen, da der Querschnitt des aufsteigenden Gastromes der senkrechten Projektion der geneigten Elektrodenwand entspricht, also bei weitem größer ist als bei der senkrechten Elektrodenwand, die außerdem eine nur geringer wirksame Oberfläche bietet als die abgeschragte Fläche. Auch wird das Herabfallen der aus der Elektrode herausgeschleuderten wirksamen M. langsamer erfolgen und dadurch die *Kurzschlußgefahr* vermindert.

Kl. 21b. Nr. 206108 vom 1/11. 1907. [18/1. 1909].

Ernst Waldemar Jungner, Kneippbad b. Norrköping, Schweden, *Mit Sauerstoff als Depolarisator betriebenes galvanisches Element mit zwei wirksamen Flüssigkeiten*. Bei diesem Element wird schweflige S. mit in hochkonzentrierter Schwefelsäure aufgelöster Nitrosylschwefelsäure zusammengebracht:



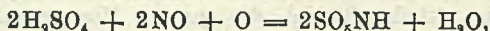
findet diese Rk. aber, wie bei dem neuen Element, in Ggw. von Sauerstoff (Luft) statt, so wird die Nitrosylschwefelsäure wiedergebildet:



Aus der überschießenden Schwefelsäure wird außerhalb des Elements durch Erhitzen mit Kohle irgendwelcher Art die schweflige S. regeneriert, so daß das Element nur Kohle verbraucht, deren Energie in Elektrizität umgewandelt wird. Danach besteht das neue Element aus zwei durch eine poröse Scheidewand getrennten Kammern, in deren jeder sich eine mit Kohlenstückchen umhüllte Kohlenplatte als Elektrode befindet, u. von denen die eine mit der *Auflösung von Nitrosylschwefelsäure in konz. Schwefelsäure*, die andere mit reiner Schwefelsäure gefüllt ist. In letztere wird ein Strom *schwefliger S.*, in erstere Sauerstoff (zweckmäßig Sauerstoff der Luft) eingeleitet. Die überschüssig gebildete Schwefelsäure wird aus der entsprechenden Kammer abgezapft u. wieder, wie oben angegeben, in SO_2 zurückverwandelt.

Kl. 21b. Nr. 206273 vom 31/10. 1907. [21/1. 1909].

Ernst Waldemar Jünger, Kneippbad b. Norrköping, Schweden, *Mit Sauerstoff als Depolarisator betriebenes galvanisches Element*. Bei diesem Element dient Sauerstoff als Depolarisator in der Weise, daß der an der positiven Polelektrode wirksame Elektrolyt aus *konz. Schwefelsäure gelöster Nitrosylschwefelsäure*, SO_2NH , besteht; ist bei der Depolarisation: $2\text{SO}_2\text{NH} + 2\text{H} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$ Sauerstoff zugegen, so wird die Nitrosylschwefelsäure zurückgebildet:



so daß letztere als Vermittler für die *Depolarisation mittels Sauerstoffs* (z. B. des Sauerstoffs der Luft) dient. Als Elektroden dient Stückenkohle, bezw. Stückengraphit. Bei Inbetriebsetzung des Elements wird die Kohle oxydiert:



Das entstehende Stickstoffoxyd verbindet sich aber unmittelbar mit dem zwischen den Graphitpartikelchen befindlichen Sauerstoff der Luft die durch ein Rohr eingeblasen wird, unter Zurückbildung von Nitrosylschwefelsäure nach der oben angegebenen Rk. Das Ergebnis wird also eine direkte Verb. zwischen der Kohle und dem Sauerstoff sein, während die übrigen reagierenden Stoffe unverändert bleiben.

Kl. 21b. Nr. 206350 vom 16/4. 1907. [26/1. 1909].

Wilhelm Herrmann, Düsseldorf, *Galvanische Batterie mit Flüssigkeitsumlauf und Depolarisation durch Einblasen von Luft oder anderen Gasen*. Bei dieser Batterie dient die zur Depolarisation eingeblasene Luft infolge ihrer eigenartigen Zuführung gleichzeitig dazu, den Elektrolyten fortwährend im Kreislauf zu bewegen, so daß einerseits die sich an den Elektroden bildenden Gasblasen durch die aufsteigenden Luftblasen abgelöst werden, andererseits aber auch gleichzeitig die an den Elektrodenflächen befindliche Flüssigkeitsschicht immer wieder durch neu zugeführte Fl. ersetzt, und ein fortwährendes Wechseln derselben erzielt wird.

Kl. 21b. Nr. 206623 vom 26/3. 1907. [30/1. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der franz.

Patentanm. vom 12/4. 1906 gewährt.)

Marius Joseph Denard und Molière Charles Thielliet, Lyon, *Chromgallerte, z. B. Chromgelatine enthaltendes Bindemittel für die wirksame Masse von Bleisammler elektroden*. Um ein Hart- u. Brüchigwerden der als Bindemittel für die wirksame M. von Bleisammler elektroden benutzten *Chromgelatine* zu verhindern, werden derselben *Asbestfasern*, vorteilhaft solche, welche durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Schwefelsäure und Natronwasserglas mit *Kieselsäuregallerte* imprägniert sind, zugesetzt.

Kl. 21b. Nr. 206715 vom 10/10. 1906. [28/1. 1909].

Berliner Akkumulatorenwerke, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Herstellung von mit Glasfasern versetzter wirksamer Masse für Sammlerelektroden. Beim Vermischen der Glasfasern, welche man in der wirksamen M. elektrischer Sammler zu verteilen wünscht mit der trocknen wirksamen Bleiverb., findet ein die Wrkg. des Faserzusatzes beeinträchtigendes Zerkleinern der *Glasfasern* statt, was gemäß vorliegendem Verf. dadurch vermieden werden soll, daß die Fasern (*Glaswolle, Glasscharpie* oder dergl.) durch Vermischen mit einer etwa aus Schwefelsäure bestehenden Flüssigkeit in eine Art von Emulsion übergeführt werden, bevor sie der wirksamen Masse zugesetzt werden. Hierdurch werden die Bestandteile der wirksamen M. an ihrer Oberfläche derart angefeuchtet, daß ihre zerreibende Wrkg., die sie sonst auf die Glasfasern ausüben, wesentlich vermindert oder vollständig aufgehoben wird.

Kl. 21c. Nr. 206059 vom 25/6. 1908. [13/1. 1909].

Jacob Breunig, Mainburg, Niederbayern, Verfahren zur Verhinderung des Auftretens elektrischer Ladungen in der freien Atmosphäre. Nach diesem Verf. soll das Auftreten der elektrischen Ladungen in der freien Atmosphäre dadurch verhindert werden, daß unter Einw. *radioaktiver Stoffe* eine Verteilung, bezw. Ableitung der Elektrizität in der Atmosphäre bewirkt wird. Dies kann in der Weise geschehen, daß große Flächen mit radioaktiven Substanzen in Form von dauerhaften Anstrichen oder Imprägnierungen überzogen werden, oder derart, daß radioaktive Substanzen in großer Flächenausdehnung mittels geeigneter Hilfsmittel (z. B. *Raketen*) in die Gewitterwolken selbst hineingebracht werden.

Kl. 21c. Nr. 206109 vom 17/2. 1907. [14/1. 1909].

Gebrüder Siemens & Co., Lichtenberg, Verfahren zur Herstellung elektrischer Leiter und Widerstandskörper aus leitenden Oxyden mit einem feuerfesten, isolierenden Überzug. Man hat bereits elektrische Leiter mit feuerfester Isolierschicht dadurch hergestellt, daß aus einem feuerfesten Material u. Kohle ein Körper geformt und dann durch Ausbrennen des Kohlenstoffes an der Oberfläche eine Isolierschicht erhalten wird, während das Innere des Körpers, das noch Kohle enthält, leitend bleibt. Nach vorliegendem Verf. wird ein ähnliches Resultat dadurch erzielt, daß ein aus *Titansuboxyd*, das mit Hilfe eines geeigneten Bindemittels plastisch gemacht wird, in bekannter Weise geformter Körper durch Erhitzen an der Luft bis auf eine gewisse Tiefe oxydiert wird, wodurch an der Oberfläche ein isolierendes Oxyd (z. B. *Titansäure*) entsteht. Dabei kann aus praktischen Gründen auch so verfahren werden, daß die Stellen, an welchen die Leiter oder Widerstandskörper an die Stromleitung angeschlossen werden sollen, beim Erhitzen an der Luft durch Kühlhalten oder Verhinderung des Sauerstoffzutritts geschützt werden zu dem Zweck, an diesen Stellen die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche zu sichern.

Kl. 21r. Nr. 205825 vom 12/10. 1907. [8/1. 1909].

Otto Vogel, Wilmersdorf b. Berlin, Vakuummetallampflampe mit flüssiger Kathode. Vakuummetallampflampen als Röhrenlampen mit fester Anode verlangen eine Zündvorrichtung zur Einleitung des Lichtbogens. Solche Vorrichtungen sind schon in den verschiedensten Ausführungen vorgeschlagen worden, doch erfüllen die meisten ihren Zweck nur sehr unvollkommen. Der zuverlässigste Weg ist das Kippen, doch ist er nicht überall anzuwenden. Ebenso sicher ist die Anordnung, daß man das an der Anode sich kondensierende Quecksilber auffängt, ansammelt und dadurch zur Zündung verwendet, daß man dasselbe als Strombrücke zwischen einer Hilfsanode und der Kathode verwendet; dabei kann es aber passieren, daß der aus dem Sammel-

raum am Anodenende der Lampe über eine Hilfsanode gehende Quecksilbervorrat nicht im geschlossenen Strahl zu der unten am anderen Rohrende befindlichen Kathode gelangt, sondern daß die gewünschte Strombrücke dadurch nicht zustande kommt, daß sich der Strahl in einzelne Perlen auflöst, wodurch die beabsichtigte Zündung naturgemäß vereitelt wird. Außerdem stören die während des Betriebes der Lampe oben über den Rand des Lampenrohres überlaufenden *Quecksilbermengen* die Ruhe des Lichtes. Zur Vermeidung dieser Übelstände ist bei der neuen *Quecksilberdampf Lampe* ein besonderes, am unteren Ende durch ein Ventil verschlossenes Sammelrohr angeordnet, durch welches das kondensierte Quecksilber in nächster Nähe der Kathode gesammelt und über eine Hilfsanode geführt wird, so daß das abfließende Metall nach geöffnetem Ventil als geschlossener Strahl die Kathode mit der Hilfsanode verbindet u. daher auch die Zündung vollkommen machen muß.

Kl. 21r. Nr. 206142 vom 12/2. 1908. [16/1. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 197382 vom 17/3. 1906; vgl. C. 1908. I. 1591.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrisches Licht aus pulverförmigem Wolframmetall oder anderen, schwer ziehbaren Metallen. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß in das Rohr (z. B. aus Stahl), in welchem das Metall gezogen werden soll, noch ein dünnes Röhrchen aus einem anderen sehr duktilen Metall (z. B. aus Kupfer, Silber oder Nickel) eingesetzt wird, in welches erst das zu ziehende Metallpulver, und zwar nicht zu fest, eingefüllt wird. Nach dem Ziehen wird das äußere Rohr beseitigt (z. B. durch Auflösen in Salz- oder Schwefelsäure), u. es verbleibt auf dem gezogenen Draht ein dünner Überzug aus dem Material der inneren Röhren (Silber, Kupfer, Nickel), welcher das Handhaben des Drahtes bis zur Fertigstellung der Lampe sehr erleichtert u. zum Schluß, z. B. durch starkes Erhitzen, z. B. mittels des elektrischen Stromes im Vakuum oder in einer verd. Wasserstoffatmosphäre, worin das Metall verdampft, entfernt wird. Dabei kann unter Umständen eine Legierung des Wolframs mit dem einhüllenden Metall besonders dadurch, daß die Temperatur des Fadens sehr schnell bis dicht an den Verdampfungspunkt des einhüllenden Metalles getrieben wird, und wenn das Wolframpulver nicht zu fest in das Metallröhrchen eingestampft ist, entstehen. Diese Legierungen haben einen mehr oder weniger hohen Grad von Duktilität, so daß es möglich ist, den so legierten Faden noch einem weiteren Walz- oder Ziehprozeß zu unterwerfen. Hierauf wird das zugesetzte Metall durch stärkeres Erhitzen ausgetrieben.

Kl. 21r. Nr. 206333 vom 31/7. 1906. [29/1. 1909].

Wolfram-Lampen Aktien-Gesellschaft, Augsburg, Stromleitende Verbindung zwischen Wolframglühfäden und Zuleitungsdrähten aus leichter schmelzbaren Metallen, wie z. B. Nickel. Diese stromleitende Verb. zwischen Wolframglühfäden und Zuleitungsdrähten aus leichter schmelzbaren Metallen, wie z. B. Nickel, ist dadurch gekennzeichnet, daß sie aus den *gesinterten Metallen der Eisengruppe* (Nickel, Kobalt, Eisen) oder Gemengen, bezw. Legierungen derselben besteht. Eine solche Verbindungsstelle (Lötstelle) wird erzielt, indem der Nickelzuleitungsdraht mit dem Wolframfaden durch einen Kittknoten aus genannten Metallen der Eisengruppe, bezw. deren Verb. (Oxyden, Chloriden) und einem organischen Bindemittel (Teer mit Ruß oder dgl.) verbunden, der Knoten durch Erhitzen carbonisiert u. dann in einer reduzierenden Atmosphäre (Wasserstoff bei Ggw. von Wasserdampf) im Strom erhitzt wird, wobei sich nach dem bekannten Wassergasprozeß aus dem Kittknoten eine Lötstelle aus gesintertem Metall bildet.

Kl. 21r Nr. 206911 vom 18/6. 1908. [4/2. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; vgl. C. 1908. I. 1007.)

Hans Kužel, Baden b. Wien und Julius Pintsch, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glühkörpern aus kolloidalen Metallen ohne Zusatz von kristallinischen Metallen*. Bei der Herst. von elektrischen Glühkörpern aus kolloidalen Metallen ohne Zusatz von kristallinischen Metallen nach dem Hauptpat. kann die Überführung der kolloidalen Fäden in fertige Glühfäden durch Stromerhitzung auch ohne vorangehendes Anwärmen derselben erfolgen, wenn sie durch einen elektrischen Strom höherer Spannung als zur Fertigformierung des Glühkörpern erforderlich ist, eingeleitet und hierauf vorteilhaft in einem Zuge, gemäß dem Hauptpat., weiter geführt und beendet wird. Diese Abänderung des Verf. des Hauptpat. beruht auf der Erkenntnis, daß es möglich ist, Strom auch durch ganz dünne und ausschließlich aus Kolloiden bestehende Fäden zu senden, wenn man ihm eine Spannung gibt, welche wesentlich höher ist als die für die Formierung der Fäden bisher benutzte Spannung von 110—220 Volt, und welche z. B. 400—1000 Volt je nach der Dicke des Fadens beträgt.

Kl. 21r Nr. 207163 vom 19/5. 1907. [9/2. 1909].

E. Goossens Pope & Co., Venloo, Holl., *Herstellung eines Glühfadens für elektrische Lampen aus metallischem Wolfram*. Die Herst. eines Glühfadens für elektrische Lampen aus metallischem Wolfram geschieht nach diesem Verf. in der Weise, daß zunächst aus dem wolframsauren Natriumsalz durch Salzsäure nach reduzierender Einw. von Gallussäure niedere Oxyde des Wolframs mit geringer Beimischung von organischer Substanz ausgefällt werden, worauf die aus dieser M. gepreßten Fäden in bekannter Weise durch Erhitzen im Kohlensäurestrom entkohlt und dann im Wasserstoffstrom zu metallischem Wolfram reduziert werden, welches nur höchstens 0,06% C enthält, der nur ganz unbedeutend herabmindernd auf den F. wirkt.

Kl. 21g. Nr. 206508 vom 22/6. 1907. [26/1. 1909].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von an Emanation reichem Wasser*. Zur Erzielung eines solchen W. wird mit *Emanation beladener Wasserdampf* in das W. eingeleitet. Mit *Emanation* beladene Luft eignet sich nicht so gut, da die *Emanation* von dieser stark zurückgehalten und daher beim Einleiten solcher Luft in W. ein erheblicher Teil der *Emanation* mit der nicht im W. absorbierten Luft wieder ins Freie und somit verloren gehen würde.

Kl. 22a. Nr. 206462 vom 19/11. 1907. [2/2. 1909].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von blauen bis violetten sekundären Disazofarbstoffen*. Dieses Verf. zur Darst. von blauen bis violetten sekundären Disazofarbstoffen besteht darin, daß man die Diazoverbb. der *1,5-Aminonaphtholsulfosäuren* mit einem als mittelständige Komponente geeigneten Amin verbindet, hierauf weiter diazotiert und alsdann mit *2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure*, bezw. *-7,1-disulfosäure* oder ihren Arylidoverbb. kombiniert.

Kl. 22a. Nr. 206463 vom 10/5. 1908. [2/2. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 204574 vom 11/2. 1908; vgl. S. 480.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffen*. Es hat sich gezeigt, daß man zu Farbstoffen von ebenso trefflichen Eigenschaften wie nach dem Hauptpat. gelangt, wenn man an Stelle von β -Naphthol die β -Naphtholmonosulfosäure-2,6 oder die β -Naphtholdisulfosäure-2,3,6 verwendet.

Die Nuancen der aus den genannten Naphtholsulfosäurefarbstoffen erzielten Lacke sind lebhafter als diejenigen der in der Patentschrift Nr. 204574 beschriebenen. Ferner liefert der Farbstoff aus der erstgenannten Monosulfosäure Lacke, welche noch gelber sind wie die mittels der β Naphtholkombination erzielten.

Kl. 22b. Nr. 205965 vom 6/5. 1903. [22/1. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 202398 vom 6/5. 1903; vgl. C. 1908. II. 1476.)

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Alizarins und der Anthraflavinsäure. Diese Sulfosäuren werden erhalten, indem man Alizarin und Anthraflavinsäure gemäß dem Verf. des Patents Nr. 202398 mit rauchender Schwefelsäure in Ggw. von Quecksilber behandelt. Das schöne karminrote Kaliumsalz der neuen Alizarinsulfosäure läßt sich durch Chlorkalium aussalzen, während ein Aussalzen der Säure zum Unterschied zu der gewöhnlichen Alizarin-3-sulfosäure nicht gelingt. Die wss. Lsg. ist dunkelrot, Chlorkalium gibt heiß darin sofort eine dunkelrote Lsg., welche beim Erkalten geliert. Kupfersulfat gibt mit der wss. Lsg. selbst in größeren Konzentrationen eine schöne purpurfarbene Lsg., Färbung der vorchromierten Wolle ähnlich, aber echter als die mittels der gewöhnlichen Alizarinsulfosäure.

Natronsalt der neuen Anthraflavinsulfosäure ist ll. im Gegensatz zu dem der gewöhnlichen Anthraflavinsulfosäure, deren Natronsalt selbst in geringem Überschuß von Natronlauge unl. ist; ebenso unterscheidet sich das leicht mit Chlorkalium auszusalzende Kaliumsalz scharf von dem der gewöhnlichen Sulfosäure durch Farbe (gelbes Pulver), Krystallform (nicht zugespitzte rechteckige Prismen), Löslichkeit (h. ohne Rückstand mit roter Farbe l., während das gewöhnliche selbst in der Hitze nur wl. ist), Verhalten der wss. Lsg. gegen Kupfersulfat (tiefrotbraune Lsg., gegen eine grünlichgelbe, sehr wenig intensive Lsg. des gewöhnlichen Kaliumsalzes). Die neue S. bildet einen viel beständigeren Kupferlack als die gewöhnliche. Diese färbt die mit Kupferoxyd vorgebeizte Wolle so gut wie nicht, während die neue S. ziemlich kräftig rotbraun färbt.

Kl. 22b. Nr. 206334 vom 25/7. 1907. [30/1. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung alkaliechter Diphenylnaphthylmethanfarbstoffe. Diese eine Alkaliechtheit wie die des Patentblaus zeigenden Diphenylnaphthylmethanfarbstoffe werden erhalten, wenn man tetraalkylierte Diaminobenzhydrole, wie das Tetramethyl- u. Tetraäthyl-*p*-diaminobenzhydroly, mit 1-Naphthol-3,8-disulfosäure oder mit 1-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure kondensiert und die entstehenden Leukosäuren (z. B. mittels Bleisuperoxyd) oxydiert.

Kl. 22b. Nr. 206464 vom 19/12. 1907. [3/2. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von braunroten Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. Nach Pat. 136015 (vgl. C. 1902. II. 1233) erhält man einen gelben Küpenfarbstoff durch Erhitzen von 2-Aminoanthrachinon mit wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 250—280°. Wird dagegen die Einw. des Aluminiumchlorids auf 2-Aminoanthrachinone gemäß vorliegenden Verf. ausgeführt in Ggw. von Nitrobenzol, so erhält man neue Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, welche ungebeizte Baumwolle aus der alkal. Hydrosulfatküpe in rötlichbraunen Nuancen von großer Echtheit anfärben. Außer dem 2-Aminoanthrachinon beschreibt die Patentschrift noch die Farbstoffe aus 2,6- u. 2,7-Diaminoanthrachinon.

Kl. 22c. Nr. 206465 vom 29/2. 1908. [3/2. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192529 vom 20/11. 1906; vgl. C. 1908. I. 573.)

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. Els., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Galloeyanine mit Aminen*. Das Ergebnis des Verf. des Hauptpat. wird gemäß vorliegendem Verf. in glatterer und vorteilhafterer Weise erreicht, wenn man die Oxydation statt durch Nitro-kohlenwasserstoffe durch *gasförmigen Sauerstoff* bewirkt, indem man während der Kondensation der Galloeyanine mit dem Amin die Reaktionsmasse energisch mit Sauerstoff in Berührung bringt, wobei man sich zur Erleichterung der Oxydation eines *Sauerstoffüberträgers*, wie z. B. Mangan-, Eisen- und Vanadiumverbindungen, bedienen kann. Beschrieben ist die Darst. des *Anilidogalloeyanins*, welches zunächst noch die Carboxylgruppe enthält und direkt isoliert oder durch allmähliches Erhitzen der Reaktionsmasse auf 100° in die entcarboxylierte Anilidoverb. übergeführt wird.

Kl. 22c. Nr. 206646 vom 6/11. 1907. [6/2. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von violetten bis blauen Azinfarbstoffen*. Nach Pat. 86224 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. R. 466) werden diese Farbstoffe bereits, aber in schlechter Ausbeute erhalten, indem man *p-Diamine*, die eine freie Aminogruppe enthalten, zusammen mit substituierten *1-3-Naphthylendiaminen* und deren Derivaten mit Oxydationsmitteln, wie Bichromat, Eisenchlorid, Superoxyden, behandelt. Die Ausbeute wird nun fast quantitativ, wenn man die Oxydation an Stelle der genannten Mittel mit *Sauerstoff* oder Luft in Ggw. von *Kupferoxydammoniak* vornimmt. Letzteres wirkt dabei lediglich als Kontaksubstanz und kann infolgedessen in ganz minimalen Mengen zur Anwendung gelangen, so daß auch ein nachheriges Entfernen der kleinen Kupfermenge aus den gebildeten Farbstoffen ganz überflüssig ist.

Außerdem ist das neue Verf. ganz allgemeiner Anwendung fähig, indem beliebige *p-Diamine* und substituierte *p-Diamine* mit einer freien Aminogruppe, wie z. B. *p-Phenylendiamin* u. dessen Sulfo- und Carbonsäuren, *1:4-Naphthylendiamin* und dessen Sulfo- und Carbonsäuren, *p-Aminomonoarylanilin*, *p-Aminodiphenylamin*, *p-p'-Diaminodiphenylamin*, *p-Aminodiarylanilin*, *p-Aminodimethylanilinsulfosäure*, *p-Aminodiphenylaminsulfosäure*, *Monoacetyl-p-p'-diaminodiphenylaminsulfosäure*, *p-Methoxy-p'-aminodiphenylaminsulfosäure*, *o-Methoxy-p'-aminodiphenylaminsulfosäure*, *Phenyl-1:4-naphthylendiamin* u. dessen *8-Sulfosäure* und *Benzidin* etc. verwendet werden können.

Kl. 22a. Nr. 205882 vom 6/12. 1905. [16/1. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 197165 vom 8/11. 1905; vgl. C. 1908. I. 1593.)

Gustav Eduard Junius, Hagen i. W., *Verfahren zur Herstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffs*. Der schwarze Farbstoff des Hauptpatentes kann auch erhalten werden, wenn man Schwefelnatrium und Schwefel nicht sukzessive, sondern gleichzeitig auf *p-Nitroso-o-kresol*, und zwar in sd. wss. Lsg. einwirken läßt. Dabei kann ein Teil des Schwefelnatriums durch kaust. Alkali oder Alkalicarbonate ersetzt werden, da sich anscheinend zuerst *p-Nitroso-o-kresolnatrium* bildet. Ferner können auch noch auf diese Weise mit Leichtigkeit die verschiedensten schwarzen Nuancen durch Änderung der Schwefel- und Alkaliquantitäten erhalten werden.

Kl. 22a. Nr. 206536 vom 29/1. 1908. [4/2. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 204772 vom 22/5. 1907; vgl. S. 601.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe*. Gemäß vorliegendem Verf. läßt sich die gleiche Rk., wie nach dem Hauptpat., auch mit den einfachen

Sulfiden, z. B. Alkalisulfiden und Sulhydraten, ausführen. Das so erhaltene *Mercaptan aus α -Chloranthrachinon* bildet aus Eg. orangefarbene Prismen, F. 187°. In alkoh. Alkali löst es sich mit violetter Farbe; konz. Schwefelsäure nimmt es mit rotbrauner Farbe auf und führt es rasch unter Änderung der Farbe nach Gelb u. Entw. von Schwefeldioxyd in das *Disulfid* über. Zur Rückverwandlung in das Mercaptan rührt man das Disulfid in etwa 50%ig. A. unter Zusatz von Natronlauge und Hydrosulfit bei 50°, wobei es in Lsg. geht, u. das Natriumsalz des Mercaptans sich schließlich abscheidet. — Das *Mercaptan aus β -Chloranthrachinon* bildet aus Pyridin gelblösliche Krystalle, deren Lsg. in konz. Schwefelsäure rot, und Alkali violettrot ist. — Das *Mercaptan aus 4,p-Tolylamino-1-chloranthrachinon* (erhalten durch Erhitzen von 1-Chlor-4-nitroanthrachinon mit p-Toluidin) bildet aus Pyridin dunkelblaue Nadeln, deren Lsg. in Pyridin violett, in konz. Schwefelsäure anfangs schmutziggelblich, dann violett ist. Durch Sulfieren erhält man einen violetten Wollfarbstoff. Das zunächst bei der Darst. erhaltene *Alkalisalz des 4,p-Tolylaminoanthrachinon-1-mercaptans* bildet dunkelblaue Nadeln. — *4-Aminoanthrachinon-1-mercaptan*, aus 1-Chlor-4-aminoanthrachinon (erhalten durch Reduktion des 1-Chlor-4-nitroanthrachinons), aus Pyridin bronzeglänzende Nadeln, die sich in Pyridin violettrot, in konz. Schwefelsäure orange-gelb lösen. Das zunächst erhaltene kristallinische *Natriumsalz* löst sich in W. mit blauer Farbe.

Kl. 22e. Nr. 205699 vom 8/3. 1908. [11/1. 1909.]

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des Indigos*. Es wurde gefunden, daß man Indigo bei Anwendung von konz. Schwefelsäure als Lösungs- oder Verdünnungsmittel überhaupt ohne Benutzung von Brom unter alleiniger Anwendung von *Bromwasserstoff* oder noch einfacher von *Bromsalzen* in glatter Weise bromieren kann. Je nach der Menge des benutzten Bromwasserstoffs bzw. Bromsalzes und der Reaktionstemp. erhält man *Mono-, Di-, Tri- und Tetrabromindigo*. Zur Darst. von Mono- bzw. Dibromindigo ist es zweckmäßig, Temp. unterhalb 15° anzuwenden. Selbst bei Überschuß von Bromwasserstoff geht die Rk. nicht leicht über die B. des Dibromindigos hinaus. Zur Erzeugung von Tri- bzw. Tetrabromindigo geht man zweckmäßig mit der Temp. bis auf 50°. Arbeitet man hierbei im offenen Gefäß, wobei eine teilweise Entweichung des Bromwasserstoffs möglich ist, so hat man einen entsprechenden Überschuß von Bromwasserstoff zu nehmen. Statt direkt vom Indigo auszugehen, kann man auch aus niedriger bromiertem Indigo, wie z. B. Mono- oder Dibromindigo, auf die angegebene Weise zu höher bromiertem Indigo gelangen oder auch z. B. in *Mono- und Dichlorindigo* Brom einführen.

Kl. 22e. Nr. 206352 vom 24/10. 1907. [30/1. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 168683 vom 7/10. 1904; vgl. C. 1906. I. 1204.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von chloriertem β -Naphthindigo*. Das Verf. des Hauptpat. läßt sich gemäß vorliegendem Verf. auch auf *β -Naphthindigo*, bzw. *β -Naphthindigweiß* übertragen. Der so aus ersterem oder letzterem gemäß dem gegebenen Beispiel erhaltene Farbstoff bildet ein dunkelgrünes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe löst; in den meisten Lösungsmitteln ist es wl., leichter in Anilin und Nitrobenzol. Baumwolle wird in der alkal. Hydrosulfitküpe in grünen Tönen angefärbt, welche klarer und echter als die des *β -Naphthylindigos* sind. Je höher die Chlorierung ist, je größere Echtheit wird erzielt, wobei aber die Ausbeute leidet.

Kl. 22e. Nr. 206537 vom 6/3. 1907. [4/2. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182260 vom 14/11. 1905; vgl. frühere Zus.-Patt. 182261 u. 193150; C. 1908. I. 576.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung blauer schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe. Ein Wolle und Baumwolle aus der alkal. Küpe in lebhaften, rotatichig-blauen Nuancen färbender, in W. fast unl. Farbstoff wird gemäß dem Verf. des Pat. 193150 erhalten, wenn man an Stelle des Isatinchlorids hier dessen Halogensubstitutionsprodd., z. B. *Chlor- α -isatinchlorid*, mit 3-Oxy-(1)-thionaphthen in molekularen Mengen unter Ausschluß von W. kondensiert. Das genannte Halogensubstitutionsprod. des Isatinchlorids wird durch Behandeln des Chlorisatins mit Phosphorpentachlorid erhalten.

Kl. 22e. Nr. 206538 vom 28/4. 1907. [3/2. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182260 vom 14/11. 1905; vgl. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung blauer schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe. Das Verf. des vorstehenden Zus.-Pat. 206537 wird dahin abgeändert, daß an Stelle des Oxythionaphthens dessen *Halogensubstitutionsprodd.* verwendet werden, wodurch die Nuance des entstehenden Farbstoffs etwas röter wird.

Kl. 22f. Nr. 206466 vom 22/10. 1907. [4/2. 1909].

Louis Emile Nottelle, Paris und Maurice Jules Corblet, Vernon, Frankr., Verfahren zur Herstellung von Ultramarin. Das Wesen des neuen Verf. besteht darin, daß man das bisher in zwei Phasen, dem Rot- oder Grünbrand und dem Blaubrand, ausgeführte Brennverfahren in kürzerer Zeit durchführen kann, wenn man das Brennen der Einsätze in drei Phasen vornimmt. Dementsprechend erhitzt man die üblichen Ausgangsmaterialien zunächst etwa 3 Stdn. lang unter Ausschluß von Luft auf 650—700°, steigert alsdann die Temp. auf 850—900° und voroxydiert die Reaktionsmasse anfangs lediglich durch Lüftung, dann durch vorsichtiges Rühren und schließlich durch energisches Umrühren etwa eine Stunde lang, worauf die Oxydation der M. in der Weise zu Ende geführt wird, daß man, wiederum bei der Temp. von 850—900°, ein geeignetes Oxydationsmittel, wie Salpeter oder eine sauerstoffreiche Manganverb., insbesondere aber Natriumchlorat, in die M. so lange einführt, bis der gewünschte blaue Farbenton erreicht ist.

Kl. 22h. Nr. 206144 vom 22/5. 1907. [26/1. 1909].

Felix Daum, Köln, Verfahren zur Herstellung dauernd unveränderlicher Schellack-Präparate. Eines der üblichen Reinigungsverff. für Schellack besteht darin, daß das in Alkali gelöste und in dieser Lsg. durch Bleichen entfärbte Rohprod. (Stocklack u. dgl.) mittels SS. ausfällt. Der so erhaltene Schellack enthält aber eine Menge wss. Einschlüsse, welche mit der Zeit für sich allein oder in Verb. mit Luft eine schädliche chemische Wrkg. auf den Schellack ausüben und ihn entweder unl. machen oder zerbröckeln lassen, so daß er unansehnlich und daher schlecht verkäuflich ist. Diesen Übelständen abzuweichen, wird nun der durch Fällung erhaltene, mehr oder minder wasserhaltige Schellack mit kleinen Mengen von Lösungsmitteln wie A., oder auch Boraxlösung in eine dickflüssige Form gebracht und alsdann vollständig getrocknet, so daß er durchscheinend und gänzlich wasserfrei wird.

Kl. 22h. Nr. 206447 vom 8/5. 1906. [26/1. 1909].

Johann Joseph Bischoff, Berlin, Verfahren zur Herstellung eines Schellackersatzes. Dieser Schellackersatz wird erhalten, indem man eine alkoh. *Kopalharzlösung* mit *Olein* innig vermischt und den A. abtreibt.

Kl. 23b. Nr. 205883 vom 31/3. 1907. [20/1. 1909].

Louis Georg Leffer, Köln-Lindenthal, *Verfahren zum Parfümieren von Mineralölen*. Um den Mineralölen den unangenehmen Geruch zu nehmen, wird denselben neben einem *Riechstoff* (äther. Öle, z. B. Terpene, Eukalyptus, Citronen-, Bergemotte-Neroli-Öle) eine *höhere Fettsäure*, insbesondere *Stearinsäure*, aber auch *Leinöl-säure*, *Holzölsäure* als Fixierungsmittel zugesetzt.

Kl. 23c. Nr. 206305 vom 23/2. 1906. [1/2. 1909].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H. und Georges Imbert, Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung von Seifenpräparaten zu Emulsionszwecken aus Oxyhalogen- oder Halogenfettsäuren*. Ein großes Emulgiervermögen besitzende Seifenpräparate werden aus Oxyhalogen- oder Halogenfettsäuren durch Erhitzen dieser SS. mit Alkalien oder deren Carbonaten erhalten, wenn die freien oder kohlensauren Alkalien in solcher Menge angewendet werden, die zwar ausreicht, die abgespaltene Halogenwasserstoffsäure ganz zu binden, aber nicht genügt, die gesamten SS. vollständig zu neutralisieren.

Kl. 28a. Nr. 206166 vom 6/1. 1906. [3/2. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Entfärbung von Gerbstoffextrakten*. Um eine vollständige Zerstörung der Farbstoffe der Gerbstoffextrakte und damit eine dauernde Entfärbung derselben zu erzielen, werden dieselben an Stelle der bisher hierzu verwandten Bleichmittel, wie schweflige S., Bisulfite oder Hydrosulfite, mit *Formaldehydsulfoxylaten* in reiner Form oder in Verb. mit *Formaldehydbisulfiten* behandelt.

Kl. 30h. Nr. 205759 vom 7/5. 1907. [16/1. 1909].

Degen & Kuth, Düren, Rhld., *Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Verbindungen aus Eisensalzen und oxymethylanthrachinonhaltigen Stoffen*. Dieses Verf. bezweckt die Herst. eisenhaltiger Präparate aus *Rhabarberwurzel* und anderen *oxymethylanthrachinonhaltigen Drogen* oder Stoffen und Eisensalzlösungen, welche als „unverträgliche“ Arzneimischungen bei ihrer Mischung unl. Ndd. ausscheiden, die weder durch S. noch durch Alkalien wieder in Lsg. zu bringen sind. Um dies dennoch zu erreichen und ein wasserlösliches, die wirksamen Bestandteile des Rhabarbers neben Eisen enthaltendes Prod. zu erhalten, wäscht man gemäß dem vorliegenden Verf. die zunächst entstandenen Ndd. aus und bringt sie bei Ggw. von *Mannit* durch geringe Mengen von Alkalien in Lsg. An Stelle von Mannit kann irgendeine andere mehrere Alkoholgruppen enthaltende ähnliche Verb. verwendet werden.

Kl. 30h. Nr. 205924 vom 3/6. 1908. [18/1. 1909].

Alfred Stephan, Wiesbaden, *Verfahren zur Herstellung eines Asthmamittels aus Stechapfelblättern und Salpeterlösungen*. Um bei der Herst. des bekannten Asthmamittels aus den Blättern von *Datura Stramonium* (*Stechapfel*) durch Tränken mit Salpeterlsg. ein Prod. zu erhalten, worin der Salpeter, in nicht krystallisiertem Zustande, gleichmäßig verteilt und derartig fixiert enthalten ist, daß er nicht wie bisher, wo er im krystallisierten Zustande ausgeschieden wurde, abfallen kann, werden die Stechapfelblätter mit einer Lsg. von *Gelatine* oder ähnlichen Krystallisation verhindernden und fixierend wirkenden Mitteln, wie *Gummi arabicum*, *Pflanzenschleime*, *harzsaure Alkalien* und Salpeter, in W. getränkt und darauf getrocknet.

Kl. 30h. Nr. 206467 vom 24/10. 1907. [1/2. 1909].

Max Penschuck, Offenbach a. M., *Verfahren zur Herstellung eines entbitterten, in Wasser klar löslichen, zinkfreien Extrakts aus der Cascara-Sagrada*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß das *Cascara-Sagrada-Extrakt* mit Hilfe von *Zinkoxyd* vollständig entbittert werden kann, ohne daß dabei wie bei der bisher vorgeschlagenen Entbitterung mittels gebrannter Magnesia wirksame Bestandteile des Extraktes verloren gehen. Demgemäß besteht das Verf. darin, daß man das Rindenpulver der Droge oder dessen Extrakt mit Zinkoxyd und W. erwärmt und das filtrierte Extrakt im Vakuum konzentriert.

Kl. 30h. Nr. 206508 vom 7/7. 1905. [4/2. 1909].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Entwicklung von Kohlensäure für Bäder*. Dieses Verf. zur Entw. von Kohlensäure für Bäder aus SS. und kohlensauren Salzen zum Zwecke eines gesteigerten Gehaltes der Bäder an freier Kohlensäure besteht darin, daß man die Einzelbestandteile bei Anwesenheit hinreichender Mengen wasserlöslicher, indifferenten, die Viscosität des W. erhöhender Verdickungsmittel (*Kolloide*, wie Leim, Eiweißstoffe, Schleimstoffe, Gummi oder Dextrin) aufeinander einwirken läßt.

Kl. 39b. Nr. 205705 vom 22/1. 1907. [11/1. 1909].

Leo Horwitz, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer elastischen plastischen Masse aus Acetylen*. Das bekannte Verf. zur Darst. von plastischen MM. durch Einw. von Acetylen auf Metalle wird nun dahin verbessert, daß das Acetylen in Mischung, bezw. Verdünnung mit dasselbe nicht angreifenden Gasen, wie Sauerstoff, zur Einw. auf eine *Mischung* von *Kupfer* u. *Nickel* oder *schwammiges Chrom* oder *Platinasbest*, mit oder ohne Druck, gebracht wird, wobei letztere auch mit Sauerstoff abgebenden Stoffen, wie Nitraten, Chloraten, Superoxyden (z. B. Blei- oder Mangansuperoxyden), gemischt sein können. Die Metalle wirken bei dem Prozeß offenbar nur als *Katalysatoren*, u. es werden so plastische MM. mit einem äußerst geringen (bisher nicht erreichten) Metallgehalt (bis unterhalb 0,2%) erhalten.

Kl. 39b. Nr. 205865 vom 16/1. 1907. [12/1. 1909].

Massimo Tortelli, Genua, *Verfahren zur Behandlung der Rückstände und Abfälle von Celluloid*. Dieses Verf. zur Aufbereitung von Celluloidabfällen, bezw. -rückständen besteht im wesentlichen in einem *Dinitrierverfahren* behufs Trennung des Camphers von der Cellulose, u. zwar in der Weise, daß Schwefelnatrium oder allgemein Sulfide, Hydrosulfide, Polysulfide oder Sulfocarbonate der Alkalimetalle, alkal. Erdmetalle oder Erdmetalle oder verd. Salpetersäure benutzt werden, um die Salpetersäureester der Cellulose zu zerlegen u. hierbei gleichzeitig die regenerierte Cellulose und den Campher als Gemenge zu erhalten, aus dem der Campher durch eine einfache Dest. entfernt wird.

Kl. 39b. Nr. 205886 vom 15/5. 1907. [20/1. 1909].

Degen & Kuth, Düren, Rhld., *Verfahren zur Herstellung von Kautschuklösungen*. Zur Herst. dieser, den Kautschuk im vulkanisierten Zustand enthaltenden Lsgg. werden Kautschuklsgg. mit *Jodlsgg.*, insbesondere eine Lsg. von Kautschuk in *Tetrachlorkohlenstoff* mit *Jodtetrachlorkohlenstofflsg.* in der Kälte behandelt. Die bis dahin dickflüssige Kautschuklsg. wird dabei dünnflüssig und verliert ihre Klebrigkeit. Sie ist filtrierbar und sterilisierbar. Für chirurgische Zwecke hat sie daher als *Ersatz der Gummihandschuhe* u. zur Erzielung *keimfreier Operationsflächen* eine erhebliche Wichtigkeit. Sie dringt in die Poren der Haut außerordentlich tief ein u. hinterläßt beim Verreiben einen völlig festhaftenden, nicht wie der Überzug aus unvulkanisierter

Kautschuklsg. abreibbaren und nicht klebenden, elastischen Überzug. Die vulkanisierten Kautschuklsgg. sollen auch zur Imprägnierung von Geweben Verwendung finden, da diese Lsgg. in die Gewebe eindringen und nicht den Kautschuk an der Oberfläche abscheiden, wie das bei unvulkanisierten Kautschuklsgg. der Fall ist. Derartig imprägnierte Gewebe bedürfen auch keiner weiteren Vulkanisation.

Kl. 39b. Nr. 206048 vom 26/4. 1906. [21/1. 1909].

Franz Fritzsche & Co., Hamburg, *Verfahren zur Gewinnung eines benzinlöslichen Gummis aus vulkanisiertem Kautschuk mittels Terpeneol*. Es ist bekannt, daß vulkanisierter Kautschuk durch Kochen mit KW-stoffen, wie Terpentinöl, Petroleum oder Naphthalin, ganz oder teilweise in Lsg. gebracht werden kann, und nach dem Vertreiben des Lösungsmittels wiedergewonnener Kautschuk zurückbleibt, welcher aber in Bzn. oder gleichartig niedrig sd. Lösungsmitteln in der Kälte unl. ist und nur aufquillt, in der Wärme aber schwer und nur teilweise l. ist. *Benzinlöslicher Kautschuk* wird nach vorliegendem Verf. erhalten, wenn als Lösungsmittel rohes *Terpeneol*, wie es durch Hydratierung des Terpentinöls mit wasserhaltigen SS. und danach folgende Zerlegung mit erhitzten, verd. SS. gewonnen wird, benutzt und das Lösungsmittel wie bisher ganz oder teilweise entfernt wird. Die nunmehr leicht herzustellende Benzinkautschuklsg. kann z. B. zu Leinöl oder Leinölfirnis zugesetzt werden, ohne sie zu trüben und Ausfällungen zu bewirken, und eignet sich daher diese Lsg., bezw. das benzinlösliche Prod. selbst besonders zur Darst. von Lacken, Firnissen, Ölen, Imprägnierungsmitteln, Kitten, Zementen, Klebmitteln etc.

Kl. 39b. Nr. 206223 vom 30/11. 1907. [30/1. 1909].

Karl Lengfellner, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer als Radbereifungsmaterial verwendbaren elastischen Masse*. Diese M. wird erhalten durch Vermischen gleicher Teile *Celluloid* und *Rohkautschuk* mit *Korkpulver*, zweckmäßig bei Ggw. eines geeigneten Lösungsmittels für Kautschuk und Celluloid. Die neue M. ist elastischer und weniger feuergefährlich als die bisher bekannten, aus Celluloid und Korkpulver bestehenden *Radbereifungsmassen*.

Kl. 39b. Nr. 206471 vom 26/3. 1907. [8/2. 1909].

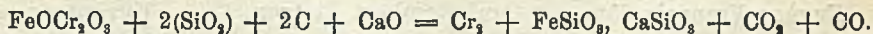
Pascal Marino, High Holborn, London, *Verfahren zur Herstellung von unentzündlichem Celluloid*. Das bisher mit Zinkchlorid, Ammoniumchlorid, Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat oder Alaun unverbrennbar und unentflammbar gemachte, aus Nitrocellulose, Glycerin u. Kohlenstofftetrachlorid hergestellte Celluloid bringt den Nachteil, daß es wegen der Wasserlöslichkeit dieser Salze nicht mit W. in Berührung kommen darf, da es sonst die Unverbrennbarkeit verlieren würde. Bei der Verwendung alkohollöslicher Salze tritt außerdem auch noch der Übelstand auf, daß homogene Prodd. nicht erhalten werden können, weil die in A. gelösten Salze durch den Zusatz von Kohlenstofftetrachlorid wieder ausgefällt werden. Nach vorliegendem Verf. geschieht daher die Darst. unentzündlichen Celluloids in der Weise, daß man *wasser- und alkoholumlösliche Erdalkali- oder Metallsalze* in *Essigsäure* löst, die Lsg. mit *Kohlenstofftetrachlorid* oder *-bromid*, *Chlorpikrin*, *Nitrokohlenwasserstoffen* und *Celluloid* vermischt und trocknet. Von den für genannten Zweck geeigneten Salzen nennt die Patentschrift die folgenden: *Aluminiumjodid*, *Bariumchromat*, *zweibasisches Bariumphosphat*, *dreibasisches Bariumphosphat*, *Bariumpyrophosphat*, *Calciumarsenat*, *Calciumarsenit*, *basisches Calciumphosphat*, *unterphosphorsaures Calcium*, *Chromoxyd*, *Kobaltphosphat*, *phosphorsaures Eisenoxyd* und *solches Eisenoxydul*, *pyrophosphorsaures Eisenoxyd*, *Bleifluorid*, *basisches Bleinitrit*, *Magnesiumpyrophosphat*, *Nickelphosphat*, *Silberarsenat*, *Silberphosphat*, *Silberpyrophosphat*, *Natriumperjodat*, *Zinnsäure*.

Kl. 39 b. Nr. 207018 vom 4/3. 1908. [17/2. 1909].

George Vincent Frye, Lexington (Ohio, V. St. A.), *Verfahren zur Fällung von auf plastische Massen zu verarbeitendem Casein aus Milch*. Die beiden bisherigen Verff., die festen Bestandteile der Milch sei es durch SS., sei es durch den elektrischen Strom abzusecheiden, ermöglichen beide, für sich angewendet, nicht die Abscheidung aller Eiweißbestandteile der Milch; durch eine Kombination beider in der Art, daß der Behandlung mit SS. eine elektrolytische vorangeht, sollen die festen Bestandteile vollkommen und in kürzester Zeit aus der Milchflüssigkeit abgeschieden werden.

Kl. 40 c. Nr. 205789 vom 29/8. 1907. [18/1. 1909].

Emilien Viel, Rennes, Frankr., *Verfahren zur Darstellung von reinem Chrom aus seinen eisenhaltigen Verbindungen oder Legierungen*. Reines Chrom wird nach diesem Verf. dadurch aus seinen eisenhaltigen Verb. oder Legierungen erhalten, daß die betreffende Chromverb. mit einem *Erdalkali* oder *Erdsilicat* oder deren Bestandteilen, sowie gegebenenfalls mit auf einen Chromoxydgehalt berechneter Kohlenstoffmenge in Ggw. eines Überschusses der Base, wie Kalk oder Tonerde, kurze Zeit unter Vermeidung der Rückersetzung der Doppelsilicate in einem elektrischen Ofen bei sehr hoher Temp. behandelt wird, so daß rasch Eisenkalk- oder Tonerdedoppelsilicate u. Doppelsilicate von Kalk u. anderen in der chromhaltigen Verbindung enthaltenen Metallen gebildet werden, wie nachstehende Gleichung veranschaulicht:



Es entwickeln sich Kohlensäure u. Kohlenoxyd; etwaiger Sauerstoff wird durch die Elektroden des Ofens aufgenommen. Anstatt in der beschriebenen Weise zu arbeiten, kann man auch folgendermaßen vorgehen: Man behandelt den Chromit oder das Ferrochrom mit *Calcium- oder Aluminiumsilicat* ohne Kohle; es bilden sich Doppelsilicate und Chromoxyd. Die Silicate von Eisen und Mangan werden hierauf durch Kohle reduziert, um Ferromangansiliciumverb. zu erhalten, die in der Technik verwertbar sind, und es verbleibt Chromoxyd, das im elektrischen Ofen mit Kohlenstoff zu reinem Chrom verschmolzen wird.

Kl. 40 c. Nr. 205790 vom 10/1. 1908. [13/1. 1909].

Henri Herrenschildt, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Aluminium aus natürlichem Bauxit*. Das vorliegende Verf. verbindet die bisher übliche Reinigung des Bauxits und die Gewinnung des Aluminiums zu einem Arbeitsgang, in der Weise, daß man zunächst nach Pat. 204004 (vgl. C. 1908. II. 1839) den rohen Bauxit im elektrischen Ofen mit einer Borverbindung und Kohle behandelt, um durch Abscheidung des Eisens u. der Kieselsäure reinen geschmolzenen Bauxit zu erhalten. Die so erschmolzene gereinigte Tonerde wird, ohne sie vorher erkalten zu lassen, in einen anderen Teil des Ofens oder in einen zweiten Ofen abgezogen, wo sie nach den üblichen Verfahren zur Gewinnung von Aluminium weiterbehandelt wird.

Kl. 40 c. Nr. 205866 vom 12/6. 1907. [18/1. 1909].

Frederick Titcomb Snyder, Oak Park (Ill., V. St. A.), *Verfahren und Vorrichtung zum Reduzieren von Erzen oder Verbindungen solcher Metalle, die bei der Reduktionstemperatur dampfförmig sind, unter Verwendung eines elektrischen Ofens*. Das Wesen dieses Verf. besteht darin, daß man die bei der Reduktion entstehenden Gase und Dämpfe durch die kühl gehaltene Beschickung hindurch entweichen läßt so daß sich der Metaldampf in einer höheren Schicht der Beschickung kondensiert

und bei deren Heruntersinken sich allmählich verflüssigt, um in diesem Zustande abgezogen zu werden. Dies kann z. B. dadurch geschehen, daß man einen an sich bekannten Ofen mit mittels eines Wassermantels gekühlten Wandungen anwendet; die angereicherten Zinkdämpfe werden dann an den gekühlten Wandungen kondensiert und das fl. Metall läßt sich durch eine Öffnung abziehen, die durch das fl. Metall selbst gegen den Durchtritt der Gase abgeschlossen ist.

Kl. 40 c. Nr. 206148 vom 9/10. 1907. [29/1. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 200668 vom 1/3. 1907; vgl. C. 1908. II. 656.)

Eugène François Côte und Paul Rambert Pierron, Lyon, Rhône, *Elektrischer Ofen zur kontinuierlichen Gewinnung von Zink aus Erzen*. Gemäß vorliegender Abänderung des Ofens des Hauptpatentes soll der elektrisch beheizte Kondensator in die Mitte des ringförmig gestalteten Ofenraumes verlegt werden. Der Kondensator wird also von dem eigentlichen schmelzflüssigen Bade umgeben, welches durch Wärmeleitung einen nicht unerheblichen Teil von Wärme zur Beheizung des Kondensators abgibt und gleichzeitig eine schädliche Wärmestrahlung des Kondensators nach außen vermeidet, wobei auch ein Wärmeverlust der inneren Wandungen des Ofenringes unterbleibt, diese Wärme vielmehr zu nützlicher Arbeit verwendet wird.

Kl. 40 c. Nr. 206311 vom 19/5. 1908. [4/2. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 200668 vom 1/3. 1907; vgl. vorstehend.)

Eugène François Côte und Paul Rambert Pierron, Lyon, *Vorrichtung zur kontinuierlichen Gewinnung von Zink in flüssigem Zustand in elektrischen Öfen mit beheiztem Kondensationsraum*. Das im Kondensator des Ofens des Hauptpat. kondensierte Zink ist verunreinigt; es enthält besonders in dem Falle, daß rohe Blende mittels Eisen im elektrischen Ofen behandelt worden ist, Eisen, Blei, Schwefel, Kieselsäure und andere Verunreinigungen; das Metall muß durch Schmelzen gereinigt werden. Anstatt nun das Zink innerhalb des Kondensators wieder zu verschmelzen oder aber außerhalb des Kondensators im schmelzflüssigen Zustande zu erhalten, ist es einfacher, das geschmolzene Metall am Fuße des Kondensators schmelzflüssig zu erhalten, wozu bei der vorliegenden Vorrichtung ein mit dem Kondensator unmittelbar verbundener elektrischer Trog dient. Besonders vorteilhaft ist es, dabei gleichzeitig die Wärme auszunutzen, welche entsteht, wenn der elektrische Strom von der Heizelektrode des Kondensators auf die als Ableitung dienende Fußschale übergeht, wobei ein metallischer Kopf in Form eines Kragens, Ringes oder dergl. benutzt werden kann.

Kl. 40 c. Nr. 206472 vom 11/1. 1907. [5/2. 1909].

Eugène François Côte und Paul Rambert Pierron, Lyon, Rhône, *Verfahren und Vorrichtung zum niederschlagenden Schmelzen von Schwefelbleierzen und Schwefelantimonerzen im elektrischen Ofen*. Die große Schwierigkeit, die bei der Verhüttung von Blei und Antimon mittels Eisens im elektrischen Ofen zu überwinden ist, besteht in der Flüchtigkeit der beiden zu gewinnenden Metalle. Um einen kontinuierlichen Ofengang zu erhalten und um niemals den Ofen öffnen zu müssen, wenn er h. ist, was sehr wichtig ist, um nicht die Arbeiter der Einatmung der außerordentlich giftigen Dämpfe auszusetzen, ist vor allem nötig, daß der Betrieb es gestattet, durch ein Abstichloch Schwefeleisen u. die Schlacken abzusteichen. Man muß aber, um die Schlacken, die hauptsächlich aus Kalksilicaten bestehen, flüssig zu erhalten, die schmelzflüssigen Bäder, aus denen Blei und Antimon entstehen, auf eine Temp. bringen, bei welcher, wenn man nicht in besonderer Weise arbeitet, diese Metalle zum größten Teile verdampfen. Zu dem Zwecke wird nach dem vorliegenden Verf.

in den Ofen eine gewisse Menge mit Eisen und Flußmitteln gemischtes Erz eingebracht, während die Elektrode in Berührung mit der Sohle des Ofens ist, so daß kein Lichtbogen entsteht, sondern der Ofen mit Widerstandserhitzung geht u. somit auch anfangs keine Luftstöße entstehen können, die Staub im Moment der Beschickung aus dem Ofen herauszuschleudern vermöchten. Während dieser Zeit fließt das Metall, Blei und Antimon, auf die Sohle des Ofens unter die entstehende Schwefeleisenschicht, welche ihrerseits das freigewordene Metall gegen die Verdampfung schützt. Wenn die Rk. fast beendet ist, was man in der Praxis leicht feststellen kann, öffnet man das Stichloch, um das Metall abzustechen. Von diesem Augenblick an wird die Beheizung durch den Lichtbogen bewirkt, um das Schwefel-eisen leichtflüssiger zu machen, damit es abgestochen werden kann, u. endlich, um die Gangart zu schmelzen und den Ofen zu entleeren. Es ist dann keine Metallverdampfung mehr zu befürchten.

Kl. 42i. Nr. 205993 vom 2/2. 1906. [22/1. 1909].

Rudge-Whitworth Ltd., Coventry, Engl., John Vernon Pugh und Henry Leonard Heathcote, Erdington b. Birmingham, *Verfahren zur Bestimmung der Temperatur glühender Körper durch Vorschaltung von Strahlenfiltern, die komplementär zu der zu beobachtenden Strahlung gefärbt sind.* Die Best. der Temp. glühender Körper geschieht bereits mit Hilfe von Strahlenfiltern, die komplementär zu der zu beobachtenden Strahlung gefärbt u. in der Transparenz so abgestuft sind, daß sie das bei dieser Temp. ausgesandte Licht vollständig absorbieren; nach vorliegendem Verf. werden zu diesem Zweck als Strahlenfilter fl. Emulsionen oder Farblsgg. benutzt. Solche Filter bieten den Vorzug, daß man sie durch Änderung des Konzentrationsgrades oder der Schichtdicke sehr leicht und genau abstimmen kann. Zur Ausführung des Verf. bedient man sich dabei eines schirmartigen Trägers, an dem — ähnlich wie die Linsen eines Stereoskops — die Strahlenfilter angeordnet sind. Diese Strahlenfilter bestehen aus mehreren hintereinandergeschalteten, mit verschiedenen Farblsgg. gefüllten Zellen, deren Seitenwände zwecks Veränderung der Dicke der absorbierenden Schichten ausziehbar sind. Ferner kann als Strahlenfilter auch eine Reihe ineinander eingesetzter u. mit verschiedenartigen Farblsgg. gefüllter Gefäße benutzt werden; die Änderung der Dicke der absorbierenden Flüssigkeitsschichten erfolgt alsdann durch gegenseitige Verstellung der Gefäße.

Kl. 42i. Nr. 206283 vom 7/3. 1907. [4/2. 1909].

Salau & Birkholz, Essen, Ruhr, *Vorrichtung zur Bestimmung des Heizwertes von Gasen durch Messung der Temperatur einer von dem Gas gespeisten Flamme.* Diese Vorrichtung zur Best. des Heizwertes von Gasen durch Messung der Temp. einer von dem Gas gespeisten Flamme mit Hilfe der Längenänderung eines von den Verbrennungsgasen erhitzten Meßkörpers ist dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennungsluft durch einen Kamin angesaugt wird, der ausschließlich von der Prüfungsflamme geheizt ist, wobei die Verbrennungsluft durch entsprechende Führung von derselben Flamme vorgewärmt wird. Je höher also die Temp. der letzteren ist, um so mehr Zug wird der Kamin entwickeln, d. h. um so mehr Verbrennungsluft ansaugen; zugleich wird auch die angesaugte Luft entsprechend der Flammentemp. vorgewärmt werden. Die Vorrichtung besitzt ferner eine Einrichtung, welche bewirkt, daß die Anzeigevorrichtungen erst bei Temp. in Tätigkeit kommen, welche innerhalb der tatsächlichen Gebrauchsgrenzen des App. liegen, so daß also die Temperatursteigerungen und Schwankungen während des Anwärmens des App. so lange nicht gemessen werden, bis diejenigen Temp. sich einstellen, welche für die Heizwertbest. in Betracht kommen. Es können infolgedessen größtmögliche Maßstäbe gewonnen werden, ohne daß die Skalen oder Registrierstreifen über ein angemessenes Format vergrößert zu werden brauchen.

Kl. 42i. Nr. 206725 vom 10/7. 1907. [9/2. 1909].

Norma-Compagnie, G. m. b. H., Cannstatt, *Glutmesser mit Benutzung eines Schmelzkörpers zur Bestimmung der Gluthitze*. Bei der Bestimmung der Gluthitze mittels der bekannten Tonpyramiden (Segeberkel) oder der Salzkörperchen (Sentinellpyrometer) muß naturgemäß der Schmelzkörper bei jeder neuen Messung ersetzt werden; um dies zu vermeiden, ist bei vorliegendem Glutmesser der Schmelzkörper in kommunizierende Röhren eingeschlossen, so daß durch eine Lagenveränderung des Flüssigkeitsspiegels in der einen Röhre der Flüssigkeitsspiegel in der anderen Röhre mitbewegt wird und dessen Bewegung von außen sichtbar gemacht werden kann. Das Messen mittels dieses Glutmessers geschieht in der Weise, daß der auf den Schmelzkörper der einen Röhre wirkende Luftdruck geändert wird, wodurch beim Schmelzen des Schmelzkörpers die Lage des Flüssigkeitsspiegels oder der Luftdruck in der anderen Röhre sich ändert und an einem Manometer oder dergl. der Eintritt der Verflüssigung des Schmelzkörpers von außen erkenntlich wird.

Kl. 42i. Nr. 205708 vom 17/8. 1907. [12/1. 1909].

Paul Suchy, Berlin, *Bürette mit eingeschliffenem Glasstab für bakteriologische Zwecke*. Bei dieser Bürette bekannter Art für bakteriologische Zwecke kommuniziert eine in dem unteren schwach konisch geschliffenen Ende des Glasstabes vorgesehene gebogene Capillare in an sich bekannter Weise durch Drehung des Stabes mit dem unteren Ende einer in der Bürettenwandung vorgesehenen Ausbuchtung zwecks Entnahme von Tropfen der zu untersuchenden Fl., bezw. der in derselben enthaltenen Sedimente, welche sich beim Zentrifugieren in der Ausbuchtung angesammelt haben.

Kl. 80b. Nr. 206395 vom 15/9. 1906. [2/2. 1909].

Karl Fischer und Georg Fischer, Sulzbach, Oberpf., *Verfahren zur Erzeugung farbiger Tonwaren*. Zur Erzeugung farbiger Tonwaren von hohem sammetartigen Glanz, wie ihm die unter den Namen „*terra sigillata*“ bekannten römischen Tonwaren besitzen, werden die rohen (ungebrannten oder halbgebrannten) Gegenstände mit einem aus *Tonschlamm* gebildeten gefärbten Überzuge (der *Engobe*) versehen und dann poliert, worauf das Brennen erfolgt.

Kl. 85b. Nr. 205845 vom 29/1. 1907. [18/1. 1909].

Henri Bellanger, Saint-Denis, Frankreich, *Verfahren zur Reinigung von Wasser mittels Kalk und Bariumcarbonat*. Bei diesem Verf. zur Reinigung von W. mittels Kalk und Bariumcarbonat kommt *hydraulischer Kalk oder Zement* zur Verwendung, der vorher derart ausgewaschen worden ist, daß er sich nur noch langsam in W. löst, wodurch ein Kalküberschuß in dem aus der Reinigungsvorrichtung austretenden W. vermieden wird.

Kl. 89k. Nr. 205763 vom 9/3. 1907. [20/1. 1909].

Harburger Stärkefabrik Friedrich Thörl, Harburg, *Verfahren zur Herstellung von Stärke aus Körnerfrüchten in Stücken oder Strahlen*. Zur schnellen Herst. solcher Stärke wird nach diesem Verf. der aus der Stärke durch rasche Trocknung und nachheriges Mahlen hergestellte Stärkepulver durch Pressen unter starkem Druck in Tafeln oder Blöcke geformt, worauf diese Tafeln oder Blöcke in besonderen Kammern der Einw. eines Stromes von warmer, feuchter Luft ausgesetzt werden. Dabei können die Tafeln oder Blöcke vor der Behandlung mit warmer, feuchter Luft in Papier eingeschlagen oder in Kartons eingelegt werden.