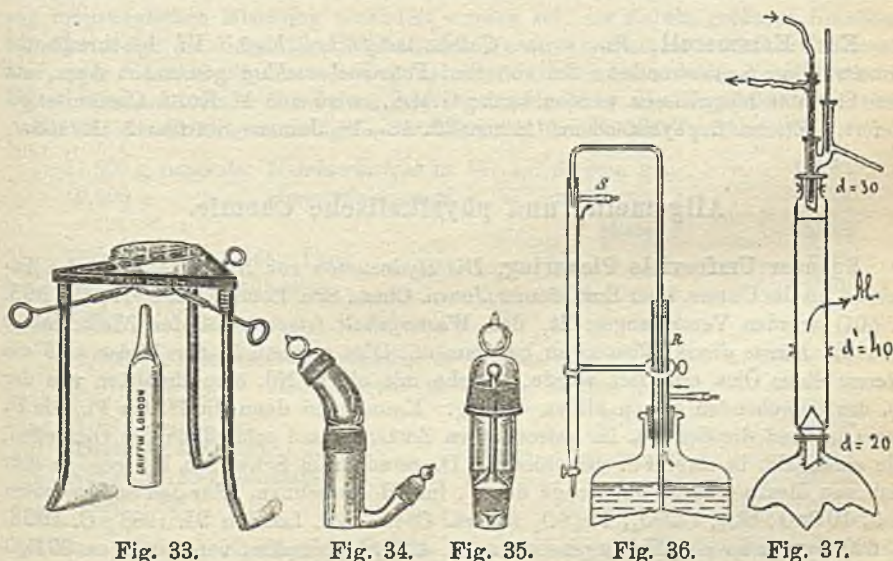


Apparate.

H. Rebenstorff, *Gestelle für einzelne Reagensgläser*. Um einzelne Reagensgläser aus der Hand stellen zu können, so daß der Inhalt gut sichtbar bleibt, empfiehlt Vf. ein einfaches Gestell, bestehend aus einem quadratischen Brettchen, aus dessen Mitte sich in wenigen Windungen eine Spirale erhebt; das obere Drahtende ist wieder herabgebogen u. führt durch das Brettchen, wo es innerhalb einer Aussparung auf der Unterseite mit dem anderen Drahtende zusammengedreht ist. Die Halter werden von GUSTAV MÜLLER in Ilmenau geliefert. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 22. 40. Januar.) BUSCH.

G. T. Holloway, *Tiegelhalter*. Den Tiegelträger, der drei Spitzen aus Quarz hat, sowie eine solche Quarzspitze, zeigt Fig. 33. Er ist als Halter auch für Schalen u. anders geformte Gefäße verwendbar u. zu beziehen von J. J. GRIFFIN & SONS, Ltd. London. (Chem. News 99. 119—20. 5/3.) BLOCH.



Wilh. Frommel, *Durchspühlwäggläschen*. Die beiden Arten von Wäggläschen, Fig. 34 u. 35, dienen hauptsächlich für zähe oder schmierende Substanzen, welche aus den üblichen Wäggläschen schwierig zu entleeren sind. Das erste Wäggläschen kann bei abgenommenem Deckel vom knieförmigen Aufsatz bis zum seitlichen, festen Ansatz in den Konus eines Trichters eingelegt u. so rasch verlust- u. gefahrlos durch einen kräftigen Strahl des k. oder h. Lösungsmittels gereinigt werden. Bei Wäge-

gläschen Fig. 35 erfolgt die Ausspülung ohne Trichter; es wird in einen Ring eingehängt, der auf einem Becherglas aufsitzt, dann wird der den Boden bildende eingeschlifene Stempel gehoben oder ganz herausgenommen und die Substanz in den Becher gespült. — Die Deckel sind aufgeschliffen oder eingeschliffen. — Zu beziehen von der Werkstätte für Forschungegeräte, Freiburg i. B. (Chem.-Ztg. **33**, 200. 23/2.)

BLOCH.

von Heygendorff, *Neue Bürette mit Vorratsflasche*. (Vgl. Fig. 36.) *R* ist ein starkes Glasrohr von 16 mm äußerem, höchstens 12 mm innerem Durchmesser und 30 cm Länge und enthält unten ein kurzes, dünnes Luftzuführungsrohr. Durch Blasen an der am starken Glasrohr *R* angesetzten Röhre, bezw. Saugen am Bürettenröhrchen *S* ist die Bürette zu füllen, wozu beide Röhrchen geöffnet sind. Dann ist das untere Ansatzröhrchen zu schließen, um die Vorratslg. von der Luft abzusperren. Nach dem Gebrauch sind beide Zuführungsröhrchen zu schließen. Der App. kann mit einem Griffe von der Flasche getrennt werden u. ist wenig brechbar. (Pharmaz. Ztg. **54**. 159. 24/2.)

BLOCH.

D. Gadaskin, *Über Trennungsmethoden von nahsiedenden Flüssigkeiten durch Destillation in der Laboratoriumspraxis*. Vf. kritisiert die Vorteile und Nachteile der gebräuchlichen Fraktionskolben mit Aufsätzen. Nebenstehender App. (Fig. 37), bei dem die Kolonne mit kleinen Stückchen von Aluminiumdraht gefüllt ist (die Durchmesser sind in mm angegeben), soll sich bei der Fraktionierung von Naphtha gut bewährt haben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**, 66—80. 30/1.)

J. Hudig, *Ein Dekantier- und Filtrierapparat*. (Chem.-Ztg. **33**, 298—99. 18/3.; Chem. News **99**. 112—13. 5/3. — C. 1909. I. 705.)

HENLE.

Karl Kommerell, *Ein neuer Galvanometernebenschluss*. Vf. beschreibt die Konstruktion u. Verwendung des von ihm *Potenznebenschluss* genannten App., auf den hier nur hingewiesen werden kann; G.M.S.; wird von M. KOHL Chemnitz geliefert. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22**, 13—18. Januar. Stuttgart.)

BUSCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Spencer Umfreville Pickering, *Die Hydratation von Niederschlägen*. Im Anschluß an die Unters. über Emulsionen (Journ. Chem. Soc. London **91**. 2001; C. 1908. I. 601) wurden Verss. angestellt, den *Wassergehalt* frisch bereiteter *Niederschläge* und die *Dichte dieses Wassers* zu bestimmen. Dies geschah in der Weise, daß die Menge eines Öles ermittelt wurde, welche mit einem Nd. eine Emulsion von der D. der umgebenden Fl. zu bilden vermag. Kennt man dann die D. der Fl., die D. des Öles und die des Nd. im getrockneten Zustande und schließlich die Ölmengen, die einen Nd. in zwei Fl. verschiedener D. gerade zum Schweben bringen, so läßt sich aus diesen Größen die Menge des W. im Nd. berechnen. Für den angewandten Nd., 10CuO , SO_2 , CaSO_4 , Na_2SO_4 (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1988; C. 1908. I. 600) wurde so ein Wassergehalt von ca. $42\text{H}_2\text{O}$ gefunden, von denen ca. $30\text{H}_2\text{O}$ beim Trocknen über NaOH abgegeben werden, deren D. sich zu 0,916 berechnet. Dieses W. hat also die D. des Eises und des Krystallwassers vieler Salze; da aber Krystallwasser nicht aus hexagonalen Eiskrystallen bestehen kann, und da es auch wenig wahrscheinlich ist, daß das W. in diesen amorphen Ndd. als Eis eingebettet ist, so wird man die Annahme machen müssen, daß festes u. flüssiges Wasser chemisch von einander verschieden sind. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 123—28. Febr. Harpenden.)

FRANZ.

E. Cuno, *Über Lösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 25. 346; C. 1908. I. 344.) Die Verss. des Vfa. sind zum Teil schon früher von J. M. BELL angestellt worden (Journ. of Physical. Ch. 9. 531; C. 1905. II. 1402). Die von diesem Forscher für ein kleineres Konzentrationsintervall vom Nichtelektrolyten aufgestellte Formel wird an dem größeren vom Vf. untersuchten Konzentrationsbereich nicht bestätigt. (Ann. der Physik [4] 28. 663—64. 2/3. [21/1.])
SACKUB.

H. N. Morse und W. W. Holland, *Die Regulierung der Temperatur bei der Messung des osmotischen Druckes.* (Vgl. S. 913.) Vff. beschreiben ausführlich die Maßnahmen, die getroffen wurden, um bei den verschiedenartigen Bädern, die bei den Unterss. über den *osmotischen Druck* benutzt wurden, eine möglichst vollkommene Temperaturkonstanz herbeizuführen, und so die durch Temperaturschwankungen bewirkten Schwankungen des osmotischen Druckes, die sogenannten „Thermometereffekte“, auszuschließen. Betreffs der Einzelheiten muß auf das Original und dessen Abbildungen verwiesen werden. (Amer. Chem. Journ. 41. 92—117. Februar 1909. [15/12. 1908.] JOHNS HOPKINS UNIV.)
ALEXANDER.

D. Gernez, *Über die vermutete Wirkung der Krystallisation auf die Änderung der Eigenschaften der Lösung eines Körpers, der aus der direkten Vereinigung zweier Lösungen hervorgeht.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 11; C. 1908. II. 664.) Schon vor 60 Jahren hat ein Forscher mit den Lsgg. von *Alkalitartraten* Verss. angestellt zur Entscheidung der Frage, ob durch die Krystallisation die aus der Mischung zweier Tartratlsagg. resultierende Verb. eine Lsg. von denselben Eigenschaften gibt wie die Mischung der beiden Komponenten. Er kam zu dem Schlusse, daß durch die Krystallisation des Doppelsalzes dessen Lsg. insofern im Vergleich zur ursprünglichen Mischung verändert worden sei, als sie ein größeres *Rotationsvermögen* zeige als diese. Der Vf. hat diese Verss. mit genaueren Meßvorrichtungen und unter Vermeidung eines im Original ausführlicher behandelten Fehlers wiederholt. Wie aus seinen Resultaten hervorgeht, bewirkt die *Krystallisation* keine Änderung des Rotationsvermögens der Mischung der beiden Tartrate:

11,500 g <i>neutrales Natriumtartrat</i> in W. auf 40 ccm gel.	14° 33'
9,200 g „ <i>Ammoniumtartrat</i> in W. auf 40 ccm gel.	16° 24'
Mittel	15° 28'
Mischung der beiden Lsgg.	15° 28'
Nach der Krystallisation	15° 28'
Temp.: 15°.	

11,500 g <i>neutrales Natriumtartrat</i> in W. auf 40 ccm gel.	14° 39'
11,310 g „ <i>Kaliumtartrat</i> in W. auf 40 ccm gel.	14° 03'
Mittel	15° 22'
Mischung der beiden Lsgg.	15° 24'
Nach der Krystallisation	15° 23'
Temp.: 20°.	

Man bekommt dieselben Werte, ob man die mehrere Tage nach der Krystallisation hergestellte Lsg. prüft oder die Lsg. der Mischung vor der Krystallisation. Die Zeit, während der das Doppelsalz krystallisiert bleibt, spielt also keine Rolle. Auch wenn man eine zweite Krystallisation vornimmt, ändert sich das Resultat nicht. Ein Analogon zur Multirotaion der Kohlenhydrate konnte nicht beobachtet werden.

In gleicher Weise wurde die Mischung von *Weinsäure* mit *NaOH* und *KOH* untersucht. Die erhaltenen Werte bestätigen, daß in bezug auf Rotationsvermögen

der entstehenden Verb. der Einfluß der Krystallisation gleich Null ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 537—41. [1/3.*]) BUGGE.

Carl Müller, *Messung hoher Spannungen und Bestimmung des Funkenpotentials für große Schlagweiten.* Es wird eine Versuchsanordnung ausgearbeitet, die es gestattet, konstante Spannungen bis zu 140 000 Volt mittels einer Influenzmaschine zu erzeugen u. zu messen. Dann wurden die Funkenpotentiale bei symmetrischer Anordnung und einseitiger Ladung für Kugeln wie für annähernde Ebenen innerhalb des Spannungsbereiches von 15 000—140 000 Volt bestimmt. In homogenen Feldern ergab sich ein nahezu lineares Ansteigen des Entladungspotentials mit wachsender Schlagweite. (Ann. der Physik [4] 28. 585—620. 2/3. 1909. [2/12. 1908.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Richard Lorenz und E. Lauber, *Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode.* (2. Mitteilung; vgl. S. 121.) Die in der ersten Mitteilung beschriebene Methode der Polarisationsentladung wurde auf Bleianoden angewendet. Die Aufladungsbedingungen wurden weitgehend variiert und die Entladekurven graphisch wiedergegeben. Ihre Knick-, bzw. Haltepunkte beweisen das Auftreten verschiedener, wohl definierter EMKK. die mit den Potentialen, die STRENTZ für Blei-Sauerstoffverb. erhalten, übereinstimmen. Bei der Entladung der positiven Akkumulatorplatte mit konstanter Stromstärke werden diese Punkte verwischt, weil bei der Stromentnahme des Bleisammlers mehrere Vorgänge gleichzeitig verlaufen können. Die ausführliche Diskussion der Versuchsergebnisse wird für später in Aussicht gestellt. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 157—61. 15/3. [5/2.] Zürich. Lab. für physik. u. Elektrochemie des Eidgen. Polytechnikums.) SACKUR.

H. Freundlich und E. Mäkel, *Über den absoluten Nullpunkt des Potentials.* Zwischen dem OSTWALD-PALMAERSchen und dem BILLITERSchen Nullpunkt des Potentials bestehen bekanntlich große Differenzen. Zur Aufklärung werden eine Reihe der Verss. BILLITERS nachgeprüft, zunächst diejenigen, bei denen aus dem Ladungssinn fallender Silberteilechen auf die Lage des Nullpunkts geschlossen werden kann (Ann. der Physik [4] 11. 923; Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 1902. 19; C. 1903. II. 982). Es ergab sich eine gute Reproduzierbarkeit dieser Messungen, der Ladungssinn des zwischen Ag-Elektroden fallenden Silbers ist nur von der Zus. der Lsg. abhängig. Im Gegensatz zu BILLITER wurde jedoch bewiesen, daß nicht die Konzentration der Ag⁺-Ionen allein, sondern auch die Ggw. anderer Ionenarten, besonders vom H⁺ und OH⁻-Ionen das Ladungsvorzeichen der fallenden Teilchen bedingt. Daher ist der entstehende Strom nicht auf die Ausbildung einer HELMHOLTZ-NERNSTschen Doppelschicht, sondern auf reibungselektrische Vorgänge zurückzuführen, was besonders durch die Übereinstimmung der Stromrichtung mit den Verss. von PERRIN über Elektroendosmose bewiesen wird (Journ. de Chim. physique 2. 601; 3. 50; C. 1903. II. 175. 1047). Diese Verss. gestatten daher keinen Rückschluß auf die Lage des Potentialnullpunktes.

Ferner wurden die Verss. wiederholt, bei denen eine Lsg. an ruhendem Quecksilber vorbeiströmte. Bei großer Strömungsgeschwindigkeit ergab sich bei verschieden konz. Quecksilbercyanidlsgg. ein Umkehrpunkt des Ladungssinnes bei einem Werte —0,5 Volt, der ungefähr mit dem OSTWALDSchen Nullpunkt übereinstimmt. Bei langsamerem Strömen wurden schlecht reproduzierbare Umkehrpunkte in der Nähe des BILLITERSchen gefunden, die jedoch wohl ebenfalls auf reibungselektrische Vorgänge zurückgeführt werden müssen. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 161—65. 15/3. [5/2.] Leipzig. Physik.-Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

F. C. Blake, *Der Einfluß von Temperatur und Quermagnetisierung auf den Gleichstromwiderstand des Wismuts und Nickels*. Die Literatur über den in der Überschrift genannten Gegenstand wird eingehend zusammengestellt. Zu den eigenen Verss. diente elektrolytisch gereinigtes *Wismut* und *Reinnickel*. Die Temperaturen wurden von -192 bis $+183^{\circ}$ und die Feldstärken von $0-36,6$ kg variiert. Von einer ausführlichen Widergabe der Versuchsergebnisse muß im Ref. Abstand genommen werden, besonders da sie für Bi noch nicht vollständig vorliegen. Bei Quermagnetisierung ist unter allen Umständen eine Widerstandsvermehrung, besonders bei tiefen Temp., vorhanden. (Ann. der Physik [4] 28. 449—75. 2/3. 1909. [11/12. 1908.] Berlin. BOSSCHA Lab.) SACKUR.

M. La Rosa, *Thermische Wirkungen des „singenden Bogens“; wahrscheinliches Schmelzen des Kohlenstoffs*. (Vgl. auch Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 200—1; C. 1908. I. 1517.) Der Vf. beschreibt einige Erscheinungen, die an den Kohlenstoffelektroden einer singenden Bogenlampe auftreten. Er schließt aus seinen Beobachtungen, daß bei der intermittierenden Entladung die *Kohlenstoffteilchen* infolge der hohen Temp. den flüssigen Zustand erreichen. Die Temp. des „singenden Bogens“ ist bei den Bedingungen, unter welchen sein Licht das Funkenspektrum liefert, höher als die des gewöhnlichen elektrischen Bogens. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 475—78. [22/2.*].) BUGGE.

Gouy, *Über die elektrischen Entladungen in starken Magnetfeldern*. Der Vf. untersucht die Einw. magnetischer Felder ($2000-4000$ Gauss) auf Ströme in verd. Gasen (*Luft*). Dabei tritt ein Aufhellen der magnetischen Kraftlinien, die über die Kathode gehen, auf. Diese „magnetokathodischen Strahlen“ waren bei den vorliegenden Verss. gut lokalisiert, d. h. nur die metallischen Kathoden bildeten ihren Ausgangspunkt. Bei Anwendung von zwei metallisch verbundenen Kathoden beeinflussen sich im allgemeinen die beiden Strahlenbüschel nicht. Fallen aber die magnetokathodischen Strahlenbündel zusammen (was man durch Drehen der Röhre bewirken kann), so erhellt sich der Raum zwischen den beiden Kathoden lebhaft, während gleichzeitig der dunkle Kathodenraum, nach der Seite der Aufhellung zu, kleiner wird. Bei äußerster Verdünnung treten diese Erscheinungen nicht ganz so deutlich auf. Um die Anode legt sich, wenn sie außer dem Bereich der magnetokathodischen Strahlen ist, ein heller Lichtkranz, der im Innern dunkel ist und je nach dem Grade der Verdünnung wächst. Seine Gestalt ändert sich in dem Maße, wie die Lage der Anode zum Magnetfeld wechselt. Trifft ein magnetokathodischer Strahl diesen Lichtkranz, so verschwindet er vollständig, bis auf einen kleinen Lichtfleck auf dem Strahl. Während ohne Magnetfeld an der Anode sich nur ein minimales Potentialgefälle nachweisen läßt, tritt bei Anwesenheit des magnetokathodischen Lichtkranzes ein bedeutendes Potentialgefälle auf. Dagegen wird in diesem Falle das Potentialgefälle an der Kathode stark vermindert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 455—58. [22/2.*].) BUGGE.

A. Wehnelt und F. Jentsch, *Über die Energie der Elektronenemission glühender Körper*. Nach der Theorie von RICHARDSON (Phil. Trans. 201. 516) gehorchen die von glühenden Körpern ausgeschleuderten Elektronen dem MAXWELLSchen Verteilungssatz; bei Temperaturen oberhalb 2000° übertrifft die in Form von Elektronen abgegebene Energie die Strahlungsenergie eines schwarzen Körpers. Die Vff. versuchen, diese Theorie quantitativ zu prüfen. Ein mit CaO überzogener, elektrisch erhitzter Pt-Draht diente als Strahler und wurde von einem positiv geladenen Metallcylinder umgeben. Der zwischen diesen beiden Elektroden übergehende Sättigungsstrom wurde in der üblichen Weise gemessen; er erfordert eine

Vergrößerung ΔJ des Heizstromes, damit der erhitzte Draht auf konstanter Temp. bleibt. Die Berechnung von ΔJ nach einer Formel von RICHARDSON steht jedoch nicht in quantitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung. Zwischen 900 u. 1200° sind die beobachteten Werte stets größer als die berechneten. (Ann. der Physik [4] 28. 537—52. 2/3. 1909. [30/12. 1908.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

P. Lenard und Sem Saeland, *Über die lichtelektrische und aktinodielektrische Wirkung bei den Erdalkaliphosphoren.* (Vgl. LENARD, KLATT, Ann. der Physik [4] 15. 671; ROHDE, Ann. der Physik [4] 19. 935; C. 1905. I. 333; 1906. I. 1519.) Die erste Feststellung einer starken lichtelektrischen Wirkung bei den Erdalkaliphosphoren rührt von ELSTER und GETTEL her (Ann. der Physik [3] 44. 722). In vorliegender Abhandlung wird der Nachweis erbracht, daß die *lichtelektrische Wrkg.*, als die einzige bekannte Wrkg. des Lichtes auf Metalle u. Sulfide, ursächlich mit dem *Phosphoreszenzvermögen* verbunden ist. Denn es konnte festgestellt werden, daß bei einer großen Reihe der verschiedensten Phosphore ausschließlich diejenigen Wellenlängen lichtelektrisch erregend wirken, welche auch deren Phosphoreszenzbanden erzeugen. Außerdem wurde noch eine zweite elektrische Wrkg. des Lichtes auf die Phosphore festgestellt, die hauptsächlich den roten auslöschenden Strahlen zukommt. Sie besteht in einer dielektrischen Verschiebung, bzw. kurz dauernden Widerstandsverminderung in Phosphor, wenn derselbe gleichzeitig einem elektrischen Felde und rotem Licht ausgesetzt ist. Diese Wrkg. wird als „aktino-dielektrisch“ bezeichnet.

Auf Grund sehr eingehender Verss., auf die im Referat nicht eingegangen werden kann, wird folgende Vorstellung von dem Mechanismus der Phosphoreszenz entwickelt: Die Erregung eines Phosphors besteht in einer Polarisation der Zentren, d. h. in dem bleibenden Austritt von Elektronen aus den Metallatomen. Es treten dabei mehrere Elektronen aus. Die Lichtemission erfolgt bei der Rückkehr von Elektronen, während mindestens eines derselben in dem betreffenden Metallatom noch fehlt. Die aktinodielektrische Wrkg. scheint in keinem besonders engen Zusammenhang mit der Phosphoreszenzfähigkeit zu stehen. (Ann. der Physik [4] 28. 476—502. 2/3. 1909. [21/12. 1908.] Heidelberg.) SACKUR.

H. Rumpelt, *Über Doppelbrechung in Metallschichten.* Die Abhandlung enthält eine Reihe von Verss. über die optischen Konstanten und die sogenannte KUNDTsche Doppelbrechung an sehr dünnen, stark absorbierenden Metallschichten. Zur Unters. gelangten die Metalle Pt, Au, Ag und Ni. Eine temporäre mechanische Dehnung bis zur Festigkeitgrenze verändert die optischen Konstanten nicht merklich, mithin kann die Doppelbrechung nicht durch mechanische Deformationen erklärt werden. (Ann. der Physik [4] 28. 621—50. 2/3. [7/1.] Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. Dufour, *Über den normalen und anormalen Zeemaneffekt.* (Antwort auf die Bemerkungen von J. BECQUEREL) (Vgl. BECQUEREL, S. 424.) Der Vf. rechtfertigt die von ihm gewählten Bezeichnungen „normaler“ und „anormaler Zeemaneffekt“. Er nimmt ferner Stellung zu einigen Einwänden BECQUERELS, die sich auf seine Unterss. über den longitudinalen anormalen Zeemaneffekt bei Absorptionsbanden des *Xenotims* und Emissionsbanden des *Yttriums* beziehen. Zur Ergänzung einiger unvollständiger Angaben BECQUERELS beschreibt er den longitudinalen Zeemaneffekt für die Banden $\lambda = 6131$ und 5970 des *Yttriums*. Sie bieten ein neues Beispiel für die Regel, die er früher für die Dämpfe ausgesprochen hat. Zu der von BECQUEREL zur Erklärung des longitudinalen anormalen Zeemaneffekts angenommenen Hypothese *positiver Elektronen* vergl. die folgende Arbeit von

DUFOUR. (Le Radium 6. 44—45. Februar. [13/2.] Paris. École norm. supérieure. Lab. de physique.) BUGGE.

A. Dufour, *Über die Existenz positiver Elektronen in evakuierten Röhren.* BECQUEREL schließt aus seinen Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1308; C. 1908. II. 567), daß das dabei erhaltene Strahlenbündel, wenigstens eine Zeitlang, aus *positiven Elektronen* besteht. Der Vf. hat BECQUERELS Experimente wiederholt, indem er zu diesem Zwecke eine nach dessen Angaben konstruierte Röhre verwendete. Er kommt zu denselben experimentellen Ergebnissen, glaubt aber, daß das ablenkbare Strahlenbündel von *Kanalstrahlen* gebildet wird, die nur unter von gewöhnlichen Verhältnissen abweichenden Bedingungen entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 481—84. [22/2.*]) BUGGE.

Jean Becquerel, *Über die Hypothese der positiven Elektronen.* Antwort auf die Note von A. DUFOUR. (Vgl. vorsteh. Referat.) Die von DUFOUR verwendete evakuierte Röhre entspricht nicht den Bedingungen des vom Vf. angestellten Verss. DUFOUR erhält zwar auch ein ablenkbares Strahlenbündel, aber dieses unterscheidet sich von dem BECQUERELSchen vor allem dadurch, daß es immer nach derselben Seite abgelenkt wird, während bei dem Verss. des Vfs. die beobachtete Ablenkung vom Sinne des Magnetfeldes abhängt. Die Hypothese der *positiven Elektronen* bietet zwar nicht die einzige mögliche Erklärung für die beschriebenen Experimente, aber sie ist vorzuziehen, weil sie zugleich eine Anzahl anderer Erscheinungen (elektrische und thermische Leitfähigkeit der Metalle, Halleffekt etc.) erklärt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 546—48. [1/3.*]) BUGGE.

Jean Becquerel, *Über die Ablenkung gewisser positiver Strahlen.* (Antwort auf eine Mitteilung von MOULIN.) (Vgl. MOULIN, S. 813.) Der Vf. zitiert mehrere eigene Äußerungen aus früheren Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 121; Le Radium 5. 193; C. 1908. II. 924), aus denen hervorgeht, daß er nie die Existenz *positiver Elektronen* endgültig habe beweisen wollen; er betont vielmehr stets den provisorischen und bedingten Charakter dieser Hypothese. Aus MOULINS Beobachtung, daß die Zentren der positiven Strahlen ihre Ladung während eines Teiles ihres Weges in der Nähe der Kathode verlieren können, folge nicht eine größere Ablenkbarkeit unter dem Einfluß eines Magneten. WIEN (Ann. der Physik [4] 27. 1025; C. 1909. I. 813) sei der Ansicht, daß der Verlust der Ladung die Ablenkbarkeit der Kanalstrahlen vermindere. — Die Gegner der Hypothese der positiven Elektronen haben merkwürdigerweise einen Einwand nicht gemacht, der erhoben werden könnte: Warum die positiven Elektronen sich umwandeln und ein nicht ablenkbares Strahlenbündel geben, sobald sie aus der Atmosphäre der Kathodenkorpuskeln herausgekommen sind. Der Vf. läßt diese Frage offen (vgl. auch die vorhergehende Arbeit von BECQUEREL). (Le Radium 6. 45—47. Februar. [13/2.] Paris. Lab. d. phys. du Muséum.) BUGGE.

Franz Queißer, *Neue einfache Blitztafeln und Blitzkugeln.* Man kann solche zu Demonstrationszwecken dienende Tafeln etc. leicht herstellen, indem man Bronzen aus Al u. Cu (auch Messing) und Ferrum limatum mit Spirituslack zu einer breiartigen Masse anrührt und damit eine Glasplatte oder besser einen Pappendeckel gleichmäßig, z. B. streifen- oder ringförmig bestreicht. — Ebenso bronzierte Gummibälle lassen sich bei verschiedener Größe sehr gut als Kugeln mit verschiedener Kapazität zu messenden Verss. verwenden. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 22. 39—40. Januar. Krumau.) BUSCH.

P. Rischbieth, *Quantitative gasvolumetrische Analysen und Synthesen im Unterrichte*. Vf. beschreibt eine Anzahl von quantitativen Gasvers., die mit Hilfe der modifizierten BUNTESchen Gasbürette (vgl. Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 15. 74; C. 1902. I. 844) leicht und schnell ausgeführt werden können, nämlich die Synthese des Wassers, die Analyse der atmosphärischen Luft, des Sumpfgases, des Äthylens, des Acetylens, die volumetrische Analyse des Stickstoffoxyds, die Oxydation des Stickoxyds durch Sauerstoff (volumetrisch) und die volumetrische Analyse des Stickstoffoxyduls. Näheres ist aus der Beschreibung und den Figuren des Originals zu ersehen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 22. 19—29. Jan. Hamburg.)

BUSCH.

Anorganische Chemie.

Adolf Heydweiller, *Über Ionisationswärme und Ionisationskonstante des Wassers*.

KOHLBAUSCH u. HEYDWEILLER hatten zuerst die Leitfähigkeit des reinen W. bestimmt und die Ionisationswärme und Dissoziationskonstante berechnet (Ann. der Physik [3] 53. 209; C. 94. II. 265). Neuere Unterss. über die Leitfähigkeit und Neutralisationswärme lassen eine Neuberechnung als wünschenswert erscheinen. (Vgl. besonders WÖRMANN, Ann. der Physik [4] 18. 775; C. 1906. I. 312; NOYES, The electrical conductivity of aqueous solutions, Washington, CARNEGIE Inst. 1907; LUNDÉN, Journ. de Chim. Physique 5. 574; C. 1908. I. 717.) Die Umrechnung der alten Zahlen ergibt für die Ionisationswärme $s = 14617 - 48,5 t$ cal., für die Leitfähigkeit $K \cdot 10^{14}$ des reinen W. in Hg-Einheiten:

$$\log [K - 0,0056 - 0,000118 (t - 18)] = 30,2339 - \frac{3047,3}{T} - 12,125 \log T + \log (322,4 + 7,80 t + 0,0085 t^2).$$

Der Dissoziationsgrad stellt sich etwa 12,2% größer dar, als von NOYES angegeben wird, die Ionisationskonstante $K_w = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$ etwa 25% größer, nämlich $0,59 \cdot 10^{-14}$ bei 18°. (Ann. der Physik [4] 28. 503—12. 2/3. [19/1.] Rostock.) SACKUR.

S. M. Sorley, *Gefällter Schwefel*. Historische Übersicht über die Herst. und Bezeichnung des gefällten Schwefels (*Schwefelmilch*, Sulphur praecipitatum, magistere de sufre). (Pharmaceut. Review 26. 353—56. Dez. 1908. Lab. v. EDW. KREMERS.)

BLOCH.

David Leonard Chapman und Patrick Sarsfield Mac Mahon, *Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor*. Die Angabe von BUNSEN u. ROSCOE, daß die Geschwindigkeit der photochemischen Rk. zwischen Wasserstoff u. Chlor durch einen geringen Überschuß eines der beiden Elemente herabgesetzt wird, kann nicht bestätigt werden. Die beobachtete Hemmung der Rk. ist wahrscheinlich auf eine Verunreinigung des H durch O zurückzuführen. Ebenso wie O wirkt auch Chlorstickstoff verzögernd auf die Rk.; eine Erklärung dieses gleichartigen Einflusses kann vielleicht darin gesehen werden, daß O und Chlorstickstoff mit HCl unter B. von Cl reagieren können. (Journ. Chem. Soc. London 95. 135—38. Febr. Oxford. Jesus College. The Sir LEOLINE JENKINS Lab.)

FRANZ.

David Leonard Chapman und Leonard Vodden, *Chlorstickstoff*. Um festzustellen, ob, wie mehrfach angegeben, Chlorstickstoff Wasserstoff enthält, ließ man sauerstofffreien N durch eine wss. Lsg. von Chlorstickstoff streichen und nach dem Trocknen durch ein im Verbrennungsofen erhitztes Quarzrohr gehen. In diesem wird der mitgeführte Chlorstickstoff zersetzt, und zwar in N und Cl oder in Ggw.

von H in N, Cl und HCl. Beim Einleiten der Zersetzungsprodd. in eine neutrale KJ-Lsg. würde im ersten Falle nur Jod abgeschieden werden, im anderen Falle die Lsg. außerdem sauer werden. Durch Titrieren der KJ-Lsg. mit Thiosulfat und dann mit KOH wurde gefunden, daß auf 300 Cl erst 1 H kommen würde. Die wss. NCl_3 -Lsg. wurde durch Einleiten von Cl in eine konz. NH_4Cl -Lsg. hergestellt. Eine direkte Best. des Verhältnisses N:Cl im Chlorstickstoff gelingt, wenn man eine Lsg. von NCl_3 in CCl_4 , gewonnen durch Einleiten von Cl in eine mit CCl_4 geschüttelte wss. NH_4Cl -Lsg., in einem evakuierten App. mit einer bekannten Menge Natriumarsenit behandelt, den Überschuß des Arsenits titriert u. den entwickelten N volumetrisch bestimmt. Durch die erhaltenen Resultate wird die Formel NCl_3 bestätigt. — Eine Reihe von Rkk. des NCl_3 spricht dafür, daß er durch W. zu NH_3 und HClO hydrolysiert wird; eine Stütze dieser Auffassung kann darin gesehen werden, daß beim Schütteln einer Lsg. von NCl_3 in CCl_4 mit mäßig konz., wss. HCl eine wss. Lsg. von NH_4Cl erhalten wird, während das aus HClO u. HCl entstehende Cl vom CCl_4 gelöst wird. (Journ. Chem. Soc. London 95. 138—44. Febr. Oxford. Jesus College. The Sir LEOLINE JENKINS Lab.) FRANZ.

F. Haber, *Zur Kenntnis des Hydroxylamins*. Bemerkung zu der Abhandlung von E. EBLER und E. SCHOTT (S. 724). Vf. betont auf Grund einer von ihm angestellten Nachprüfung, daß seine ältere Angabe über die glatte Reduktion von *Hydroxylamin* durch alkal. Eisenhydroxydulaufschwemmung richtig sei, wenn man verdünntere Hydroxylaminlsgg. anwende. Vf. vertritt nach wie vor die Ansicht, daß das Hydroxylamin tautomer nach den Formeln $\text{H}_2\text{N}:\text{O}$ und H_2NOH reagiere. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 173—76. 21/2.) POSNER.

A. Besson und L. Fournier, *Einwirkung von Salzsäuregas auf amorphes Silicium*. Leitet man HCl-Gas über amorphes Si, so tritt bereits bei relativ niedriger Temp. Rk. unter B. von schwer kondensierbarem *Silicomethylchlorid*, SiH_2Cl , Kp. gegen -10° , und *Silicomethylenchlorid*, SiH_4Cl_2 , Kp. gegen $+12^\circ$, ein. Farblose, sehr bewegliche Fll., die durch W. und Alkalien unter H-Entw. zers. werden und mit Luft explosive Gasgemische bilden. SiH_4 entsteht bei dieser Rk. nicht. Einmal bildete sich als Nebenprod., wahrscheinlich aus einer schwefelhaltigen Beimengung des amorphen Si, eine bei ca. -25° sd. Verb., die bei der Zers. durch W. H_2S entwickelt. — Beim Überleiten von SiCl_4 -Dämpfen über *Calciumhydrür* entwickelt sich unterhalb Rotglut H, HCl u. etwas *Silicochloroform*, SiHCl_3 , aber kein *Silicomethyl-* und *-methylenchlorid*. An festen Prodd. entstanden hierbei CaCl_2 und *Calciumsilicid* oder amorphes Si. Ersteres bildete sich bei relativ niedriger Temperatur und überschüssigem Calciumhydrür, letzteres bei höherer Temperatur und überschüssigem SiCl_4 . Zur Darst. von amorphem Si ließ sich die letztere Rk. jedoch nicht benutzen. — Die Einw. der stillen elektrischen Entladungen auf ein Gemisch von H u. SiHCl_3 führte nicht zu den erwarteten hydrierten Derivaten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 555—57. [1/3.*]) DÜSTERBEHN.

B. Delachanal, *Untersuchungen über die in einigen gebräuchlichen Metallen enthaltenen okkludierten Gase*. Vf. berichtet über eine Reihe von Vers., welche noch unter der Leitung von J. B. DUMAS ausgeführt worden sind. Beim Erhitzen der Metalle in einer Porzellanröhre im Vakuum erhielt Vf. aus 200 g *Aluminium*, welches damals aus Aluminiumnatriumdoppelfluorid u. Na gewonnen wurde, 88 ccm H, aus 20 g *Magnesium* 12 ccm H u. 4,1 ccm CO , aus 40 g Mg 35,06 ccm H und 2,44 ccm CO , aus 100 g *Zink* 18,15 ccm H, 1,65 ccm CO und 0,50 ccm CO_2 , aus 1000 g *Zinn* 3,25 ccm H, 2,80 ccm Methan, 2,05 ccm CO , 1,94 ccm CO_2 u. 1,56 ccm

N, aus 150 g *Platinschwamm* 17 ccm eines von ungenügendem Auswaschen herührenden Gases, von denen 15,5 ccm durch KOH absorbiert wurden, aus 144 g *Handelsplatin* 0,47 ccm H, 3,67 ccm Methan, 4,05 ccm CO, 0,70 ccm CO₂ und 1,31 ccm N, aus 146, bzw. 150 g Ir-haltigem Platin 3,65, bzw. 2,64 ccm H, 0,87, bzw. 0,31 ccm Methan, 3,60, bzw. 3,19 ccm CO, 0,60, bzw. 0,51 ccm CO₂, 1,08, bzw. 0,55 ccm N. — Aus späteren, in Gemeinschaft mit GUILLEMIN unternommenen Arbeiten folgert Vf., daß das *Methan* in den Metallen nicht okkludiert ist, sondern sich beim Erhitzen durch die Einw. des H auf CO bildet. Es dürfte sich ein Gleichgewicht zwischen H, CO und Methan bilden, welches mit den Versuchsbedingungen und der Temp. wechselt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 561 bis 564. [1/3.*]) DÜSTERBEHN.

Ernst Müller, *Lichtelektrische Untersuchungen an Alkalimetallen*. J. J. THOMSONs Befund, daß Rb und fl. Na-K auch im Dunkeln Ionen ausstrahlt, kann auf Radioaktivität beruhen oder die lichtelektrische Wirkung unsichtbarer, ultraroter Strahlen sein. Das THOMSONsche Verf. wird mit einem verbesserten *Vakuumelektroskop*, das abgebildet u. beschrieben wird, wiederholt. Auch mit diesem App. wird der THOMSONsche Effekt gefunden. Der „Dunkeleffekt“ ist sehr abhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche der *Kalium-Natrium-Legierung*. Eine Entscheidung, was die Ursache der Strahlung ist, war mit der angewandten Versuchsanordnung noch nicht möglich. Die Wrkg. von ultraroter Bestrahlung wird mit einem hochempfindlichen DOLEZALEKschen Elektrometer untersucht; dabei wird an die Legierung ein Potential gelegt, das beinahe genügt, um eine schwache Glimmentladung zu erhalten.

Im ultravioletten Strahlungsgebiet ist die lichtelektrische Wrkg. in der Nähe des Funkenpotentials besonders groß. Dabei ist der Dunkeleffekt nachweisbar, selbst wenn das als Strahlungsquelle dienende, elektrisch geheizte Pt-Blech nur etwa 200° hat. Welche Strahlen dabei wirken, wird durch Absorptionsvers. festgestellt. Es sind die ganz geringen Lichtmengen auf der Grenze von Rot und Ultrarot, auf die das Auge nicht reagiert. In der Nähe des Entladungspotentials verschwinden die lichtelektrischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Metallen immer mehr. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 1909. 72—86. 15/2. [3/1.] Heidelberg-Berlin.) W. A. ROTH-Greifswald.

Edmund O. von Lippmann, *Wann und wofür erscheint zuerst der Name Ammoniak*. (Vgl. S. 824.) Nach NILS HRIID in Riga lebt der persische Name *Nuschadir* des Salmiaks noch jetzt in Rußland als *Naschatir* fort. (Chem.-Ztg. 33. 186. 18/2. [12/2.] Halle a. S.) BLOCH.

Georges Charpy, *Über die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Chrom, Nickel, Mangan, deren Oxyde und Legierungen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 120; C. 1903. II. 547.) Ni in Form von Feilspänen wird bei 1000° durch CO so gut wie gar nicht angegriffen, Nickeloxyd bei derselben Temp. völlig zu metallischem Ni reduziert. Mn oder manganreiches Ferromangan wird bei 1000° durch CO unter Abscheidung von Kohle zu Manganoxydul oxydiert. Mn₂O₃ geht unter den gleichen Bedingungen in Oxydul über, welches letzteres durch CO bei 1000° nicht angegriffen wird. Chrom wird durch CO bei 1000° ebenfalls in ein Gemisch von Kohle u. Cr₂O₃ verwandelt. Das letztgenannte Oxyd ist bei 1000° CO gegenüber beständig. Wird Stahl, welcher geringe Mengen von Chrom oder Chrom und Nickel enthält, in Form von Feilspänen der Einw. von CO bei 1000° unterworfen, so tritt einerseits eine Carburierung des Fe, andererseits eine Oxydation des Cr ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 560—61. [1/3.*]) DÜSTERBEHN.

Frank B. Kenrick, *Über Hydrate und saure Salze von Ferrosulfat*. Der Vf. mischte umkristallisierten und gepulverten Eisenvitriol mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration in einer Flasche mit N-Atmosphäre, schüttelte bei Zimmertemp., bis die Zus. der Fl. konstant wurde, ließ noch einige Zeit so stehen, saugte dann die feste Phase in ein Zentrifugenrohr auf, zentrifugierte 20 Minuten, goß die Fl. schnell in eine Wägefiasche und brachte den festen Teil unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ebenfalls in eine Wägefiasche. Die feste Phase bestimmte er durch Kombination zweier indirekter Analysenmethoden. Er analysierte Fl. und feuchten festen Teil in einer Reihe von wechselnder Zus. der fl. Phase und erhielt die Zus. der trockenen festen Phase graphisch oder die Werte a und b in einer Anzahl von Gleichungen: $y = ax + b$, $y = a'x + b'$ etc., worin $y =$ konstanter Gehalt an FeO und $x =$ Gehalt an H_2O auf $1SO_3$.

Die zweite Methode bestand in der Zufügung eines „Hilfskörpers“ (Ammoniumsulfat), welcher sich in der Fl. auflöste, ohne in die Zus. der festen Phase einzugreifen, und in der Best. der Fl. im feuchten Teil aus der Menge des gelösten Ammoniumsulfats. Er erhielt so Punkte, welche den Verb. $FeO \cdot 4SO_3 \cdot 3H_2O$, $FeO \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$, $2FeO \cdot 3SO_3 \cdot 2H_2O$ (möglicherweise $3FeO \cdot 5SO_3 \cdot 4H_2O$), $FeO \cdot SO_3 \cdot H_2O$ und blauen Krystallen des Heptahydrats entsprechen. Die Verb. $FeO \cdot SO_3 \cdot H_2O$ besteht aus kleinen körnigen Krystallen und ist beständig in Berührung mit Lsgg. der Zus. von $SO_3 \cdot 2,186H_2O$ bis $SO_3 \cdot 7,93H_2O$, wo das Heptahydrat gebildet wird. Die Verb. $2FeO \cdot 3SO_3 \cdot 2H_2O$ bildet kleine, überaus dünne Würfel; sie existiert in Berührung mit Lsgg. $SO_3 \cdot 1,637H_2O$ bis $SO_3 \cdot 2,186H_2O$ und ist wahrscheinlich identisch mit JEREMINS' Verb. $FeSO_4 \cdot 5H_2O \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$. Die Verb. $FeO \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$ existiert mit Lsgg. $SO_3 \cdot 1,342H_2O$ bis $SO_3 \cdot 1,595H_2O$ und besteht aus unregelmäßigen Gruppen feiner Krystalle von 0,005 mm Durchmesser; sie ist wahrscheinlich BOLAS Ferroanhydrosulfat, FeS_2O_7 . Die Verb. $FeO \cdot 4SO_3 \cdot 3H_2O$, feine, 0,2 mm lange Nadeln, ist beständig mit Lsgg. $SO_3 \cdot 1,122H_2O$ bis $SO_3 \cdot 1,342H_2O$; sie bildet beim Lösen in W. rasch $FeO \cdot SO_3 \cdot H_2O$. — Die Löslichkeit aller dieser Verb. in den fl. Phasen ist, ausgenommen beim Tetra- und Heptahydrat, sehr gering. (Journ. of Physical Chem. 12. 693—705. Dezember [September] 1908. Univ. Toronto.)

BLOCH.

Camille Matignon, *Darstellung von Thoriumchlorid*. (Bull. Soc. Chim. de de France [4] 5. 92—93. 5/2.; Chem.-Ztg. 33. 205—6. 25/2. — C. 1909. I. 346.)

BLOCH.

Organische Chemie.

Arthur Michael und Roger F. Brunel, *Über die relative Leichtigkeit der Addition bei der Alkylengruppe*. 1. Mitteilung über die Additionsgesetze in der organischen Chemie. Vff. zeigen, daß die Anwendung des Entropiegesetzes (vgl. MICHAEL, Journ. f. prakt. Ch. [2] 68. 487; C. 1904. I. 419) und des Verteilungsprinzips (MICHAEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2138; C. 1906. II. 308) auf die Addition an die Alkylene zu der Folgerung führt, daß bei der Addition von Verbindungen, die aus H und einem relativ negativen Atom oder einer negativen Gruppe bestehen, das Additionsvermögen ein Maximum erreichen müsse. MICHAEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 60. 372; C. 99. II. 1097) fand, daß trockenes HCl- und HBr-Gas unter den gleichen Versuchsbedingungen von Äthylen weniger leicht aufgenommen werden als von Propylen, und von diesem weniger leicht als von n. Buten, und daß die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten bei den zuerst genannten KW-stoffen beträchtlich geringer ist als bei den zuletzt genannten. Von den isomeren Butenen vereinigt sich Isobuten bedeutend leichter

mit Halogenwasserstoff als Pseudobuten, und dieses etwas leichter als n. Buten, so daß von den Alkylenen der ersten Reihen der Alkylene Isobuten das größte Additionsvermögen besitzt. Für das Vorhandensein eines Maximums des Additionsvermögens sprechen die Beobachtungen von BUTLEROW (LIEBIGS Ann. 189. 51), daß Diisobutylen Halogene nur sehr langsam addiert, und von KONDAKOW (Journ. f. prakt. Ch. [2] 54. 449; C. für. I. 360), daß auch beim Erhitzen mit rauchender Halogenwasserstoffsäure auf 100° die Rk. nicht vollständig ist, und daß die Prodd. leicht Halogenwasserstoff abspalten. Ferner scheint nach BUTLEROW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1483) Triisobutylen, obgleich es leicht Br aufnimmt, HBr noch schwerer zu addieren als Diisobutylen. Das Additionsprod. spaltet, wie bei der geringen Affinität zum H zu erwarten ist, leicht HBr ab.

Um nun zu finden, wo das Maximum des Additionsvermögens liegt, haben Vf. das Additionsvermögen von *Isobuten*, *Trimethyläthylen* und *Diisobutylen* eingehend untersucht. Die meisten Verss. wurden mit verd. H_2SO_4 ausgeführt, doch wurden auch Halogenwasserstoffsäuren und Phosphorsäure angewendet. Die erwartete Abnahme des Additionsvermögens findet zwischen Isobuten und Trimethyläthylen statt. Ersteres wird durch wss. SS. in $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der Zeit aufgenommen, die zur Aufnahme des letzteren erforderlich ist. Beim Trimethyläthylen und Diisobutylen ist die Differenz der Absorptionsdauer noch größer. Ferner zeigen die Verss. der Vf., daß bei Anwendung von verd. H_2SO_4 das Additionsvermögen des Pseudobutens nahezu doppelt so groß ist wie das des n. Butens, während sich das Additionsvermögen beim Iso- und Pseudobuten wie 60–80 : 1 verhält. Die bei der Unters. angewandten KW-stoffe wurden, mit Ausnahme des Diisobutylens, durch Einw. von alkoh. KOH auf die Jodide dargestellt. Bei der verhältnismäßig niedrigen Temp., die bei dieser Methode angewendet wird, kann am wenigsten leicht Isomerisation eintreten. Aus n. und aus Isobutyljodid kann nur ein Alkylen entstehen, dagegen kann aus dem sek. Jodid entweder 1- oder 2-Buten gebildet werden. Im 2-Jodbutan, $CH_3CH_2CH_2J$, ist der H der CH_2 -Gruppe fester gebunden als der der CH_3 -Gruppe, weil die letztere mit einer zweiten CH_3 -Gruppe direkt verbunden ist. Dagegen wird bei der B. von 2-Buten sofort die maximale Entropie der Rk. erreicht, da dieser KW-stoff, wegen des stärkeren Einflusses der H-Atome auf den negativen Kern $CH : CH$, eine größere Bildungswärme besitzt als 1-Buten. Vom theoretischen Standpunkt ist deshalb hauptsächlich die B. von 2-Buten neben etwas 1-Buten zu erwarten. Die Verss. scheinen dies, wenn auch nicht sicher, zu bestätigen. Ähnliche Erwägungen führen zu der Annahme, daß bei der Entwässerung von Äthylmethylcarbinol oder bei der Einw. von Alkali auf das entsprechende Jodid hauptsächlich Trimethyläthylen und etwas unsymm. Methyläthyläthylen entstehen müssen. WAGNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1235) hat gezeigt, daß aus dem Jodid 7% der letzteren Verb. gebildet werden.

Eine Methode zur genauen Best. der *Zus. von Butengemischen* ist, trotzdem schon mehrfach Verss. nach dieser Richtung hin gemacht worden sind, nicht bekannt. Mit dem von BUTLEROW (Chem.-Ztg. 13. 238) beschriebenen Absorptionsapp., der aus einem mit Glasperlen gefüllten und mit Schwefelsäure beschickten Glaskolben besteht, erhielten Vf. keine guten Resultate. Dagegen konnten bei der Absorption in HEMPELSchen Gaspipetten, die mit H_2SO_4 von geeigneter Konzentration gefüllt waren, auf einige Prozente genaue Resultate erhalten werden. Für die Trennung von Isobuten und 2-Buten wurde ein Gemisch aus 3 Gewichtsteilen H_2SO_4 und 2 Teilen W. verwendet, für die Analyse eines Gemisches aus 1- und 2-Buten dagegen wurden 7 Teile H_2SO_4 mit 2 Teilen W. verd. Im letzteren Falle waren die Resultate weniger genau als im ersteren. Betreffs der experimentellen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Amer. Chem. Journ. 41. 118–48. Februar.)

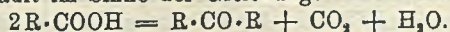
ALEXANDER.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Bereitung von absolutem Alkohol*. Dazu eignet sich sehr gut die Behandlung des gewöhnlichen Alkohols mit *Aluminiumspänen* bei Ggw. von Quecksilberchlorid. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 26. 580. Januar. Lima. Peru.) MEISENHEIMER.

André Kling, *Einwirkung des Semicarbazids auf die chlorierten Aldehyde*. Semicarbazid reagiert mit wasserfreiem *Chloral* selbst in Ggw. eines indifferenten Lösungsmittels heftig unter B. von harzigen Prodd. Läßt man jedoch gleiche Mol. von *Chloralhydrat* und Semicarbazid oder Semicarbazidacetat in nicht zu verd., wss. Lsg. aufeinander einwirken, so erhält man ein *Chloralsemicarbazid*, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, kleine, farblose Krystalle, beginnen sich bei 90° gelb zu färben und zu zers., wl. in W., etwas mehr in A., wenig beständig, zers. sich beim Erhitzen oder beim Kochen mit A. oder W. in HCl und *Semicarbazonglyoxylsäure*, $\text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, F. $235-238^\circ$ unter Zers. Das *Chloralalkoholat* liefert in alkoh. Lsg. das gleiche Semicarbazid. Zur Darst. von Semicarbazonglyoxylsäure und zur Best. des Chlorals läßt sich die obige Rk. nicht verwerten, weil die B. des Semicarbazids des Chloralhydrats beim Mischen der Komponenten keine quantitative ist u. in Ggw. der letzteren eine Zers. des Semicarbazids in die Semicarbazonsäure nicht eintritt.

Beim Eindampfen einer alkoh. Lsg. von äquimolekularen Mengen Semicarbazid und *Dichloraldehydhydrat* im Vakuum erhält man das *Semicarbazon des Dichloraldehyds*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_2\text{Cl}_2$, mkr. Krystalle aus sd. Chlf., F. $155-156^\circ$ unter Zers., spaltet sich beim Kochen mit W. in HCl und *Glyoxalsemicarbazon*. Bringt man äquimolekulare Mengen von Semicarbazid und Dichloraldehydhydrat in wss. Lsg. miteinander zusammen, so scheidet sich ein Gemisch der Semicarbazone des Dichloraldehyds und Glyoxals ab. — In analoger Weise entsteht beim Eindampfen einer alkoh. Lsg. von je 1 Mol. *Monochloraldehydhydrat* u. Semicarbazid das *Semicarbazon*, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, mikrokrystallinisches Pulver aus k. A., F. $134-135^\circ$ unter Zers., zers. sich beim Kochen mit W. oder A. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 568-70. [1/3.*].) DÜSTERBEHN.

A. Mailhe, *Wirkung der fein verteilten Metalle auf die Säuren der Methanreihe*. (Vgl. Chem.-Ztg. 32. 229. 244; C. 1908. I. 1374.) Vf. hat das Verhalten der Fettsäuren gegenüber Zinkstaub, Cd, Ni und Cu studiert. — I. Wirkung des Zinkstaubes auf Säuren der Methanreihe. Werden Dämpfe von *Essigsäure* über Zinkstaub geleitet, so bildet sich bei $250-290^\circ$ zunächst Zinkacetat unter Entw. von H. Weiterhin zerfällt das Zinkacetat in Aceton, ZnO und CO_2 , wobei sich gleichzeitig eine geringe Menge von Acetaldehyd bildet. Bei höherer Temp., am besten bei 430° , wirkt das Zinkoxyd als Katalysator unter B. von Aceton und CO_2 . — *Propionsäure* bildet in analoger Weise zunächst Zinkpropionat und H, sodann durch Reduktion der S. *Propionaldehyd*, dann durch Zers. des Zinkpropionats *Diäthylketon*, CO_2 u. ZnO. — *Buttersäure* liefert bei 330° nacheinander Zinkbutyrat und H, *Butylaldehyd*, Kp. $72-75^\circ$, und *Butyron*, Kp. 144° , *Isobuttersäure* bei 300° Zinkisobutyryl- und H, *Isobutylaldehyd*, Kp. 63° , und *Diisopropylketon*, Kp. 125° , *Isovaleriansäure*, Kp. 175° , bei 250° H und *Isovaleraldehyd*, bei 320° CO_2 und *Diisobutylketon* oder Valeron, *Capronsäure*, Kp. 205° , bei 300° Zinkcaproat, *Capronaldehyd*, Kp. 131° , und *Caproylketon* oder Capron, Kp. $225-227^\circ$, *Caprylsäure* bei 300° , Zinkcaprylat, *Caprylaldehyd* und *Caprylon*, F. $39-40^\circ$, *Nonyl-* oder *Pelargonsäure* bei 300° Zinkpelargonat, *Pelargonaldehyd* u. *Nonylon* oder *Heptadekanon*. — Ein einfacher Weg zur Darst. der s. Ketone $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ ist der, die Dämpfe der Fettsäure $\text{R} \cdot \text{COOH}$ bei 400° über gefälltes und bei 300° getrocknetes *Zinkoxyd* zu leiten. Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichung:



Aldehyd bildet sich hierbei nicht. Das ZnO wird nicht verändert (bis auf eine geringe B. von Zinksalz) und bleibt unbegrenzt lange wirksam.

II. Wirkung des fein zerteilten Cd auf die Säuren. Werden die SS. in Dampfform bei 270—280° über Cd, dargestellt durch Reduktion des Oxyds, geleitet, so bildet sich kein Cd-Salz, sondern es entsteht von Anfang an das s. Keton neben CO₂. Auch Aldehyd bildet sich in Ggw. von Cd nur bei der Essigsäure u. auch dort nur in sehr geringer Menge. Außerdem scheint das Cd katalytisch zu wirken, da es sich nicht oxydiert und nicht oder doch nur außerordentlich langsam in das korrespondierende Salz verwandelt. Das *Cadmiumoxyd* reagiert mit den SS. der Methanreihe bei 370° leicht unter B. von s. Keton und CO₂.

III. Wirkung des fein zerteilten Ni auf die Säuren. Die Wrkg. des Ni ist eine viel tiefere, als die des Zn und Cd. Eine B. von Ni-Salz, Aldehyd u. Keton findet hier nicht oder doch nur in sehr geringem Maße statt. — *Ameisensäure* wird in Ggw. von Ni bei 100° in CO₂ und H, *Essigsäure* bei 300° in CO₂ u. *Methan* zerlegt. *Propionsäure* wird bei 250° zunächst zu Propionaldehyd reduziert, welcher weiterhin zum größten Teil zu CO und *Äthan* zers. wird, während das CO in CO₂ und freien Kohlenstoff verwandelt wird. *Buttersäure* liefert bei 270—280° in analoger Weise Spuren von Aldehyd, CO₂, *Propan* u. Kohlenstoff, während bei 330° sich das gebildete Propan weiter unter B. von Methan, *Äthan* und H spaltet.

IV. Wirkung des Cu auf die Säuren. Fein zerteiltes Cu wirkt auch hier weniger energiereich als das Ni. Essigsäure wird bei 390—400° zum Teil in Methan und CO₂ zers., zum Teil in Aceton verwandelt. Buttersäure reagiert erst bei 380° unter B. von Propan, CO₂ und Keton. Valeriansäure beginnt sich erst bei 450° langsam zu zers. — Es ergibt sich aus den obigen Rkkt. die Möglichkeit zur Darst. von Methan-KW-stoffen, Aldehyden und s. Ketonen. (Chem.-Ztg. 33. 242—43. 4/3. 253. 3/6. Toulouse.)

DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und Géza Zemplén, *Neue Synthese der inaktiven α,δ -Diaminovaleriansäure und des Prolins*. Zu einer dritten Synthese der α,δ -Diaminovaleriansäure, NH₂·(CH₂)₃·CH(NH₂)·CO₂H, (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 455; SÖRENSEN, C. r. des trav. du lab. de Carlsberg 6. 1; C. 1901. I. 252. 679; 1903. II. 33), behandelt man aus Benzoylpiperidin und KMnO₄ erhältliche *Benzoyl- δ -aminovaleriansäure*, C₆H₅·CO·NH·(CH₂)₄·CO₂H, mit Br und P und setzt das entstehende Prod., welches zum größten Teil Benzoyl- δ -amino- α -bromvaleriansäure, C₆H₅·CO·NH·(CH₂)₃·CHBr·CO₂H, vorstellt, mit NH₃ um zur Monobenzoylverb. C₆H₅CO·NH·(CH₂)₃·CH(NH₂)·CO₂H, aus welcher durch weitere Benzoilylierung leicht die inaktive *Ornithursäure* (Dibenzoyl- α,δ -diaminovaleriansäure) zu erhalten ist. Dieses Verf. ist das bequemste zur Darst. des Mono- und Dibenzoylornithins, vielleicht auch zur Gewinnung des inaktiven Ornithins. Monobenzoylverb. entstehen 20% des Gewichts des Piperidins. — Die δ -Benzoylaminobromvaleriansäure liefert beim Kochen mit HCl große Mengen *Prolin*. — *Benzoyl- δ -amino- α -bromvaleriansäure*, C₁₂H₁₄O₃NBr; aus 1 Tl. Benzoyl- δ -aminovaleriansäure, 0,05 Tln. rotem P u. (unter Kühlung mit Kältemischung) 1,6 Tln. Br (Zutropfen), dann Erwärmen auf 100° (20 Min.); farblose, feste M., all. in Aceton, Essigester, Chlf. und h. A., l. in Ä. und Bzl., wl. in PAe., all. in Alkalien, Alkalicarbonaten und NH₃. — Ag·C₁₂H₁₃O₃NBr (Mol.-Gew. 407,0); farbloser, dichter, amorpher Nd.; zers. sich beim Kochen mit W. in AgBr. — *Inaktives δ -Benzoylornithin*, C₁₂H₁₆O₃N₂ (236,14); aus 10 g rohem Bromkörper, gel. in 60 ccm NH₃, beim Sättigen mit NH₃ bei 0° und dreitägigem Stehen; farblose Blättchen (aus W.); schm. gegen 260° unter Zers., l. in etwa 18 Tln. h. W. — *dl-Prolin*; aus 7 g Benzoyl- δ -aminobromvaleriansäure, 10 g W. u. 40 ccm rauchender HCl (D. 1,19) bei sechsstündigem Erhitzen unter Rück-

faß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1022—26. 20/3. [9/3.] Chem. Inst. der Univ. Berlin.)

BLOCH.

Z. Gatin-Gruzewska, *Verlauf der Oxydation und der Hydrolyse der Stärke und ihrer Bestandteile unter der Wirkung des Wasserstoffperoxyds*. 1%ig. Lsgg. von Amylopektin, Amylose und Stärke werden bei 37° der Wrkg. von H_2O_2 (5 ccm einer H_2O_2 für 100 ccm Lsg.) überlassen und der Verlauf der Rk. von 24-stünd. Proben durch Best. des Verhaltens gegen Jod, der Acidität und der reduzierenden Wirkung verfolgt. Als Zwischenprodukte treten bei Amylose und Amylopektin Dextrine auf. Als Endprod. der Rk. findet man in beiden Fällen Oxalsäure und Maltose. Der Verlauf der Rk. ist jedoch verschieden bei den beiden Stärkekomponenten. Die Wrkg. des H_2O_2 auf die Amylose ist eine sukzessive. Sämtliche Zwischenprodukte sind bis zur völligen Beendigung der Rk. nachweisbar. Der Abbau des Amylopektins erfolgt simultan. Die Stärke verhält sich wie ein Gemisch der beiden Substanzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 578—80. [1/3.*.]

GUGGENHEIM.

H. Ost und F. Westhoff, *Über die Hydratcellulosen*. I. Die Unterss. ergaben, daß die sogenannten Hydratcellulosen (mercerisierte, sowie aus junger Viscose regenerierte Cellulose), bei 120—125° vom hygroskopischen W. befreit, nach derselben Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ zusammengesetzt sind wie die gewöhnliche Cellulose. Die „Hydrocellulosen“ dagegen haben im entwässerten Zustand die Zus. nach Formeln, wie $C_{80}H_{102}O_{61}$, $C_{56}H_{67}O_{31}$, $C_{24}H_{32}O_{21}$ etc., ganz wie die hydrolytischen Abbauprod. der Stärke, die Dextrine.

Als Ausgangsmaterial diente reinste Verbandwatte mit 0,07% Asche. Durch Erhitzen im Trockenschrank zur Best. des hygroskopischen W. der Cellulose sind ganz konstante Werte schwer zu erzielen, und man muß um so höher erhitzen, je schneller man anheizt; jedenfalls ist eine Temp. von 120—125° erforderlich. Die mercerisierte Watte enthält erheblich mehr hygroskopisches W. als nicht mercerisierte und als Hydrocellulose. Bei der Wasserbest. nach der Toluolmethode liefert die Wasserabsorption mit $CaCl_2$ wechselnde Resultate; die Methode wird brauchbar, wenn man nach HOFFMANN, THÖRNER u. SCHWALBE das Volumen des übergehenden W. mißt. Destilliert man wasserfreies Toluol ohne Watte mit 1 g zugeachtetem W., so erhält man im Destillat etwas weniger W., — offenbar infolge von Auflösung von W. im Toluol; andererseits erhält man bei Anwendung von wassergesättigtem klarem Toluol zu hohe Werte. Zu brauchbaren Ergebnissen kommt man aber, wenn man die Dest. der Watte mit einem blinden Vers. ohne Watte mit demselben Toluol verbindet. Es wird beim Dest. von Cellulose oder mercerisierter Cellulose mit Toluol oder Xylol nicht mehr Wasser abgegeben, als beim Erhitzen im Trockenschrank; letztere Methode ist aber einfacher und auch genauer. Das zuverlässigste Ergebnis erhält man durch langsame Anwärmen und schließliches Erhitzen auf 125° im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom. Evakuieren nutzt wenig. — Sorgfältig ausgeführte Elementaranalysen bewiesen die Zus. $C_6H_{10}O_5$ der bei 120—125° entwässerten, mercerisierten Cellulose; die Elementaranalyse gestattet scharfe Unterscheidung zwischen den Formeln $C_6H_{10}O_5$, $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O$ u. $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot H_2O$. Lufttrockene Verbandwatte ergab Kupferzahlen 0,8—1,1, meist 0,9, lufttrockene mercerisierte Watte 1,0—1,4, meist 1,2, also keine nennenswerten Unterschiede.

Cellulose aus junger Viscose enthält über 10% hygroskopisches, bei 120—125° entweichendes W. Beim längeren Stehen der Viscoselsg., dem „Reifen“ scheint allmählich W. chemisch gebunden zu werden, vermutlich durch langsame Hydrolyse. — Mercerisierte Watte wird durch Essigsäureanhydrid, Eg. u. wenig konz. H_2SO_4 langsamer acetyliert als nicht mercerisierte, ohne Schwefelsäurezusatz wird mercerisierte Watte auch bei Siedehitze nicht angegriffen; dagegen werden die Hydro-

cellulosen, wenn die Hydrolyse einigermaßen mit fortgeschritten ist, schon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Eg., ohne H_2SO_4 , acetyliert. (Chem.-Ztg. 33. 197—98. 23/2.) HÖHN.

Frederick Daniel Chattaway und Donald Frederick Sandys Wünsch, *Chlorderivate substituierter Harnstoffe*. Aus Harnstoff (Chem. News 98. 166; C. 1908. II. 1504) konnte bisher bei der Einw. von Chlor auf seine wss. Lsg. nur symm. Dichlorharnstoff erhalten werden, doch sprechen die nun an alkylierten und acylierten Harnstoffen gemachten Erfahrungen dafür, daß auch beim Harnstoff selbst eine schrittweise Ersetzung aller H durch Cl möglich sein müßte. — *Acetylchlorharnstoff*, $C_8H_9O_2N_2Cl = Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, aus Acetylharnstoff bei schnellem Einleiten von Cl in die bei 30—40° gesättigte wss. Lsg., farblose Tafeln aus Eg. oder Chlf., zers. bei 155—156°; ist relativ beständig; da bei der Zers. Chlorstickstoff entsteht, dürften Chlor und Acetyl auf beide N verteilt sein. Die Analyse aller dieser Verbb. wird stets jodometrisch ausgeführt. — *Benzoylchlorharnstoff*, $C_9H_7O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NHCl$, aus Benzoylharnstoff beim schnellen Sättigen der w. Lsg. in Eg. mit Cl und Verdünnen der erkalteten Lsg. mit Chlorwasser, farblose Tafeln aus Eg., F. 157° (Zers.), l. in w. Chlf. — *Methyltrichlorharnstoff*, $C_3H_5ON_2Cl_3 = NCl_2 \cdot CO \cdot NCl \cdot CH_3$, aus Methylharnstoff beim Einleiten von Cl in die wss. Lsg., gelbes, durchdringend riechendes, in einem Luftstrom leicht flüchtiges Öl, das sich bei ca. 70—80° unter schwacher Explosion zers.; wird beim Erwärmen der wss. Lösung hydrolysiert. — *symm. Dimethyldichlorharnstoff*, $C_6H_9ON_2Cl_2 = CO(NCl \cdot CH_3)_2$, farbloses, scharf riechendes Öl, zers. sich beim Erhitzen mit schwacher Explosion; wird leicht hydrolysiert. — *asymm. Dimethyldichlorharnstoff*, $C_6H_9ON_2Cl_2 = NCl_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$, stechend riechendes, gelbliches Öl, sehr unbeständig.

Äthylidichlorharnstoff, $C_8H_9ON_2Cl_2 = NHCl \cdot CO \cdot NCl \cdot C_2H_5$, farblose Fl., zl. in W., wenig beständig. — *Äthyltrichlorharnstoff*, $C_8H_9ON_2Cl_3 = NCl_2 \cdot CO \cdot NCl \cdot C_2H_5$, aus Äthylidichlorharnstoff, in Chlf. gel., und Cl, wobei man die Lsg. mit 10 Vol. W. überschichtet, gelbe Fl., etwas in W. l., in einem Luftstrom ziemlich flüchtig; wird leicht hydrolysiert; die Dämpfe wirken stark reizend. — *symm. Diäthylidichlorharnstoff*, $C_6H_{10}ON_2Cl_2 = CO(NCl \cdot C_2H_5)_2$, farblose Fl., von durchdringendem Geruch, zers. sich beim Erhitzen; wird leicht hydrolysiert. — *Benzylchlorharnstoff*, $C_8H_9ON_2Cl = NHCl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_7$, aus Benzylharnstoff bei nicht zu langem Einleiten von Cl in die gesättigte, wss. Lsg., leicht erstarrendes Öl, F. 85—90° (Gasentw.), das bei weiterer Einw. von Cl wieder flüssig wird unter B. von *Benzylidichlorharnstoff*, $C_8H_9ON_2Cl_2 = NHCl \cdot CO \cdot NCl \cdot C_6H_7$, unbeständiges Öl. — *Benzyltrichlorharnstoff*, $C_8H_7ON_2Cl_3 = NCl_2 \cdot CO \cdot NCl \cdot C_6H_7$, entsteht aus Benzylharnstoff oder den chlorärmeren Derivaten desselben und Cl im Überschuß, wobei man die zu chlorierende Substanz in Chlf. löst und die Lsg. mit W. überschichtet; Öl, swl. in W., ll in Chlf., Eg.; etwas flüchtig; relativ beständig. Die in Ggw. von W. dargestellten Cl-Derivate von Harnstoffen werden am besten durch Ausziehen mit Chlf., Trocknen der Lsg. mit $CaCl_2$ und Eindunsten isoliert. (Journ. Chem. Soc. London 95. 129—35. Februar. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

M. Roshdestwenski, *Neue Methode zur Darstellung von substituierten Thiourethanen einwertiger Alkohole*. (Vorläufige Mitteilung.) Statt der älteren Darst. von Thiourethanen durch Einw. von Alkoholen auf Senföle läßt Vf. die *Alkoholate* bei gewöhnlicher Temp. auf die Senföle einwirken, wodurch eine gute Ausbeute erzielt wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 107—8. 30/1.) FRÖHLICH.

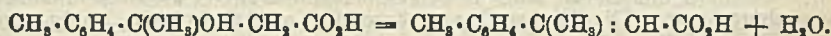
J. H. Coste, *Bemerkung über einige Handelsproben von Monobrombenzol*. Obwohl der Kp. von Monobrombenzol (157°) sehr verschieden von dem des Benzols

und Dibrombenzols ist, fand Vf. bei fraktionierter Dest. von verschiedenen Proben als rein bezeichneten Monobrombenzols einen geringen Gehalt von Benzol (0,3%) und auch nicht unbedeutliche Mengen Dibrombenzol; gutes Monobrombenzol muß daher sehr sorgfältig fraktioniert werden u. darf kein Benzol und nur sehr wenig Dibrombenzol enthalten. (The Analyst 34. 98—99. März.) DITTRICH.

A. Fersmann, *Über die Krystallform des Dimethyläthers des p-Dithymolylamins.* (Vgl. DECKER und SSOLONINA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 64; C. 1905. I. 475.) Rhombisch, 1,152 : 1 : 0,685. Stark pleochroitisch, vollkommen spaltbar nach {010}. (Bull. des Naturalistes de Moscou 1906. 133—38; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 219. 9/3. Ref. v. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

M. Strzalkowski, *Einwirkung eines Gemisches von α -Brompropionsäureester und p-Toluylaldehyd auf Zink (Synthese der α -Methyl- β -tolyläthylenmilchsäure).* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 770; C. 1908. II. 1434.) α -Methyl- β -tolyläthylenmilchsäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus 30 g α -Brompropionsäureester, 19,88 g p-Toluylaldehyd und Zn. Die Rk. beginnt nach mehreren Stunden, wobei gut gekühlt werden muß. Ausbeute 36 g Rohester. Dickfl. M., Kp.₇₆ 182°. — α -Methyl- β -tolyläthylenmilchsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, aus dem Ester mit KOH oder mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ beim Kochen. Prismen aus Lg. oder W., F. 108—110°. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3$. — $\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. — Beim Kochen der Oxysäure mit H_2SO_4 wurden Methyltolyläthylen (?), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, und eine S. vom F. 166° erhalten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 18—22. 30/1. 1909. [Dezember 1908.] Kiew.) FRÖHLICH.

I. Mazurewitsch, *Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von p-Methyltolylketon und Bromessigester.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Der aus Methyltolylketon, Bromessigester und Zn nach verschiedenen Methoden hergestellte β -Methyl-p-tolyläthylenmilchsäureester wurde wegen seiner Unbeständigkeit direkt verseift, wobei jedoch die entstehende S. W. abspaltet und in die ungesättigte S. übergeht:



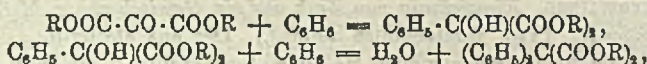
Der Rohester spaltet beim Kochen mit KHSO_4 gleichfalls W. ab und gibt den ungesättigten Ester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, leichtbewegliche Fl. vom Kp.₇₆ 171—172°, riecht angenehm, verharzt beim Stehen an der Luft; l. in Bzl., Ä., A. D.₄²⁰ 1,0209. — Beim Kochen des Esters mit KOH entsteht die ungesättigte Säure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3$; Nadeln aus A., F. 132—134°; ll. in Bzl., A.; wl. in W. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3$. Krystallinische M. aus W. — $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Krystalle aus W. — $\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln aus W. — $\text{K} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3$. Hygroskopische Nadeln aus A. — Bei der trockenen Dest. der S. entsteht Methyl-p-tolyläthylen (?), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 56—66. 30/1. 1909. [Dezember 1908.]) FRÖHLICH.

E. Puxeddu, *Kondensation von Aminoxyssäuren mit Aldehyden der aromatischen Reihe.* II. Mitteilung. (Forts. von Gaz. chim. ital. 38. I. 8; C. 1908. I. 827.) Amino-o-kresotinsäure (5 g) gibt mit ebensoviel m-Nitrobenzaldehyd und 100 ccm gewöhnlichem A. sogleich das Kondensationsprodukt $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$, gelbliche Prismen (aus konz. sd. Essigsäure), F. 260° unter Zers., swl. in Solvenzien außer A. und Essigsäure, unl. in W., l. in Hydraten und Carbonaten, in verd. HCl und HNO_3 . Die salzsaure Lsg. gibt mit wenigen Tropfen FeCl_3 eine Rotfärbung. Chlorhydrat, gelbe Nadeln, bei hoher Temp. sich zers. Na-Salz, kleine Nadeln, l. in w. W. und in sd. A., unl. in anderen Solvenzien. — Mit o-Nitrobenzaldehyd entsteht das Kon-

densationsprodukt $C_{15}H_{13}O_5N_3$, Krystalle (aus A.), F. 233° unter Zers., unl. in W., swl. in organischen Solvenzien, l. in A. und Essigsäure, l. in verd. HCl und in Alkalien. Mit p-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd und p-Toluylaldehyd wurde keine Rk. beobachtet, mit Vanillin entstand ein *Kondensationsprodukt* $C_{16}H_{15}O_5N_3$, gelbes Pulver, F. 274° unter Zers., fast unl. in organischen Solvenzien. — *Amino-m-kresotinsäure* gibt (5 g) mit der gleichen Menge p-Nitrobenzaldehyd und 100 ccm A. das *Kondensationsprodukt* $C_{15}H_{12}O_5N_3$, gelbe Nadeln (aus konz. Essigsäure), F. 232° unter Zers., unl. in W. und den meisten organischen Solvenzien, ausgenommen Essigsäure und A., l. in verd. SS. und Alkalien. Chlorhydrat, farblose Nadeln, F. 96°. Na-Salz, rote, hygroskopische Nadeln (aus W.), bei hoher Temp. sich zers. Mit o-Nitrobenzaldehyd entsteht das *Kondensationsprodukt* $C_{15}H_{13}O_5N_3$, gelbgrünliche Nadeln (aus A.), F. 227° unter Zers., am Licht sich rot färbend. Chlorhydrat, farblos. Na-Salz, rot, unl. in W. und A. Mit p-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd, Protocatechualdehyd, Vanillin und p-Toluylaldehyd wurde keine Rk. beobachtet. — In einer Schlußbetrachtung weist Vf. auf die sich bisher ergebenden Folgerungen über den Zusammenhang zwischen der Reaktionsfähigkeit und der Konstitution der betreffenden Verbb. hin. (Gaz. chim. ital. 39. I. 121—31. 20/2. Cagliari. Allgem. Chem. Inst.)

ROTH-Cöthen.

A. Guyot und G. Esteva, *Kondensation der Mesoxalsäureester mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen*. (Vgl. GUYOT u. MICHEL, S. 920.) Schüttelt man 1 Tl. Mesoxalsäureester, der zuvor in 3 Tln. eines aromatischen KW-stoffes gel. oder suspendiert worden ist, mit 2 Tln. konz. H_2SO_4 , so tritt unter Wärmeentw. Kondensation ein, die nach $\frac{1}{2}$ —1 Stde. beendigt ist. Hierbei bildet sich gemäß der Gleichung:



ein Gemisch von Phenyltartronsäure- u. Diphenylmalonsäureester, in dem letzterer um so mehr vorherrscht, je höher die Reaktionstemp., und je länger die Einwirkungsdauer war. Die Diphenylmalonsäureester entstehen auch direkt durch Kondensation der Phenyltartronsäureester mit dem betreffenden KW-stoff.

Dargestellt wurden: *Phenyltartronsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot C(OH)(COOCH_3)_2$, Nadeln, F. 67°, Kp.₁₁ 165°. — *Phenyltartronsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot C(OH)(COOC_2H_5)_2$, Krystallmasse, F. 28°, Kp.₁₀ 170°. — *p-Tolyltartronsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(COOCH_3)_2$, Krystalle, F. 72°, Kp.₁₁ 175°. — *p-Tolyltartronsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(COOC_2H_5)_2$, Prismen, F. 41°, Kp.₉ 180°. — *Ditolylmalonsäuremethylester*, $(C_7H_7)_2C(COOCH_3)_2$, weiße Nadeln, F. 126,5°. — *Ditolylmalonsäureäthylester*, $(C_7H_7)_2C(COOC_2H_5)_2$, Prismen, F. 93,5°. — *Xylyltartronsäuremethylester*, $(CH_3)_2C_6H_2 \cdot C(OH)(COOCH_3)_2$, aus o-Xylol, Nadeln, F. 94,5°, Kp.₁₁ 185°. — *Xylyltartronsäureäthylester*, $(CH_3)_2C_6H_2 \cdot C(OH)(COOC_2H_5)_2$, Krystallmasse, F. 35°, Kp.₁₃ 193°. — *Dixylylmalonsäuremethylester*, $(C_8H_9)_2C(COOCH_3)_2$, Krystalle, F. 135°. — *Dixylylmalonsäureäthylester*, $(C_8H_9)_2C(COOC_2H_5)_2$, Prismen, F. 67°. — *Phenyltolylmalonsäureäthylester*, $(C_6H_5)(C_7H_7)C(COOC_2H_5)_2$, aus Phenyltartronsäureäthylester und Toluol oder aus Tolyltartronsäureäthylester und Bzl., Prismen, F. 55,5°.

Die Mesoxalsäureester lassen sich bei diesen Kondensationen durch die Isosommalonsäureester ersetzen, jedoch sind die Ausbeuten sehr mäßig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 564—66. [1/3.*])

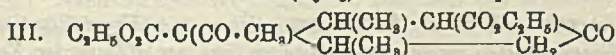
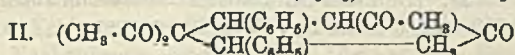
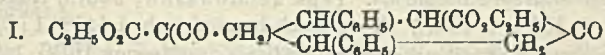
DÜSTERBEHN.

E. Puxeddu, *Über das Diisoeugenol*. Der Äthyläther des Eugenols, $C_6H_5(OC_2H_5)^1(OCH_3)^2CH_2CH : CH_2^3$, liefert bei der Dest. nach WASSERMANN (LIEBIGS Ann. 179. 375) ein Polymeres, während diese Polymerisationsfähigkeit sich eigentlich nur in

der Reihe des Isoeugenols und seiner Derivate zeigt, die bekanntlich statt der Propenyl- die Allylgruppe $-\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ enthalten. Der Äthyläther des Isoeugenols läßt sich z. B. in äth. Lsg. durch mehrstündige Einw. von trockener HCl ebenfalls polymerisieren, doch ist dieses Polymerisationsprod. verschieden von dem WASSERMANNschen. Vielleicht erleidet der Eugenoläther bei der fraktionierten Dest. eine Umlagerung in der Seitenkette, und es handelt sich in beiden Polymerisationsprodukten um isomere Verb., doch sind hierüber weitere Unterss. erforderlich.

Experimenteller Teil. *Äthyläther des Isoeugenols*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (Mol.-Gew. kryoskopisch in Essigsäure gef. 200, 204, ber. 192). B. aus 10 g Isoeugenol, mit etwas W. versetzt, in 5%ig. NaOH-Lsg. durch Diäthylsulfat. Fast farbl. Schuppen (aus A.), F. 64°, unl. in W., verd. SS. und Alkalien, l. in konz. H_2SO_4 mit einer rotviolettten Färbung, sl. in Ä. u. Bzn., weniger l. in Essigsäure u. A., fast unl. in Chlf., mit H_2O -Dämpfen flüchtig. — Beim Durchleiten von trockenem HCl durch 5 g des Esters wurde das *Diäthyläthylisoeugenol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 130°, sl. in Ä., unl. in W., verd. SS. und Alkalien, l. in Bzn., wl. in Chlf., erhalten. Zum Vergleich wurde diese Verb. noch aus Diisoeugenol (10 g) in 30 ccm 10%ig. NaOH durch die ber. Menge Diäthylsulfat oder aber durch Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und Natriumäthylat in absolut alkoh. Lsg. dargestellt. — Das *Diisoeugenol* wurde durch mehrstündiges Erhitzen von 100 g Isoeugenol in 200 ccm A. mit 15 ccm rauchender HCl erhalten (Ausbeute 85%). Weiße Nadeln, F. 180°. (Gaz. chim. ital. 39. I. 131—37. 20/2. Cagliari. Allem. Chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

Siegfried Ruhemann, *Bildung von Cyclohexanonderivaten aus olefinischen Verbindungen*. Während Acetylen-carbonsäureester mit Natriumphenolaten Kondensationsprodd. liefern, die in γ -Pyron-carbonsäureester verwandelt werden können, wird *Benzalacetessigsäureäthylester* durch *Natriumphenolat* nach vorhergegangener B. eines unbeständigen Additionsprod. zu einer Verb. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$ kondensiert, die aus 2 Mol. Ester entstanden sein muß. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß die neue Verb. der 6-Acetyl-1,5-diphenylcyclohexan-3-on-2,6-dicarbon-säureäthylester (I.) ist; denn wenn die Möglichkeit zur B. eines 4-, 6- oder 8-Ringes gegeben ist, ist der 6-Ring begünstigt; die Formel erklärt auch die B. eines Mononatriumderivats und schließlich die für die Rk. notwendige Anwesenheit einer Acetylgruppe. Analog wird *Benzalacetylaceton* zu 2,6,6-Triacetyl-1,5-diphenylcyclohexan-3-on (II.) u. *Äthylidenacetessigsäureäthylester* zu 6-Acetyl-1,5-dimethylcyclohexan-3-on-2,6-dicarbon-säureäthylester (III.) kondensiert. Benzal-malonsäureäthylester, Benzoylbenzoesigsäureäthylester u. Benzalaceton bilden keine derartigen Kondensationsprodd. Der geschilderte Reaktionsverlauf erfolgt beim Benzalacetylaceton auch in Ggw. von Oxalester und Natriumäthylat; Benzalaceton wird durch diese Agenzien in Benzalacetonoxalsäureäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, verwandelt.



Experimentelles. 6-Acetyl-1,5-diphenylcyclohexan-3-on-2,6-dicarbon-säure-äthylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (I.), aus 43,6 g Benzalacetessigsäureäthylester und trockenem Natriumphenolat (aus 19 g Phenol und 4,6 g Na, in A. gel., und bei 190—195° getrocknet) in Ä. suspendiert bei eintägigem Stehen; man fügt W. hinzu u. dampft die äth. Lsg. ein; farblose Prismen aus A., F. 126—127° nach dem Erweichen bei

122°, ll. in Ä., CS₂, Bzl., Chlf., h. A., wl. in k. A.; die alkoh. Lsg. wird durch FeCl₃ rötlichviolett gefärbt; die gelbe Lsg. in H₂SO₄ wird beim Erwärmen tiefrot; HCl zers. erst bei 120°, Alkali beim Kochen, doch konnten keine Hydrolysenprodd. isoliert werden. Na·C₁₆H₂₇O₆, farblose Nadeln, entsteht bei der Einw. von Na oder NaOC₂H₅ auf die äth. Lsg. von C₁₆H₂₇O₆; wird durch W. zers. — *Dibromderivat*, C₁₆H₂₅O₆Br₂, aus 2 g der Stammverb. in CS₂ u. 0,8 g Brom unter HBr-Entw., farblose Prismen aus A., F. 154—155°, wl. in Ä., ll. in h. A.; die alkoh. Lsg. wird durch FeCl₃ violett gefärbt; ist der Stammverb. sehr ähnlich u. enthält daher das Halogen wohl in den Benzolkernen. — *2,6,6-Triacetyl-1,5-diphenylcyclohexan-3-on*, C₂₄H₂₄O₄ (II.), aus 9,8 g Benzalacetylaceton u. trockenem Natriumphenolat (aus 1,2 g Na u. 5 g Phenol) oder Natriumäthylat in Ä. suspendiert, farblose Prismen aus A., F. 188—189° (unscharf), wl. in h. A., Bzl., Eg., ll. in Chlf.; gibt mit FeCl₃ rotviolette Färbung; ist sehr beständig gegen HCl und Alkalien.

6-Acetyl-1,5-dimethylcyclohexan-3-on-2,6-dicarbonensäureäthylester, C₁₆H₂₄O₆ (III.), aus 31,2 g Äthylidenacetessigester und Natriumphenolat (aus 4,6 g Na und 18,8 g Phenol) in Ä. suspendiert; nach 1 Tag gießt man in W., macht die wss. Lsg. salzsauer und fraktioniert das abgeschiedene Öl, Kp.₇₆₀ 258—260°; gibt mit FeCl₃ Rotfärbung. — *Benzalmalonsäureäthylester* löst in Ä. suspendiertes Phenolat, doch wird das Additionsprod. durch W. in die Komponenten zerlegt. — Aus der analog erhaltenen Lsg. des Natriumphenolats in Benzoylbenzoesäureäthylester scheidet sich beim Stehen das Na-Salz der *Benzoylbenzoesäure*, C₁₆H₁₂O₆ = C₆H₅·CH : C(CO·CH₃)·CO₂H, farblose Nadeln aus verd. A., F. 154—155° (unter CO₂-Entw.), aus. — *Benzalacetonoxalsäureäthylester*, C₁₄H₁₄O₄ = C₆H₅·CH : CH·CO·CH₂·CO·CO₂C₂H₅, aus 15 g Oxalester, trockenem Natriumäthylat (aus 2,3 g Na), in Ä. suspendiert, u. 14,6 g Benzalaceton; man zers. den gebildeten gelben Nd. mit verd. HCl; gelbe Prismen aus A., F. 84° (vgl. SCHIFF, GIULI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1308; C. 98. II. 191); bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf die alkoh. Lsg. des Esters entsteht *Styrylpyrazolcarbonsäurehydrazid*, C₁₁H₁₁ON₄ =
$$\begin{array}{c} \text{NH} - \text{N} = \text{C} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}(\text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_2) : \text{CH} \end{array}$$
, fast farblose Tafeln aus A., F. 225—226°, unl. in W., Ä., wl. in sd. A. (Journ. Chem. Soc. London 95. 109—17. Febr. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

E. D. Revutzky, *Über die Krystallform des Benzoesäure-β-methylcyclohexanol-esters*. (Vgl. MARKOWNIKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 1067; C. 1904. I. 1346) Rhombisch, wahrscheinlich hemiedrisch, 0,946 : 1 : 0,7811. Optisch negativ. (Bull. des Naturalistes de Moscou 1906. 139—41; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 218. 9/3. Ref. v. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

N. Surgunow, *Über die Krystallform und die optischen Eigenschaften des Menthylxanthogensäurethioanhydrids*. (Vgl. TSCHUGAJEW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 1116; C. 1904. I. 1347.) Rhombisch-hemiedrisch, 1,4478 : 1 : 2,3533. Starke, negative Doppelbrechung. (Bull. des Naturalistes des Moscou 1906. 142—52; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 219—20. 9/3. Ref. v. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

E. v. Fedorow und D. N. Artemjew, *Über die Krystallisation und einige physikalische Eigenschaften zweier Verbindungen aus der Klasse der Xanthogenamide (Thiourethane)*. (Vgl. TSCHUGAJEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2472; C. 1902. II. 441.) *1-Phenyl-2-äthyl-3-1-bornylimidoxanthid*. Aus Essigäther monoklin, meist tafelförmig, 0,5785 : 1 : 0,5008, β = 100° 59'. Pleochroitisch, optisch positiv. — *1,2-Diphenyl-3-fenchylimidoxanthid*. Aus Essigäther bei 20° rhombische Nadeln, 0,9481 : 1 : 0,9512. Optisch negativ, ziemlich stark pleochroitisch. (Bull. des Natura-

listes de Moscou 1906. 110—32; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 216—20. 9/3. Ref. SŠUSCHTSCHINSKI.)

ETZOLD.

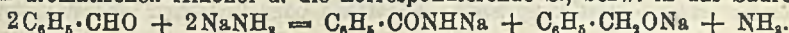
Ernst Deussen, *Über die Abspaltung von Salzsäure aus d-Limonennitrosochlorid und über ein neues Carvoxim.* (Mitbearbeitet von Alfred Hahn.) Führt man d-Limonennitrosochlorid durch Einw. von 1. Mol. Na-methylat in l-Carvoxim über, so entsteht dabei in reichlicher Menge ein Öl, aus dem sich bei längerem Stehen in der Kälte noch Carvoximkrystalle abscheiden. Der davon abgesaugte fl. Anteil hat, nach der Dest. im Vakuum, ungefähr die Zus. des Carvoxims; da er entweder schwach rechtsdrehend, inaktiv oder schwach linksdrehend war, so wurde in ihm ein Gemisch des bekannten l-Carvoxims mit einem noch unbekanntem rechtsdrehenden Isomeren vermutet. Die Trennung der beiden Oxime gelang mit Hilfe der Benzoylverb., von denen diejenige des l-Carvoxims in k. Lg. weniger l. ist, als die des neuen Oxims. Das so dargestellte *d-Benzoylcarvoxim* schm., aus verd. A. umkrystallisiert, bei 77°, ist in Bzl. monomolekular und hat im gleichen Lösungsmittel $[\alpha]_D = +75,3^\circ$; beim Verseifen mit alkoh. KOH liefert es das zugehörige *Carvoxim*, $C_{10}H_{14}$: NOH, glänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 57—58°, all. in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, $[\alpha]_D = +68,3^\circ$ (in Bzl.). Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 erhält man aus dem neuen Oxim, das übrigens sowohl aus d-Limonen- α - als auch β -nitrosochlorid entsteht und das Vf. als β -Carvoxim von dem, von ihm als α -Verb. bezeichneten, bekannten l-Carvoxim vom F. 72° unterscheidet, ein stark nach Carvon riechendes Öl, das noch nicht näher untersucht worden ist. Vf. beabsichtigt ferner, festzustellen, ob sich auch bei der Abspaltung von HCl aus l-Limonennitrosochlorid neben dem bekannten d-Carvoxim vom F. 72° ein isomeres linksdrehendes bildet. (Ztschr. f. Riech- u. Geschmackstoffe 1. 25—26. 1/3. Leipzig. Lab. f. angew. Chem.)

HELLE.

Frank Rabak, *Bemerkungen über verschiedene ätherische Öle.* Öl von *Mentha arvensis* var. *glabrata* Gray. Die in Süd-Dakota gesammelte Pflanze liefert in frischem Zustande 0,8% eines schwach gelb gefärbten, angenehm pfefferminzähnlich riechenden Öles, das sich im halben Vol. 90%ig. A. klar löst; D. 0,9267, $\alpha_D = +16^\circ 27'$. SZ. 2,6, EZ. 13,6 (= 4,6% $C_{10}H_{19}\cdot OCOCH_3$), nach der Acetylierung 47 (= 13,57% $C_{10}H_{19}\cdot OH$). Die Prüfung auf Aldehyde war ergebnislos. — Öl von *Sium cicutaefolium* Gmel. Diese, ebenfalls in Süd-Dakota gesammelte Wasserpflanze gibt 0,5% eines hellgelben äth. Öles, das kümmelähnlich, zugleich aber auch terpeninähnlich riecht; es ist trübe l. in 6 Vol. und mehr 90%ig. A. D.²³ 0,8447, $\alpha_D = +63^\circ 40'$; SZ. 0, EZ. 33 (= 11,55% $C_{10}H_{17}\cdot OCOCH_3$). Das Öl gibt mit Fuchsin- sowie Silbernitratlg. Aldehydrk.; die starke Rechtsdrehung scheint die Ggw. von d-Limonen anzudeuten. — Aus der nur Staubfäden tragenden Pflanze von *Cannabis sativa* L. wurden 0,04% eines grünlichgelben, sehr angenehm riechenden und schmeckenden äth. Öles erhalten. (The Midland Druggist and Pharm. Rev. 43. 5—6. Februar.)

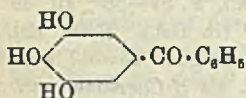
HELLE.

A. Haller und Ed. Baner, *Über die spaltende Wirkung des Natriumamids auf einige aromatische Ketone und Aldehyde.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, S. 24.) Nachzutragen ist folgendes: Die Lsg. des *Diphenyl-o-carbonsäureamids* in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von Nitrosylsulfatkrystallen purpurrot. Beim Erhitzen auf 70—80° entwickelt diese Lsg. keinen N; beim Eingießen in viel W. scheidet sie einen weißen, krystallinischen Nd. vom F. 201° ab. — Auf die äquimolekulare Menge eines aromatischen Aldehyds reagiert das Na-Amid in Ggw. von Ä. in der gleichen Weise wie alkoh. Kalilauge, d. h. es spaltet den Aldehyd in den aromatischen Alkohol u. die korrespondierende S., bezw. in das Säureamid:



So entsteht aus *Benzaldehyd* ein Gemisch von *Benzamid*, *Benzylalkohol* und *Benzoensäure*, aus *Anisaldehyd* ein solches von *Anissäureamid*, *Anissäure* und *Anisalkohol*. (Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 145—52. Februar.) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer, *Über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. III.* (II. vgl. S. 650.) Mittels der Chloride der Carbomethoxyphenolcarbonsäuren lassen sich *Oxybenzophenone* gewinnen, z. B. aus *p*-Carbomethoxyoxybenzoylchlorid *p*-Oxybenzophenon (vgl. S. 652). Auf gleiche Art entsteht aus Tricarbomethoxygalloylchlorid ein *3,4,5-Trioxybenzophenon* (I.), doch war hier die Isolierung des Zwischenprod. nicht möglich. Bei der Wrkg. des AlCl_3 findet eine partielle Abspaltung der Carbomethoxygruppen statt, das Reaktionsprod. kann der äth. Lsg. leicht mit einer k. Lsg. von Na_2CO_3 entzogen werden. Das *3,4,5-Trioxybenzophenon* ist verschieden von dem gleich zusammengesetzten *Alizarin*gelb, und die Synthese des isomeren *3,4,5-Trioxybenzophenons* aus Gallussäure bildet eine Stütze der Ansicht von GRAEBE u. EICHENGRÜN (LIEBIGS Ann. 269. 299; C. 92. II. 72), sowie von NÖLTING und MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2590; C. 98. I. 45), daß Alizarin gelb die drei Hydroxyle in der Stellung 2,3,4 enthalte. Zweifellos dürfte nach dem Verf. des Vfs. aus der Pyrogallolcarbonsäure das Alizarin gelb erhalten werden.



— Größere Schwierigkeiten bietet die Synthese von *Oxyderivaten des Acetophenons* aus den Chloriden der Carbomethoxyphenolcarbonsäuren. Bei Anwendung von Zinkmethyl oder Methylmagnesiumjodid finden kompliziertere Rkk. statt. — Im Einklang mit NENCKIS Formel des *Gallacetophenons* als eines *2,3,4-Trioxyacetophenons* steht die leichte B. eines gut krystallisierenden Semicarbazons. Das durch Erhitzen von Pyrogallol mit Acetylchlorid entstehende *Monacetylpyrogallol* von EINHORN und HOLLANDT (LIEBIGS Ann. 301. 107; C. 98. II. 425) ist identisch mit *Gallacetophenon* (vgl. auch DRP. 105 240; C. 1900. I. 270).

Carbomethoxy-p-oxybenzophenon, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4$ (Mol.-Gew. 256,09) = $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; aus 5 g Carbomethoxyoxybenzoylchlorid, gel. in 20 ccm thiophenfreiem Bzl. und 10 ccm trockenem CS_2 , mit 5 g AlCl_3 am Rückflußkühler (5 Stdn.); mkr., schräg abgeschnittene Prismen (aus h. A. oder aus h. Methylalkohol oder A. + W.), F. 94—95° (korr.); wl. in h. W., recht ll. in Aceton, Essigester u. Bzl.; gibt 1 g) mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH nach $\frac{1}{4}$ Stde. *p*-Oxybenzophenon, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (198,08). — *3,4,5-Trioxybenzophenon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (230,08); aus 5 g Tricarbomethoxygalloylchlorid, gel. in 20 ccm thiophenfreiem Bzl., und 5 g AlCl_3 bei gewöhnlicher Temp., dann 1 Stde. bei 70—75°, dann $\frac{1}{2}$ Stde. bei 75—80°; man verreibt mit Eis und HCl, durchschüttelt mit Ä., dann mit gesättigter Na_2CO_3 -Lsg. im H-Strom, verseift im H-Strom mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH und übersättigt mit k. HCl; schwach gelbe, dünne, glänzende Blättchen (aus 30 Thn. h. W.) mit 1 Mol. Krystallwasser, die es nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Trocknen bei 78° u. 15 mm Druck verliert. Die trockne Substanz (Krystalle aus Chlf.) ist farblos; schm. bei 175—176° (177—178° korr.) zu einer schwach braunen Fl.; das aus W. krystallisierte Präparat schm. 2° tiefer; recht ll. in Ä., Ä., Aceton und Essigester, wl. in h. Bzl., fast unl. in h. PAe., sl. in h. W.; die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach sauer; ll. in Na_2CO_3 -Lsg., wird aus dieser Lsg. durch CO_2 gefällt, die wss. Lsg. reduziert AgNO_3 in der Kälte, FEHLINGSCHE Lsg. beim Erwärmen. Die verd., k., wss. Lsg. gibt mit Jod Rosafärbung, die gesättigte Lsg. einen dunkelbraunen Nd.; ist ein Beizenfarbstoff. — *Gallacetophenon-semicarbazon*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ (225,11); hellgelbes Pulver aus mkr., kurzen, dicken Prismen oder würfelförmlichen Formen; verliert bei 100° den Glanz und an Gewicht; schm. gegen 225° zu einer trüben roten Fl., die bei höherer Temp. dunkler wird u. sich vollständig zers. — *Gallacetophenon*; Nadelchen oder Blättchen (aus W.), die sich

ineinander überführen lassen; die Nadelchen enthalten viel W., das bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temp. weggeht; F. 173° (korr.). — *Tricarbomethoxygallussäureäthylester*, $C_{16}H_{16}O_{11}$ (372,12) = $(CH_2O_2C \cdot O) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$; aus dem Tricarbomethoxygalloylchlorid bei kurzem Aufkochen der Lsg. in A.; farblose, dünne Prismen oder Nadeln (aus h. A. + W. oder h. PAe.), F. 86–87° (korr.); ll. in Aceton, Essigester, Chlf., Bzl., h. A. u. Ä.; schm. in h. W. unter geringem Lösen; wird im H-Strom beim Schütteln mit A., W. und $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (8 Mol.) nach 15 bis 20 Min. und 2-stdg. Stehen verseift zu *Gallussäureäthylester*; Krystalle (aus h. W.), F. 151–152° (154–155° korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1015–22. 20/3. [9/3.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

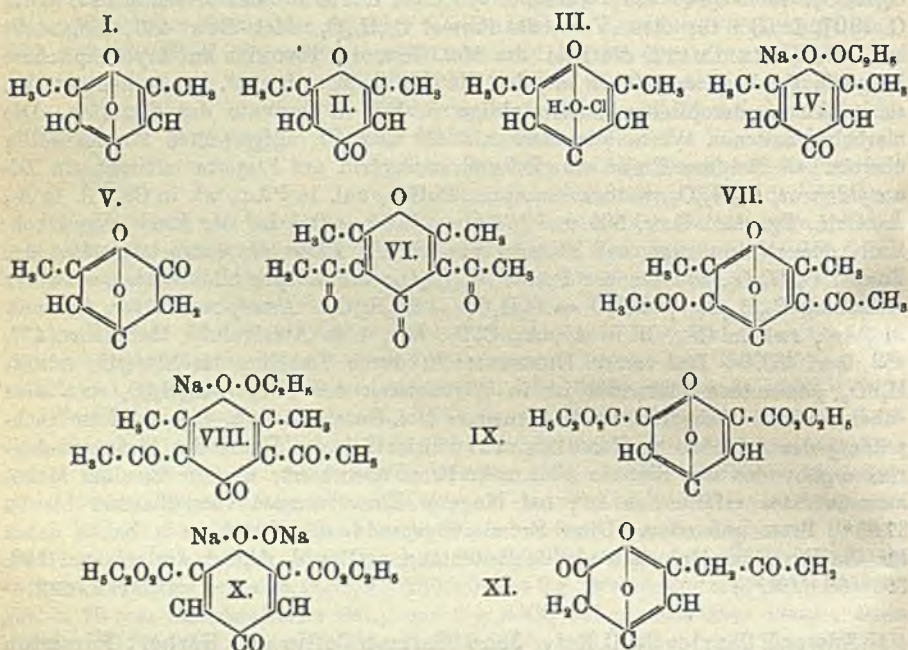
BLOCH.

A. Berg, *Über das Elaterin und einige seiner Derivate*. F. v. HEMMELMAYR (Monatsh. f. Chemie 27. 1167; C. 1907. I. 966) erteilt dem Elaterin die Formel $C_{33}H_{48}O_6$, Mol.-Gew. 418, während Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1161; C. 1907. I. 636) für diese Verb. die Formel $C_{33}H_{38}O_7$, Mol.-Gew. 486, aufgestellt hat. Da HEMMELMAYR die Best. des Mol.-Gew. des Elaterins auf kryoskopischem Wege in Eg.-Lsg. ausgeführt hat, das Elaterin in Eg. aber wl. ist, so benutzte Vf. zu seinen kryoskopischen Bestst. einige in Eg. ll. Derivate des Elaterins. Die hierbei erhaltenen Werte stimmten mit der vom Vf. aufgestellten Formel völlig überein. — Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Elaterin entsteht ein *Diäcetylderivat*, $C_{33}H_{44}O_8$, weißes, amorphes Pulver, unl. in PAe., wl. in CS_2 , ll. in A., Ä., Chlf., Eg., Mol.-Gew. 565 und 575, ber. 570. — Das bei der Einw. von alkoh. Kali- oder Natronlauge auf Elaterin entstehende *Elateridin* entspricht nicht der Formel $C_{30}H_{30}O_6$, sondern der Formel $C_{30}H_{38}O_7$; der Körper bildet sich gemäß der Gleichung $C_{30}H_{38}O_7 + 2H_2O = C_2H_4O_2 + C_{28}H_{36}O_7$. Amorphes Pulver, fast unl. in PAe., swl. in CS_2 , ll. in A., Ä., Chlf., Eg., l. in Ätzalkalien, Mol.-Gew. 477, 452, ber. 462. — Das von v. HEMMELMAYR durch Verseifen des Elaterins mittels H_2SO_4 gewonnene Elateridin ist in Wirklichkeit der Körper $C_{30}H_{38}O_6$ und wird daher vom Vf. *Anhydroelateridin* genannt; Mol.-Gew. 454, ber. 444. — Eine Nachprüfung der Angaben v. HEMMELMAYRS hinsichtlich der Darst. des *Monobromelaterins* ergab, daß das Elaterin weit mehr Brom absorbiert, als zur B. eines Monobromderivates erforderlich ist; bei längerer Einw. wurden vom Elaterin bis zu 37,95% Brom gebunden. Diese Bromierungsprodd. sind Gemische u. haben daher für die Best. des Mol.-Gew. keine Bedeutung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 566–68. [1/3.])

DÜSTERBEHN.

Edward Charles Cyril Baly, John Norman Collie und Herbert Edmeston Watson, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution*. Teil XIII. *Einige Pyrone und verwandte Verbindungen*. (Teil XII.: S. 527.) Aus den sehr hohen Molekularrefraktionen der Pyrone hatte HOMFRAY (Journ. Chem. Soc. London 87. 1443; C. 1905. II. 1595) auf die Anwesenheit von vierwertigem O in diesen Verbb. geschlossen, wie dies schon COLLIE (Journ. Chem. Soc. London 85. 973; C. 1904. II. 711) aus chemischen Gründen getan hatte, indem er beispielsweise dem Dimethylpyron die Formel I. zuerteilte. Nachdem aber BRÜHL den exaltierenden Einfluß konjugierter Doppelbindungen auf die Mol.-Refr. nachgewiesen hatte, war es nicht unwahrscheinlich, daß die hohen Werte HOMFRAYS wenigstens zum Teil in dieser Weise zu erklären waren. Nun zeigen aber *4-Pyron*, *2,6-Dimethyl-4-pyron* und *2,3,5,6-Tetramethyl-4-pyron* kein Absorptionsband, sondern nur eine etwas plötzliche Ablenkung der Absorptionskurven bei höheren Konzentrationen der alkoh. Lsgg., die indessen durch HCl völlig zum Verschwinden gebracht wird. Diese Erscheinung läßt sich gut aus der Formel I., nicht aber aus der gewöhnlichen Pyronformel (II.) erklären. Auch daß durch Zusatz von HCl die

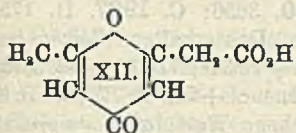
Mol.-Refr. des Dimethylpyrons eine weitere Exaltation erleidet, ist mit dem Entstehen eines zweiten vierwertigen O (III.) leicht verständlich zu machen. Dagegen tritt bei Zusatz von Natriumäthylat zu den alkoh. Lsgg. der Pyrone ein charakteristisches Absorptionsband auf, das größte Ähnlichkeit mit dem des γ -Lutidonchlorhydrats (Journ. Chem. Soc. London 91. 1122; C. 1907. II. 917) besitzt, und daher durch die Bildung der Verb. IV. erklärt werden muß. In wss. Lsg. wird Dimethylpyron durch Alkali zu *Diacetylaceton* aufgespalten, dessen Absorptionsspektrum dem des *Tetraacetyläthans* sehr ähnlich ist; aus der Absorption kann hergeleitet werden, daß *Diacetylaceton* in wss. Lsg. sich in einem Gleichgewichtszustande zwischen Enol- und Ketoform befindet. Anders in alkoh. Lsg.; denn hier findet man neben der Absorption der Verb. mit offener Kette noch ein Absorptionsband, das dem der Verb. IV. sehr ähnlich ist, und das darauf hinweist, daß unter Aufnahme von A. der Monoäthyläther des Dimethylpyronhydrats entsteht.



2-Oxy-4-pyron (Pyromekonsäure) und *Triacetsäurelactonäthyläther* zeigen in A. fast identische Absorption, in welcher ein schmaler Streifen durch das Hydroxyl hervorgerufen sein muß, da er seiner Lage nach nicht für konjugierte Doppelbindungen in Betracht kommen kann; sie sind also nach dem Schema I. zu formulieren; die campherähnliche Absorption des *Triacetsäurelactons* ist auf das Vorhandensein der Ketoform (V.) zurückzuführen. Die Absorption des *Triacetsäureäthylesters*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, ist der der offenen Form des *Diacetylaceton*s ähnlich. Eine wichtige Stütze der Brückenformel (I.) der Pyrone ist die sehr geringe Generalabsorption des *Diacetyldimethylpyrons*, die mit der gewöhnlichen Pyronformel (VI.), die fünf konjugierte Doppelbindungen enthält, nicht zu vereinen ist, so daß man die Formel VII. annehmen muß. Wie bei anderen Pyronen wird auch hier durch Natriumalkoholat die O-Brücke aufgespalten unter B. der nun gelben Verb. VIII. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem *Chelidonsäureäthylester* (IX.). *Xanthochelidonsäureäthylester* zeigt als Additionsprod. von Chelidonsäureester u. W. starke Absorption, die vom Lösungsmittel abhängig ist; die Lsg.

in völlig trockenem Chlf. oder Ä. ist farblos, wird aber durch die geringsten Mengen W. intensiv gelb, wobei das Auftreten der Farbe durch eine Isomerisierung bedingt sein muß. Es hat den Anschein, als wenn die farblosen Lsgg. die offene Verbindung $[C_2H_5O_2C \cdot C(OH) : CH]_2CO$ enthalten; in alkoh. oder wss. Lsg. existiert ein Gemisch der offenen und ringförmigen Form; in Ggw. von Natriumäthylat ist nur die N-Verb. der ringförmigen Verb. X. vorhanden.

Schließlich wurden noch *Dehydracetsäure*, *Isodehydracetsäure* und *Dimethylpyroncarbonsäure* untersucht. Die große Ähnlichkeit zwischen Triacetsäurelacton u. Dehydracetsäure in Ggw. von Alkali läßt die Formel XI., die eine Modifikation der von FEIST aufgestellten ist, als die für die Dehydracetsäure richtige erscheinen. Hierfür spricht auch das Verhalten der Dimethylpyroncarbonsäure, welche ihrer B. nach mit Dehydracetsäure verwandt ist. Hervorzuheben ist, daß Dimethylpyron-



carbonsäure in A. die Formel XII. haben muß u. bei längerem Stehen in Ggw. von Natriumäthylat eine Aufspaltung des Ringes erleidet. Diese Labilität des Ringes ist wahrscheinlich auf eine wiederholt (S. 293) beobachtete Eigentümlichkeit einer vorhandenen CH_2 -Gruppe zurückzuführen;

denn die an den C, die dem O benachbart sind, stehenden CH_2 -Gruppen vermindern die Reaktionsfähigkeit des im Ring stehenden O. Wegen der Absorptionskurven muß auf das Original verwiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. 24. 268. 11/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 95. 144—58. Febr. 1909. London. Univ. College. Spektrosk. Lab.)

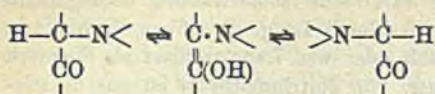
FRANZ.

E. v. Fedorow, *Krystallographische Untersuchung einiger Pyridinderivate*. (Darsteller TSCHITSCHIBABIN, vgl. zu 1—3, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 33. 700; C. 1902. I. 206, zu 4. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1370; C. 1904. I. 1358, zu 5—7., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2711; C. 1903. II. 838.) 1. *α-Benzoylpyridinoxim*. Farblose Modifikation: rhombisch (bisphenoidisch). Schwachgelbe Modifikation: monoklin (hemiedrisch). — 2. *γ-Benzoylpyridinoxim*, monoklin. — 3. *γ-Benzoylpyridinpikrat*, monoklin, starke Doppelbrechung. — 4. *α-Phenylpyridylcarbinol*, rhombisch. — 5. *α-Benzoylpyridinpikrat*, monokline, gelbe Nadeln. — 6. *γ-Benzylpiperidinchloroplatinat*, äußerst dünne, wahrscheinlich rhombische Tafeln. — 7. *γ-Benzylpyridinpikrat*, trikline Tafeln nach der Basis. (Verhandl. d. Kais. russ. min. Gesellschaft Petersburg 43. 207—36; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 210—13. 9/3. Ref. BARKER.)

ETZOLD.

Paul Rabe, *Zur Kenntnis der Chinaalkaloide. IX. Über die Oxydation von Chinaalkaloiden zu Ketonen* (mitbearbeitet von Wilhelm Naumann u. Erich Kuliga.) (VIII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 62; C. 1908. I. 964.) In vorliegender Abhandlung wird der Nachweis erbracht, daß ebenso wie im Cinchonin, auch in vier weiteren Chinaalkaloiden, dem Cinchonidin, Chinin, Chinidin und Hydrocinchonin sekundäre Alkohole vorliegen. Die Oxydation dieser Base mittels Chromsäure verläuft in der gleichen Weise wie beim Cinchonin (l. c.) unter B. entsprechender Ketone. Das aus dem Cinchonidin gewonnene Keton ist mit dem Cinchoninon identisch, obwohl aus den strukturidentischen Basen Cinchonin und Cinchonidin die B. von zwei stereoisomeren Ketonen zu erwarten war, da in ihnen an zwei asymmetrischen C-Atomen die gleichen Substituenten in verschiedener räumlicher Anordnung haften und durch die Oxydation die Asymmetrie an einem C-Atom verschwindet. Doch ist dies leicht dadurch zu erklären, daß das Cinchoninon tautomorph reagiert (vgl. auch RABE und SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 872; C. 1908. I. 1706); dementsprechend können sich die beiden zum Cinchonin

und Cinchonidin gebörenden stereoisomeren Ketone über das Enol hinweg nach dem nebenstehenden Schema ineinander umwandeln; das Cinchonin stellt eine dieser isomeren Formen dar, die sich als die am schwersten lösliche Komponente aus der Lsg., in der sich ein dynamisches Gleichgewicht herstellt, ausscheidet. Diese



Deutung für die Identität der beiden Ketone wird dadurch gestützt, daß das Cinchonin die Erscheinung der Mutarotation zeigt. Aus dem Isomerenpaar Chinin u. Chinidin erhält man auch nur ein Keton, das Chinon; Hydrocinchonin schließlich liefert das Hydrocinchonin. Auch bei diesen Ketonen findet sich die Erscheinung der Mutarotation.

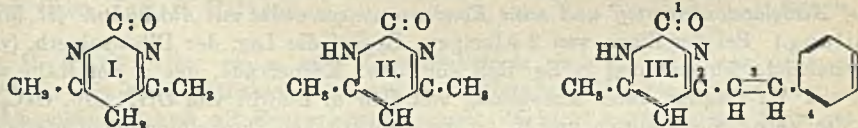
Experimenteller Teil. I. Über die Oxydation des Cinchonidins zum Cinchoninon (bearbeitet von Wilhelm Naumann). Dieselbe wird ähnlich wie beim Cinchonin (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3656; C. 1907. II. 1750) ausgeführt, durch Chromsäure in 33%ig. H_2SO_4 bei 50°. Das erhaltene *Cinchoninon* zeigte Mutarotation, die Endwerte waren $[\alpha]_{\text{D}}^{13} = +72,31^\circ$; $71,61^\circ$ ($c = 3,305$; $3,3025$ in 99%ig. A.); die des aus Cinchonin erhaltenen: $+76,25^\circ$; $75,52^\circ$ ($c = 3,279$; $3,270$ in 99%ig. A.); der früher (l. c.) angegebene Wert $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +68,8^\circ$ ist ein Zwischenwert. Auch in krystallographischer Hinsicht zeigten sich die aus beiden Alkaloiden erhaltenen Ketone nach den Messungen von LINCK u. HEYDRICH identisch; aus äth. Lsg.; Krystallsystem: rhombisch (sphenoidisch-hemiedrisch); $a:b:c = 0,4582:1:1,4450$; $D. 1,2264$; die Substanz besitzt sehr starke Doppelbrechung. — Das Monochlorhydrat des Cinchoninons aus Cinchonin zeigte den Endwert $[\alpha]_{\text{D}}^{10} = +175,9^\circ$; $175,03^\circ$ ($c = 2,416$; $1,2055$ in Chlf.), das aus Cinchonidin $= +171,6^\circ$; $172,33^\circ$ ($c = 2,391$; $1,204$ in Chlf.); das Cinchoninonmonoiodmethylat aus Cinchonin zeigte den Endwert $[\alpha]_{\text{D}}^{11} = +65,39^\circ$ ($c = 2,0645$ in Chlf.), das aus Cinchonidin $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = +65,35^\circ$ ($c = 2,058$ in Chlf.). — Bei der Reduktion des Cinchoninons aus Cinchonidin mit A. und Na (vgl. l. c.) wurde in geringer Menge Cinchonin erhalten; ob dabei auch Cinchonidin entsteht, konnte noch nicht erwiesen werden.

II. Über die Oxydation des Chinins und des Chinidins zum Chinon (bearbeitet von Erich Kuliga). *Chininon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$, B. durch Oxydation von Chinin oder Chinidin mit Chromtrioxyd in stark schwefelsaurer Lsg. bei 35–40°; federförmig angeordnete Nadeln oder Blättchen, aus Ä., F. ca. 101° bei sehr langsamem, 108° bei sehr raschem Erhitzen; rein ist es fast farblos, färbt sich leicht gelblich; die Lsgg., auch die wss. und mineralsauren sind gelb; ll. in Ä., A., Chlf., Bzl.; wl. in Lg.; l. in W. ca. 1:3200 bei Zimmertemp.; das Keton aus Chinin zeigt den Endwert $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +73,79^\circ$ ($c = 2,141$; in absol. A.), das aus Chinidin $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +75,65^\circ$ ($c = 1,9495$; in absol. A.); hat amphotere Eigenschaften: bläut als starke Base Lackmus, ist andererseits l. in wss. Alkalien, in $\frac{1}{4}$ -n. NaOH ca. 1:1700 bei Zimmertemp. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$, schwach gelb, F. 210–212°, sehr hygroskopisch; Endwert $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +58,67^\circ$ ($c = 1,926$; in absol. A.), dargestellt aus Chinin, aus Chinidin $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +58,49^\circ$ ($c = 1,9745$; in absol. A.). Monosulfat, aus wss. Lsg., amorph, F. ca. 106–108°; Monopikrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, kanariengelbe Krystalle, aus A., F. 232–233°; Monopikrolonat, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_4$, gelbe prismatische Nadelchen, aus A., F. 197–198°; Monoiodmethylat, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$, federförmige, fast farblose Krystalle, aus Methylalkohol, F. 213–214° unter voraufgehender Bräunung. Das *Oxim des Chininons*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{N}_3$, wurde unter denselben Bedingungen wie das des Chininons (l. c.) erhalten; glasartige Substanz, die bei 65°, dann bei 87° getrocknet, unscharf bei 113° schm.

III. Über die Oxydation des Hydrocinchonins zum Hydrocinchoninon (bearbeitet von Wilhelm Naumann). *Hydrocinchoninon*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, B. durch

Oxydation von Hydrocinchonin mit Chromtrioxyd in 33%ig. H_2SO_4 bei 30° ; hellgelbe Krystalle, aus 60%ig. A., F. 138° ; Endwert $[\alpha]_D^{19} = +76,06^\circ$ ($c = 3,300$), $[\alpha]_D^{19} = +76,22^\circ$ ($c = 2,296$). Monojodmethylat, $C_{19}H_{23}ON_3 \cdot CH_3J$, hellgelbe Krystalle, aus Methylalkohol, F. $234-235^\circ$. $C_{19}H_{23}ON_3 \cdot HCl$, rein weiß, aus A. + Ä., F. 265° , Braunfärbung von 235° , Sintern von 256° ab, nicht hygroskopisch im Gegensatz zum Dichlorhydrat, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Monopikrat, $C_{26}H_{26}O_8N_5$, gelbe Krystalle, aus A., F. 186° . Monopikrolonat, $C_{29}H_{30}O_8N_5$, orangegefärbte Krystalle, beim Anreiben mit Ä., F. 90° unscharf unter starkem Aufblähen. Mono- und Disulfat sind hygroskopisch, ließen sich nicht umkrystallisieren. — *Oxim des Hydrocinchoninons*, $C_{19}H_{23}ON_3$, amorphes, gelbliches Pulver, schm. sehr unscharf zwischen 88 u. 100° zu einem dicken, zähen Öle und zers. sich bei weiterem Erhitzen unter Aufschäumen. (LIEBIGS Ann. 364. 330—52. 16/2. 1909. [17/12. 1908.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

O. Stark, *Zur Konstitution des Acetylacetonharnstoffes (4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin)*. Kondensation mit aromatischen Aldehyden. (I. Mitteilung.) Nach DE HAAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 167; C. 1908. II. 35) reagiert der Acetylacetonharnstoff tautomer und krystallisiert manchmal in gelben Krystallen entsprechend der chinoiden Formel I., manchmal in farblosen entsprechend II.; beide Modifikationen sind leicht ineinander überzuführen; Licht, Wärme und SS. begünstigen die chinoide Anordnung, Basen die als Ketopyrimidin. — In vorliegender Arbeit hat Vf. die Einw. von aromatischen Aldehyden auf Acetylacetonharnstoff untersucht; während sich derselbe mit p-Oxybenzaldehyd und Vanillin im molekularen Verhältnis unter B. eines einheitlichen farbigen Kondensationsprod. umsetzt, entsteht mit Benzaldehyd eine farblose Monobenzal- und eine goldgelbe Dibenzalverb., bei entsprechender Anordnung letztere fast quantitativ. Die Wasserstoffatome der Methylengruppe kommen deshalb bei der Kondensation nicht in Betracht, sondern es kondensieren die der Methylgruppen, die dadurch kondensationsfähig sind, daß beide an C-Atomen haften, die im Ring doppelt an N gebunden sind. Da die Kondensationen in alkoh. Lag. unter Zusatz von Piperidin ausgeführt werden, u. die starke Base die Anordnung des Acetylacetonharnstoffes als Ketopyrimidin (II.) begünstigt, kondensiert sich zunächst nur die Methylgruppe, die an dem C-Atom sitzt, das an N doppelt gebunden ist. Der Chromophor in den entstandenen Monobenzalverb. (vgl. III.) besteht in der Anordnung der vier mit Zahlen versehenen



Doppelbindungen. Er ist nicht kräftig genug, um an sich schon Farbe zu bedingen, doch genügt Einführung einer auxochromen Gruppe in p-Stellung des Benzolringes. Durch Mineralsäuren wird die Farbe stark vertieft; es erfolgt dabei eine Umlagerung des Ketopyrimidins zur chinoiden Formel (entsprechend I.), während mit verd. NaOH von den Monobenzalverb. Lagg. erhalten werden, die ihrer Farbe nach den Formeln II., bzw. III. entsprechen. Da die Monobenzalverb. III. in A. all. ist u. unter dem Einfluß des Lichtes, der Wärme und wahrscheinlich auch des Benzaldehyds in Lösung in die chinoide Anordnung umgelagert wird, wird auch die zweite CH_3 -Gruppe kondensationsfähig, und die Kondensation verläuft in diesem Falle weiter bis zur Dibenzalverb., welche die für III. als Chromophor aufgeführte Anordnung der Doppelbindungen zweimal enthält und goldgelb ist. Bei den mit p-Oxybenzaldehyd und Vanillin entstehenden Monobenzalverb. ist dies dagegen

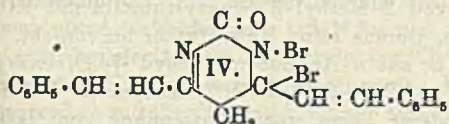
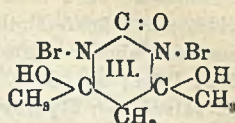
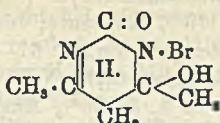
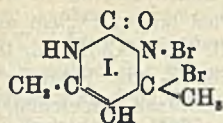
nicht der Fall, da sie in A. swl. sind und sich während der Kondensation selbst schon ausscheiden.

Experimenteller Teil: *Acetylacetonharnstoff*, B. (vgl. EVANS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 48. 489; C. 94. I. 72) aus Harnstoff in A. + Acetylaceton + konz. H_2SO_4 , die man ziemlich schnell zuzießen läßt, u. Impfen nach dem Abkühlen mit Acetylacetonharnstoff. — Bei 5-stdg. Kochen von 10 g Acetylacetonharnstoff in 150 ccm A. + 8,5 Benzaldehyd u. 20 Tropfen Piperidin am Rückfußkühler wurden 2,8 g der Dibenzalverb. und aus der Mutterlauge derselben 5,7 g der *Monobenzalverb.* $C_{18}H_{12}N_2O$ erhalten; fast farblos, fein krystallinisch, aus wss. A. + wenig Ammoniak, sintert bei 184° , schm. bei $188-189^\circ$ zu einer dunkelroten Fl.; ll. in Methylalkohol, A., swl. in Bzl., Ä., h. W., unl. in Lg.; geht mit verd. 2-n. Mineralsäuren in der Kälte zunächst in gelbe Salze über, l. beim Erwärmen, die Lsgg. nehmen einen rötlichen Ton an; schwefelsaures Salz: gelb, salzsaures: hellorange, salpetersaures: etwas tiefer orange; in verd. 2-n. NaOH ll., daraus farbloses Na-Salz. Die Kondensation von 1 Mol. Acetylacetonharnstoff mit $\frac{1}{2}$ Mol. Benzaldehyd in der Kälte war noch nach 10 Tagen ganz unvollkommen. — *Dibenzalverbindung* $C_{20}H_{14}N_2O$, B. durch 48-std. Erhitzen von 5 g Acetylacetonharnstoff in 150 ccm A. mit 10 g Benzaldehyd und 20 Tropfen Piperidin am Rückfußkühler in 82% Ausbeute; glänzende, goldgelbe Nadelchen, aus sehr viel sd. Methylalkohol; bräunt sich bei 230° , sintert bei 270° , schm. bei 275° ziemlich scharf unter Zers.; swl. in sd. Methylalkohol und A., fast unl. in Ä., Essigäther, Bzl., Lg., ll. in sd. Eg.; gibt, mit verd. ($\frac{1}{2}$ -n.) Mineralsäuren erwärmt, rote, wl. Salze; mit HCl ein hellrotes, mit H_2SO_4 ein braunrotes, mit HNO_3 ein zinnoberrotes Salz.

p-Oxybenzalverb. des Acetylacetonharnstoffes, $C_{18}H_{12}N_2O_4$, B. aus den Komponenten in A. + Piperidin durch Erhitzen am Rückfußkühler in 70–80% Ausbeute; dunkelgelbes bis gelbbraunes Krystallpulver, aus sehr viel Methylalkohol, färbt sich bei 260° dunkel, zers. sich bei $278-280^\circ$, ziemlich scharf; wl. in k. A. u. Methylalkohol, etwas in h., desgleichen in h. W., fast unl. in Aceton, Ä., Chlf., Bzl., Lg.; l. in konz. Mineralsäuren mit blutroter Farbe, beim Verdünnen mit W. scheiden sich rote Salze ab; in verd. NaOH l. mit gelber Farbe; die rote, essigsäure Lsg. färbt ungeheizte Baumwolle, sowie Wolle und Seide gelb an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 699–708. 6/3. [12/1.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

O. Stark, *Zur Konstitution des Acetylacetonharnstoffs. Einwirkung von Brom auf Acetylacetonharnstoff und seine Kondensationsprodukte mit Aldehyden.* (II. Mitteilung.) Bei der Einw. von 2 Atomgew. Br auf die Lsg. der Dibenzalverb. (vgl. vorstehende Abhandlung) in Eg. fällt ein roter Körper aus, der in der Kälte mit A. und W. reagiert unter Abspaltung von HBr u. Eintritt von OH, resp. $O \cdot C_2H_5$, in die Verb.; die Addition von Br an die aliphatischen Doppelbindungen erscheint schon dadurch unwahrscheinlich; daß sie vielmehr an eine der Doppelbindungen d. Acetylacetonharnstoffringes erfolgt, geht daraus mit Sicherheit hervor, daß auch der Acetylacetonharnstoff selbst ein völlig analoges Verhalten gegen Br zeigt. Derselbe gibt nämlich bei der Einw. von Br in Chlf. unter Ausschluß von W. das gelbe Dibromid I., das beim Behandeln mit W. oder A. farblos wird und unter gleichzeitiger Umlagerung unter dem Einfluß der abgespaltenen HBr in II., resp. die entsprechende Athoxyverb. übergeht, das in wss. Lsg. mit Br behandelt, die schon von EVANS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 48. 494; C. 94. I. 72) erhaltene Verb. III. gibt. Dem roten Dibromid kommt demnach die Formel IV. zu. — Verss., an Stelle des gelben Dibromids durch Anwendung von 4Br ein Tetrabromid zu erhalten, hatten ein negatives Resultat; in der Kälte resultierte das Dibromid, beim Erhitzen am Rückfußkühler wurden noch zusammen 4 Br-Atome aufgenommen unter Entweichen von Strömen von HBr; vielleicht tritt Substitution der labilen H-Atome

der Methylgruppen ein; die hierbei erhaltenen Körper, von denen der eine bei 186° schm., der andere sich über 340° zers., harren noch der Aufklärung.



Experimenteller Teil. *Dibromid des Acetylacetonharnstoffs*, $C_6H_8N_2Br_2O$ (I.); unl. in indifferenten Lösungsmitteln; färbt sich von 160° an dunkelgrau, ist bei 360° noch nicht geschm., aber völlig schwarz

geworden. — *Bromäthoxyverbindung des Acetylacetonharnstoffs*, $C_9H_{11}N_2O_2Br$ (entsprechend II.); B. durch Erhitzen des Dibromids + absol. A. zum Sieden; krystallisiert ähnlich aber feiner krystallinisch wie die OH-Verb. (s. u.), färbt sich von 200° an dunkler, beginnt bei 330° zu sintern, zers. sich zwischen 340—350° unter Aufblähen. — *Bromhydroxykörper des Acetylacetonharnstoffs*, $C_6H_9N_2O_2Br$ (II.). B. durch Umsetzung des Dibromids mit W. oder direkt aus dem Acetylacetonharnstoff + Br in Eg. + W. bei 30—40°; feine Nadelchen, u. Mk. balkenförmige Prismen, aus A., verfärbt sich von 250° an, sintert bei ca. 330°, zers. sich bei ca. 345° unter Aufblähen. — Auf Zusatz von konz. Bromwasser zu der Lsg. des Bromhydroxykörpers in W. entsteht unter intermediärer Ausscheidung eines gelben Körpers die von EVANS (l. c.) beschriebene Verb. $C_6H_{10}N_2O_3Br$, (III.) in Form weißer Nadelchen.

Dibromid der Dibenzalverbindung des Acetylacetonharnstoffs, $C_{20}H_{16}N_2Br_2O$ (IV.), unl. in indifferenten Lösungsmitteln; färbt sich von 240° an dunkler, sintert bei 318° und zers. sich unter Aufschäumen bei 322—325°. — *Bromäthoxykörper der Dibenzalverbindung*, $C_{22}H_{18}N_2O_2Br$, B. durch Erhitzen des Dibromids in völlig absol. A. zum Sieden; orangegelbe Nadeln, die im auffallenden Licht violett schillern, färbt sich von 200° an dunkler, sintert bei ca. 303—305° und zers. sich bei ca. 308° unter Aufblähen. — *Bromhydroxykörper der Dibenzalverbindung*, $C_{20}H_{17}N_2O_3Br$, B. durch Einw. von W. auf das Dibromid in der Kälte; orangegelbe Nadelchen, aus wss. A., verfärbt sich langsamer wie die vorige Verb., sintert bei 304°, zers. sich bei 310—312° unter Aufblähen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 708—14. 6/3. [12/1.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

O. Stark, *Über einige neue Chinolinderivate und die an ihnen beobachtete sterische Hinderung*. (Mitbearbeitet von F. Hoffmann.) Bei der Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Benzoylacetone erhielt Vf. nicht das erwartete 2-Phenyl-3-acetylchinolin (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3428; C. 1907. II. 1344), das ihm als Ausgangsprod. zur Darst. von 2-Phenyl-3-aminochinolin dienen sollte, sondern das 2-Methyl-3-benzoylchinolin; die Kondensation mit Dibenzoylmethan lieferte jedoch das gewünschte 2-Phenyl-3-benzoylchinolin, allerdings mit einigen Schwierigkeiten. — Beim Vergleich des Kondensationsverlaufs von o-Aminobenzaldehyd mit Acetylacetone, Benzoylacetone u. Dibenzoylmethan (vgl. l. c. und den experimentellen Teil) zeigte sich, daß die Kondensation um so schwieriger bewerkstelligt werden konnte, je mehr Benzolkerne in den angewandten Körpern vorhanden waren. In demselben Maße wird nämlich der den einzelnen Gruppen nach der Kondensation zur Verfügung stehende Raum beansprucht, und um so größer ist der Widerstand gegen die Zusammenlegung zum Ring. Diese Folgerung wird dadurch gestützt, daß die drei erhaltenen Ketone in derselben Reihenfolge der Oximierung und der Darst. der Semicarbazone wachsenden Widerstand entgegensetzen.

Experimenteller Teil. *2-Methyl-3-benzoylchinolin*, $C_{17}H_{18}ON$; B. durch 48-stdg. Erhitzen von 1 Mol. *o*-Aminobenzaldehyd + 1 Mol. Benzoylaceton in A. + Piperidin am Rückflußkühler in 79% Ausbeute; bis zu 2 cm lange, $1\frac{1}{2}$ cm dicke Prismen mit abgestumpften Kanten, aus Lg., F. 61—62°; all. in Ä., Chlf., A., ll. in ad. Bzl., PAe.; unl. in k. W. — *Oxim*, $C_{17}H_{14}N_2O$, B. durch 7-stdg. Erhitzen mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin in A. in 80% Ausbeute; farblose Nadelchen, aus A., F. 230—231° (nach dem Trocknen bei 100°). Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden. — Beim Schmelzen von *2-Methyl-3-benzoylchinolin* mit KOH lieferte es α -Chinaldin und Benzoesäure, woraus seine Konstitution hervorgeht. — *2-Phenyl-3-benzoylchinolin*, $C_{22}H_{18}ON$, B. aus *o*-Aminobenzaldehyd + Dibenzoylmethan durch 5-stdg. Erhitzen im Rohr auf 200—210° in 78% Ausbeute. Bei der Kondensation der Komponenten bei niederer Temp. unter Anwendung von NaOH oder alkoh. KOH als Kondensationsmittel wurde nur *2-Phenylchinolin* erhalten. Das *2-Phenyl-3-benzoylchinolin* bildet aus Methylalkohol große Kugeln radial angeordneter Krystallnadeln, F. 134—135°; all. in Bzl. u. Chlf., ll. in h. A., Methylalkohol u. Ä., l. in Essigäther, swl. in Lg., unl. in k. W. — Während zur Darst. des Oxims alle üblichen Methoden versagten, gelang eine unvollständige Oximierung durch 48-stdg. Erhitzen von 1 Mol. Keton + 6 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat in A. + 18 Mol. NaOH in W.; aus Bzl. umkrystallisiert, F. 210—211°. Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden. — Bei der Spaltung des *2-Phenyl-3-benzoylchinolins* durch Schm. mit KOH entstand *2-Phenylchinolin* u. Benzoesäure.

Am Schluß teilt Vf. in einer ergänzenden Berichtigung zu einer früheren Mitteilung (l. c.) mit, daß das *2-Methyl-3-aminochinolin* außer dem dort angeführten zweifach salzsauren Salz mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl ein schwach gelbes, in k. verd. HCl wl. einfach salzsaures Salz bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 715—19. 6/3. [12/1.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Emil Abderhalden, *Partielle Hydrolyse einiger Proteine*. Durch partielle Hydrolyse des *Edestins* aus Baumwollsamensamen ist es Vf. gelungen mehrere Prodd. zu isolieren, die nach den bisherigen Unters. als einheitliche Polypeptide angesprochen werden dürfen. Die isolierten Polypeptide setzen sich zusammen: 1. aus Glutaminsäure u. Tryptophan, 2. aus Tryptophan, Glutaminsäure u. Leucin, 3. aus Tyrosin, Glykokoll und Leucin. Aus den Mutterlaugen der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3553; C. 1907. II. 545. 1636) beschriebenen *d*-Alanyl-*l*-leucins konnte das isomere *l*-Leucyl-*d*-alanin ($[\alpha]_D^{20}$ in Methylalkohol = 20,81°, F. 257° korr.) durch einfache Krystallisation erhalten werden. Die anderen Polypeptide wurden aus dem Hydrolysat des *Edestins* durch Anwendung bestimmter Fällungsreagenzien ausgefällt. Die Hydrolyse erfolgte durch 5-tägiges Stehen mit der 5-fachen Menge 70%ig. H_2SO_4 bei 20°. Die von der H_2SO_4 befreiten Spaltungsprodd. wurden mit Phosphorwolframsäure gefällt und die Phosphorwolframate mit $Ba(OH)_2$ zers. Das konz. Ba-freie Filtrat, dem 5% H_2SO_4 zugefügt worden sind, liefert mit einer 10%ig. $HgSO_4$ -Lsg. in 5%ig. H_2SO_4 einen flockigen Nd. Dieser Nd. wird mit H_2S von Hg, mit $Ba(OH)_2$ von H_2SO_4 befreit. Der Hg- und H_2SO_4 -freie Rückstand wird noch einmal mit $HgSO_4$ gefällt. Die von dem Fällungsreagens in oben beschriebener Weise befreite Substanz wurde nach Neutralisation mit NH_3 durch $AgNO_3$ gefällt. Nach der Entfernung des Ag konnte aus der stark konz. wss. Lsg. mit absol. A. eine schwach gelb gefärbte Substanz abgeschieden werden. Mittels totaler Hydrolyse ließen sich darin Leucin, Glutaminsäure und Tryptophan nachweisen. Die Substanz wurde durch Fällung mit Phosphorwolframsäure in einen im Überschuß swl. Teil (II.) u. einen im Überschuß des Fällungsmittels ll. Teil (I.) fraktioniert. Beide Prodd. wurden von der Phosphorwolframsäure befreit und mit $HgSO_4$ nochmals gefällt. Das nach dieser Behandlung erhaltene Präparat I. ist in

W. leichter I. als Präparat II. I. gibt schwache Biuretrk. Mit MILLONS Reagens und mit Bromwasser entsteht keine Färbung, die Schwefelbleiprobe ist negativ. Mit Phosphorwolframsäure entsteht bei langsamem Zusatz des Reagens eine flockige, zum Teil körnige Fällung (bei raschem Zusatz bilden sich gallertige Klumpen), die im Überschuß des Fällungsmittels II. ist. Mit HgSO_4 flockige Fällung, mit gesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. schwache Trübung, kein Nd., mit gesättigter NaCl-Lsg. nach Zusatz von HNO_3 keine Fällung, mit Tanninlsg. dichte Fällung, zum Teil I. im Überschuß. Die Substanz beginnt bei 150° zu sintern und zers. sich bei 162° (korr.) unter Aufschäumen. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in wss. Lsg. = $+19,8^\circ$. 5 g des Präparates I. lieferten bei der totalen Hydrolyse mit 25%ig. H_2SO_4 2,8 g Tryptophan u. 1,85 g Glutaminsäure. 5 g von einem über das Ag-Salz gereinigten Prod. gaben 2,75 g Tryptophan u. 1,98 g Glutaminsäure. Mol.-Gewichtsbestst., Hydrolysen- u. Analysenresultate machen es sehr wahrscheinlich, daß im Präparat I. ein *Dipeptid aus 1 Mol. Tryptophan und 1 Mol. Glutaminsäure* vorliegt.

Das Präparat II gibt eine negative MILLONSchen Bromwasser- u. Schwefelbleirk., die Biureprobe ist stark positiv. Mit Phosphorwolframsäure entsteht eine gallertige, im Überschuß swl. Fällung, reichlicher, flockiger Nd. mit HgSO_4 -Lsg., mit gesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg., mit gesättigter salpetersaurer NaCl-Lsg., dichter, im Überschuß unl. Nd. mit Tanninlsg. Die Totalhydrolyse von 5 g des Präparates II ergibt 1,90 g Tryptophan, 1,50 g Leucin und 1,62 g Glutaminsäure. Die Ergebnisse der totalen Hydrolyse und den Mol.-Gewichtsbestst. weisen auf ein *Tripeptid aus Tryptophan, Leucin und Glutaminsäure*.

Ein *Abbauprodukt aus l-Tyrosin, l-Leucin und Glykokoll* bestehend, konnte aus dem ursprünglichen, mit Phosphorwolframsäure fällbaren, mit HgSO_4 nicht fällbarem Teil der Edestinhydrolyse gewonnen werden. Es wurde aus dem von Hg und H_2SO_4 befreiten konz. wss. Lsg. mit absol. A. ausgefällt. Die Reinigung des Prod. erfolgte nach vorausgegangener fraktionierter Fällung mit Phosphorwolframsäure (nur der im Überschuß wl. Teil wurde verarbeitet), durch wiederholte fraktionierte Fällung der wss. Lsg. mit absol. A. Die Substanz gab folgende Rkk.: Violettrote Biuretrk., positive MILLONSche Rk., negative Schwefelbleiprobe, keine Färbung mit Bromwasser und mit Glyoxylsäure, mit Tanninlsg. weiße, flockige, im Überschuß unl. Fällung. Mit gesättigter Ammoniumsulfatlsg. und mit salpetersaurer, konz. NaCl-Lsg. entstanden zuerst reichliche, flockige Ndd. Nach weitgehender Reinigung waren die so erhaltenen Ndd. nur unbedeutend. Die Substanz bräunt sich bei 180° und zers. sich bei 205° (korr.). $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in wss. Lsg. = $-4,8^\circ$. Bei der Fermenthydrolyse im Polarisationsrohr ging die Drehung zuerst auf Null zurück; dann trat nur schwache Rechtsdrehung auf. Die totale Hydrolyse, die Mol.-Gewichtsbestst. u. die Elementaranalysen gaben annähernd stimmende Werte, für ein *Tripeptid aus l-Tyrosin, l-Leucin und Glykokoll*.

Durch fraktioniertes Füllen mit den spezifischen Fällungsmitteln ist es gelungen, weitere hochmolekulare Abbauprodd. aus den Hydrolyseprodd. von Schafwolle, Elastin und Hämoglobin zu isolieren. Mol.-Gewichtsbestst., Totalhydrolyse und Elementaranalyse gaben jedoch keine konstanten Werte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 373—89. 10/2. 1909. [26/12. 1908.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

Zd. H. Skraup und F. Hummelberger, *Über die Hydrolyse des Eiereiweißes mit Natronlauge*. Die Vff. untersuchten die von PAAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2195; C. 1902. II. 285) aus Ovalbumin und NaOH erhaltenen Prodd., Protalbinsäure und Lysalbinsäure, genauer, besonders bezüglich ihrer Zus. aus den verschiedenen Aminoverbb. Es zeigte sich zuerst, daß Lysalbinsäure nicht einheitlich ist, sondern ein Gemenge eines durch Ammoniumsulfat fällbaren und eines

nicht fällbaren Stoffes, also etwa einer *Albumose* und eines *Peptons*, des *Lysalbinpeptons*. Da Stoffe von ähnlichem Charakter auch aus anderen Proteinen entstehen, so bezeichnen sie die Vf. als *Ei-Protalbinsäure*, *Casein-Lysalbinsäure* etc. — Lysalbinsäure u. Lysalbinpepton oder deren Hauptmengen entstehen neben der Protalbinsäure aus dem Eiweiß. Aus Protalbinsäure und NaOH entstehen wohl auch Stoffe vom Charakter der Albumosen und Peptone, aber in viel geringerer Menge. Es entstehen aus Eiweiß 20% Protalbinsäure, 31% Lysalbinsäure und 37% Lysalbinpepton, aus Protalbinsäure 62%, 20% u. 12%. Die Lysalbinsäure gibt, unter denselben Verhältnissen mit NaOH behandelt, unter welchen sie entsteht, wieder NH_3 und H_2S , beim Ansäuern aber nur sehr geringe Mengen eines wl. Stoffes, von dem es zweifelhaft ist, ob er Protalbinsäure ist. Danach dürfte bei der Behandlung des Eiweißes mit NaOH ein Teil des Moleküls in Protalbinsäure, ein anderer in Lysalbinsäure und Pepton übergehen. Protalbinsäure ist zum Unterschied von Lysalbinsäure und Lysalbinpepton swl. in W. und verd. SS. und dürfte daher frei von beiden erhalten werden. Da Pepton auch in konz. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ l. ist, Lysalbinsäure dagegen schon bei ungefähr Halbsättigung ausfällt, so dürfte das Pepton frei von Lysalbinsäure sein, und da es schwer dialysiert, auch frei von den einfachen Aminoprodukten, die bei der Hydrolyse nebenher entstehen. — Die Lysalbinsäure kann von Protalbinsäure und Pepton erhebliche Anteile enthalten.

Die Analysen der drei Stoffe, sowie die von Ovalbumin, zeigt folgende Tabelle:

In 100 Teilen:	Eiweiß mit 15,5% H_2O	Protalbin- säure	Lysalbin- säure	Pepton
Histidin	1,5	2,3	0,3	0,6
Arginin	2,9	0,4	0,2	0,3
Lysin	3,9	3,3	5,3	4,0
Tyrosin	2,4	3,4	2,6	1,1
Phenylalanin	5,8	12,0	5,2	2,4
Prolin	1,5	2,0	1,0	0,3
Aminosäuren	7,9	14,7	7,0	3,2
Glutaminsäure	3,2	1,8	1,0	1,6

Bei den Hexonbasen bestehen keine sehr wesentlichen Unterschiede; nur dürfte der relativ hohe Histidingehalt der Protalbinsäure wirklich zukommen. Sicher sind die Differenzen bei den anderen Spaltungsprodukten, besonders auch, weil diese stets in denselben Abstufungen von der Protalbinsäure über die Lysalbinsäure zum Pepton verlaufen. Tyrosin und Phenylalanin, die aromatischen Spaltprodukte, sind in der Protalbinsäure in größeren Mengen vorhanden als im Eiweiß, die Mengen sinken bei der Lysalbinsäure (die ungefähr dieselbe Zus. hat wie das Eiweiß) und sind im Pepton viel kleiner, als im Eiweiß, ebenso Prolin und die Aminosäuren (Leucin, Valin und Alanin). Bei der Glutaminsäure zeigt sich dagegen beim Übergang von Eiweiß in Protalbinsäure eine starke Verminderung, so wie beim Übergang von Gelatine in die wl. Gelatose. Glykokoll bei den Gelatosen und die Aminosäuren bei den Ovalbuminabkömmlingen sind in um so größerer Menge vorhanden, je schwerer l. die Proteinabkömmlinge sind. — Beim Übergang von Eiweiß in die Protalbinsäure nimmt der Prozentgehalt an Tyrosin, Phenylalanin, Aminosäuren und Prolin zu, vielleicht auch der Tryptophangehalt. Die Naphthol- und die Thymolrk., welche für den Kohlenhydratrest charakteristisch sind, tritt bei der Protalbinsäure nicht ein, statt der intensiven violetten oder purpurroten entstehen nur schwache bräunliche oder gelbe Färbungen, Lysalbinsäure und das Pepton geben sie dagegen in verstärkterem Grad, als das Eiweiß selbst und das Pepton am intensivsten. Wahrscheinlich ist deshalb in der Protalbinsäure der Kohlenhydratrest gar nicht mehr, dafür in der Lysalbinsäure und noch mehr im Pepton

in größerer Menge vorhanden, als im Eiweiß. Weiter kann man daraus schließen, daß der gegen NaOH resistere Teil des *Eiweißmoleküls*, der in die Protalbinsäure übergeht, relativ viel mehr aromatische Anteile enthält, dagegen den Kohlenhydratrest nicht enthält. Dieser geht in die Albumose u. in das Pepton über u. ist in diesen angereichert. Der *Kohlenhydratrest* gehört, wenigstens im wesentlichen, nicht zu jenen einfachen Spaltungsprodd., die schon beim ersten Angriff auf das Eiweißmolekül als solche oder in Form relativ einfacher Peptide abgespalten werden.

Werden Protalbinsäure, Lysalbinsäure und das Pepton nach MALY (Monatshefte f. Chemie 6. 107) mit Permanganat oxydiert, entsteht ein der *Oxyprotsäure* ähnlicher Stoff nur aus Protalbinsäure. Die Oxyprotsäure bildet sich also aus dem resistenteren Teil des Eiweißes. — Die Rkk. auf leicht abspaltbaren Schwefel sind bei *Proteinen* wenig sicher. Protalbinsäure, Lysalbinsäure und das Pepton werden mit alkal. Bleisg. nicht verändert. Trotzdem müssen sie Sulfidschwefel enthalten, da beispielsweise Lysalbin, längere Zeit mit NaOH erwärmt, nach dem Ansäuern deutlich H_2S entwickelt.

Im Gegensatz zu ABDERHALDENS Beobachtungen bei Einw. von aktiviertem Pankreassaft auf Edestin und Casein (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 284; 46. 159; 53. 315; C. 1905. I. 1683; II. 1456; 1907. II. 1861) spaltet NaOH aus Ovalbumin rascher Glutaminsäure als Tyrosin ab, während bezüglich Phenylalanin u. Prolin die Beobachtungen übereinstimmen, bezüglich Tryptophan wieder entgegengesetzt sind.

Experimenteller Teil. Bezüglich dieses Teiles sei hauptsächlich auf das Original verwiesen. — Zur Darst. der *Ei-Protalbinsäure* haben die Vff. Ovalbumin 3 Stdn. mit 6%ig. NaOH erwärmt u. mit H_2SO_4 (statt mit Essigsäure nach PAAL) ausgefällt. Die S. ist swl. in absol. A., bildet beim Erwärmen mit wenig 50%ig. A. eine gleichmäßige Gallerte, ist ll. in h. Eg. und in 50%ig. Essigsäure, swl. in h. verd. Mineralsäuren, ll. in warmer Sodalsg. — *Ei-Lysalbinsäure* ist ll. in W., *Lysalbinpepton* ist sl. in W. — Nach der Hydrolyse haben die Vff. die Hexonbasen nach KOSSSEL-KUTSCHER getrennt, manchmal jedoch auch gemeinschaftlich mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, den Nd. mit Baryt zers. und dann erst ihre Trennung vorgenommen. Die Entfernung des überschüssigen Baryts erfolgt sicherer und bequemer mittels H_2SO_4 , als mittels CO_2 . (Monatshefte f. Chemie 30. 125 bis 146. 15/3. 1909. [22/10. 1908.] II. Chem. Lab. d. Univ. Wien.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

L. Bernardini und G. Chiarulli, *Freies und gebundenes Lecithin in keimenden Samen*. Vff. benutzen zu ihren Unterss. die über H_2SO_4 getrockneten Körner von *Triticum aestivum Spelta*, die im Mittel 1,005% P_2O_5 enthielten. Zwecks *Best. des freien und gebundenen Lecithins* wurde nachstehende Apparatur benutzt. Ein Rundkolben mit langem Hals ist mit doppeltdurchbohrten Korken verschlossen. Durch die eine Bohrung ist ein Kugelkühler aufgesetzt, während durch die zweite Öffnung ein Trichterrohr geht, das sich mit dem Trichter in dem Rundkolben befindet und mit Leinwand verschlossen ist. Das rechtwinklig gebogene Rohr steht mit einem zweiten Rundkolben in Verbindung, der ebenfalls mit einem doppeltdurchbohrten Korken, der 2 rechtwinklig gebogene Glasröhren trägt, verschlossen ist. Die Verbindung wird durch einen kurzen Gummischlauch, der einen Quetschhahn trägt, ermöglicht. Der erste Kolben wird mit Ä. und dem Samenpulver beschickt, die Verbindung nach dem zweiten Kolben durch den Quetschhahn aufgehoben und $\frac{1}{3}$ Stde. erwärmt. Dann wird der Quetschhahn geöffnet, der zweite Kolben mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und die äth. Lsg. in den zweiten Kolben filtriert. In der gleichen Weise wird mit absol. A. extrahiert und in der

bekanntem Weise der P bestimmt. Der benutzte Ä. wurde durch Behandeln mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 alkoholfrei gemacht und über $CaCl_2$ destilliert.

Vf. konnten nachweisen, daß in den Getreidesamen Lecithin sowohl in freiem, als auch in gebundenem Zustand vorhanden ist, in letzterem in doppelter Menge. Während der normalen Keimung im Licht wird freies und gebundenes Lecithin in demselben Verhältnis gebildet, wie dieselben im ruhenden Samen vorhanden sind. Die Neubildung des Lecithins beginnt in den keimenden Getreidesamen mit dem Auftreten des Chlorophylls. Bei der Keimung in der Dunkelheit findet ein Verbrauch von freiem und gebundenem Lecithin statt. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 97—115. [August 1908.] Staz. Chemic. agraria Sperimentale di Portici.) BRAHM.

A. Goris und M. Mascré, Über die Gegenwart von Harnstoff bei einigen höheren Pilzen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 82—85. Febr. — C. 1909. I. 557.)

DÜSTERBEHN.

L. G. Radcliffe und J. Allan, Die Kennzahlen von Jasminblütenwachs. Erschöpft man das durch Ausziehen von Jasminblüten mit leichtsd. PAe. gewonnene feste Jasminblütenöl (Ess. naturelle concrète de jasmin) mit A., so hinterbleibt das *Jasminblütenwachs* als gelblichbraune, nur noch schwach nach Jasmin riechende M. Nach Entfernung von Spuren A. zeigte dieses den E. 56—57° und ein Brechungsvermögen von 30 Skalenteilen (ZEISS' Butterrefraktometer) bei 34°, 36 bei 70°, 40 bei 62° und 44 bei 56°; SZ. (in alkoh.-äth. Lsg.) 2,8, VZ. (bei Ggw. von Amylalkohol durch 5-stdg. Kochen mit alkoh. KOH bestimmt) 65,8, Jodzahl (nach WIJS) 52—53. Die vom unverseifbaren Anteil sorgfältig geschiedenen Fettsäuren schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus sd. A. langsam zwischen 57 und 65° und hatten ein mittleres Molekulargewicht von 398, sowie eine Jodzahl von 39. Das Unverseifbare wurde aus Ä. in weißen, scharf bei 64° schm. Nadeln erhalten; beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelte es zwar Wasserstoff, doch waren Verss., aus ihm Acetyl-derivate darzustellen, nicht recht erfolgreich. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 227. 15/3. [5/3.*] Manchester.) HELLE.

Wilhelm Zopf, Zur Kenntnis der Flechtenstoffe. (17. Mitteilung.) Über die in den Lappenflechten (Peltigeraceen) vorkommenden Stoffe (vgl. C. 1908. I. 2181). Vf. hat verschiedene Spezies der zur Familie der Lappenflechten gehörenden Gattungen Peltigera, Nephroma u. Solorina untersucht. Aus Solorina crocea hatte er schon früher ein rotes Anthracenderivat, *Solorinsäure*, isoliert. Im allgemeinen wurden die Flechten durch Auskochen mit der 25-fachen Menge Aceton extrahiert. Vielfach wurde *Mannit* und zuweilen *Zeorin* gefunden.

Peltigera aptosa (L.) lieferte außer *Mannit* folgende drei Flechtensäuren: *Peltigerin*, $C_{31}H_{50}O_8$ oder $C_{16}H_{14}O_8$. Farblose, rhombenförmige, sechseckige oder trapezförmige Blättchen aus Aceton oder lange, gekrümmte Nadeln aus Eg. Sintert von 160° an allmählich. F. ca. 170—180°. Wird bei ca. 220° klar; wl. in Ä., Bzl. und Chlf., zll. in h. A. und Aceton, ll. in h. Eg. Reagiert neutral. Farblos l. in Lauge, beim Erhitzen rötlich, bei Zusatz von etwas Chlf. grüne Fluorescenz. Chlorkalk und $FeCl_3$ geben keine Färbung. Beim vorsichtigen Erhitzen spaltet sich das *Peltigerin* in zwei sublimierende u. eine zurückbleibende Verb. Das nach Phenol riechende Sublimat wurde aus Bzl. + PAe. krystallisiert und dann die beiden Substanzen mechanisch getrennt. *Peltigersäure*, $C_{10}H_{12}O_4$. Rhombische Prismen aus Bzl. + PAe. oder vierseitige Pyramiden; F. ca. 127°; sl. in A., Ä., Aceton, zll. in Chlf. und Eg., ll. in h. Bzl., swl. in PAe. Reagiert sauer. $FeCl_3$ färbt violett, Chlorkalk färbt rot; ll. in Lauge und Sodalsg. Die Lsg. in KOH wird beim Erhitzen rötlich und fluoresciert auf Chlf.-Zusatz grün. Reduziert k. $KMnO_4$ -Lsg. Sublimiert unzers. *Peltigronsäure* (nicht analysiert). Rhombische Blättchen aus

Bzl. + PAe.; wl. in k. Bzl., ll. in A. Reagiert sauer. FeCl_3 färbt rot, ll. in Soda-lsg. und Alkali. Letztere Lsg. fluoresciert beim Erhitzen mit Chlf. grün. Reduziert k. KMnO_4 -Lsg. Chlorkalk gibt keine Färbung. F. 144—145° unter Zers. Außer dem Peltigerin wurden noch zwei Flechtensäuren isoliert, die mit Chlorkalk rote Farbrk. geben. *Flechtensäure A.* F. ca. 220°; sintert über 200°; wl. in Ä., ll. in h. A., Bzl. und Aceton; reagiert neutral. FeCl_3 färbt violett. *Flechtensäure B.* F. 125—130°; erweicht über 120°; wl. in Ä., zwl. in k. A., ll. in h. A., ebenso in Bzl. Reagiert sauer. FeCl_3 färbt violett. Vielleicht identisch mit Peltigersäure.

Peltigera malacca (Ach.) liefert *Mannit*, *Zeorin* und eine Flechtensäure, die der vorstehenden *Flechtensäure A* ähnelt, sowie *Peltigerin*. *Peltigera polydactyla* (Hoffm.) ergab *Mannit*, *Peltigerin* und zwei anscheinend neue Verb. *Polydactylin* (nicht analysiert). Foine, weiße Nadeln aus Aceton; F. ca. 178—180°; sintert über 170°; unl. in Kalilauge, sl. in Bzl., h. A. und h. Aceton. H_2SO_4 löst gelb, beim Erhitzen rot mit grüner Fluorescenz. Chlorkalk und FeCl_3 geben keine Färbung. *Peltidactylin* (nicht analysiert). Rechteckige, pyramidale Platten aus Aceton; F. 237 bis 240°; ll. in h. Ä. und k. Bzl., swl. k. A. u. Aceton, unl. in Alkali oder H_2SO_4 . Chlorkalk u. FeCl_3 geben keine Färbung. *Peltigera horizontalis* (L.) lieferte *Zeorin*, *Mannit*, *Peltigerin* und eine durch Chlorkalk blutrot gefärbte Verbindung. *Peltigera venosa* (L.) lieferte *Peltigerin* u. *Mannit* (?), *Peltigera canina* (L.) liefert *Mannit* und eine neue indifferentere Verb.: *Caninin* (nicht analysiert). Farblose, rhombische oder sechseckige Tafeln aus verd. Aceton; zll. in k. Ä. und Bzl., zwl. in k. Aceton, unl. in Kalilauge. Chlorkalk gibt keine Färbung. *Peltigera rufescens* und *Peltigera spuria* (Ach.) ergaben nur *Mannit* und einen nicht untersuchten Körper, der aber weder *Peltigerin*, noch *Zeorin*, noch *Caninin* war. *Peltigera scabrosa* und *Peltigera lepidophora* (Nyl.) enthielten *Peltigerin*, aber kein *Zeorin*, *Peltigera propagulifera* (Fw.) *Peltigerin* u. *Zeorin*. *Peltigera praetextata* (Flk.) lieferte nur *Mannit*.

Nephroma arcticum (L.) ergab *Zeorin*, etwas *Nephrin* u. wenig *Usninsäure*. *Nephroma antarcticum* (Jacq.) enthielt *Usninsäure* u. wenig *Zeorin*, aber kein *Nephrin*. *Nephroma laevigatum* (Ach.) enthielt *Zeorin*, *Nephrin*, *Mannit* und eine alkalilösliche Verb., aber keine *Usninsäure*. *Nephroma resupinatum* (L.) enthielt *Mannit* und eine andere Verbindung, aber kein *Zeorin* oder *Nephrin*. Aus *Nephroma parile* (Ach.) wurde *Mannit* und *Zeorin* erhalten.

Solorina crocea (L.) enthielt *Solorinsäure*, *Mannit* und eine neue Verb.: *Solorinin* (nicht analysiert). Farblose Blättchen aus Aceton. Zers. sich über 170°, ist bei 230° ganz geschm. Fast unl. in h. Bzl., swl. in k. A., Eg. und Aceton, ll. in Alkali, unl. in Soda. FeCl_3 gibt keine Färbung, Chlorkalk färbt die Krystalle blutrot. Farblos; l. in H_2SO_4 . Die Lsg. in KOH wird beim Erhitzen rötlich und fluoresciert auf Chlf.-Zusatz grün. *Solorina saccata* (L.) ergab *Mannit* und geringe Mengen einer nicht näher untersuchten Substanz, aber kein *Solorinin*. (LIEBIGS Ann. 364. 273—313. 16/2. 1909. [2/12. 1908.] Münster i. W. Botan. Inst.) POSNER.

Marin Molliard, *Experimentelle Erzeugung weißer und schwarzer Knollen aus den Samen eines normalerweise rosaroten Rettichs*. Bei der *Anthocyanbildung* scheint der Sauerstoff eine Rolle zu spielen. In Knollen, die völlig in der Nährgelatine eingebettet waren, bildete sich infolge des hier herrschenden O-Mangels kein Pigment. Aus Keimen, die sich zufällig an der Oberfläche entwickelten, bildeten sich die normalen rosaroten Knollen. Wenn der Zuckergehalt der Nährgelatine größer als 10% wird, so tritt häufig eine Grau- bis Schwarzfärbung der Knollen-epidermis auf. Parallel damit geht eine Degeneration der Epidermiszellen, die verkorken und sich schuppen, deren Protoplasma sich sukzessive verändert und sich zuletzt in eine dunkle, vertrocknete M. verwandelt. Eine ähnliche Beschaffen-

heit zeigt die Epidermis eines normalerweise schwarzen Rettichs. Vf. hält es für möglich, daß in beiden Fällen eine Anpassung an den Kulturboden zugrunde liegt, indem durch die Oberflächenveränderung die inneren Partien vom Vertrocknen geschützt werden. Im einen Fall bestände eine experimentelle Anpassung an den zuckerreichen Nährboden, im anderen Fall eine physiologische Anpassung an ein trockenes Terrain. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 573—75. [1/3.*]) GUGGENHEIM.

Arnaldo Rusconi, *Über das Vorhandensein eines Eiweißstoffes in normalen Harnen*. Vf. zeigt an 60 Harnproben von gesunden Personen auf folgende Weise, daß der normale Harn Eiweiß in kleinen Mengen enthält: 100 ccm Harn werden mit 10 ccm Barytwasser versetzt, nach 10 Min. wird filtriert, der Nd. ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet. Mit diesem Nd. treten folgende Rkk. ein: 1. Die Rk. von ACBEE (Amer. Chem. Journ. 37. 604) mit Formaldehydsg. (1:5000) und konz. H_2SO_4 , es trat an der Berührungsstelle eine Violettfärbung ein. 2. Die Biuret-reaktion. 3. die Rk. von ADAMKIEWICZ, statt Essigsäure wurde hierbei besser Glyoxylsäure genommen, um eine Täuschung durch Harnschleim zu vermeiden. 4. Die MILLONsche Rk. — Daß es sich bei diesen Rkk. nicht um Albumosen und Pepton handelt, schließt Vf. aus dem Verhalten des Nd. gegen $\frac{1}{2}$ -n. HCl, er gab an diese nichts ab, ferner löste er sich nicht in h. W. Auch Nucleoalbumine sind ausgeschlossen, weil der Nd. in überschüssigem Barytwasser unl. ist. Vf. ist der Ansicht, daß es sich um einen dem Serumalbumin ähnlichen Eiweißstoff handelt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 34—42. Januar. Pavia. Hygien. Inst. d. K. Univ. von Sormani.) HEIDUSCHKA.

Giuseppe Tallarico, *Über einige Beziehungen, welche zwischen dem Keime und den Enzymen seines Ernährungsgebietes bestehen*. Vf. untersuchte an befruchteten und unbefruchteten Hühnereiern die Beziehungen des Keimes zu den Enzymen seiner Umgebung, er kommt zu folgenden Resultaten: Während der Ausbrütung des Eies wird in dem Maße, wie der Embryo sich entwickelt, die enzymatische Tätigkeit der Lipase, Protease u. Katalase vermehrt. Während die Lipase und Protease zur Ernährung des Keims durch die Verdauung der Fett- u. Protein-stoffe beiträgt, dient die Katalase hauptsächlich zur Respiration, besonders im 1. Stadium des Embryos. — 2. Die Entw. der Katalase ist innig an das Leben u. an die Entw. des Keims gebunden, die Lipase und die Protease werden dadurch nur beeinflußt. — 3. Der Einfluß des Keims auf die Enzyme besteht in einer stimulierenden Wrkg., so daß vielleicht die Umwandlung von Proenzym in aktives Enzym bewirkt wird. — 4. Beim Fehlen des Keimes (unbefruchtetes Ei) äußert sich keine katalytische Tätigkeit, die lipolytische u. proteolytische jedoch bestehen fort. Diese an sich schon langsame Tätigkeit wird bei niedrigerer Temp. (12—14°) sehr schwach. Bei Ggw. des Keimes (befruchtetes Ei) dagegen äußert sich die katalytische Tätigkeit in merklicher Weise auch unabhängig von der Brütetemp., die Tätigkeit der beiden anderen Enzyme wird wesentlich angeregt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 535—64. Dezember 1908. Pavia. Inst. f. Pharmakol. d. K. Univ. von M. ALBANESE.) HEIDUSCHKA.

H. Busquet und V. Pachon, *Über den Antagonismus des Trinatriumcitrats und des Calciums in der Funktion des Herzens und seines Hemmungsapparates*. Die spezifische Wrkg. des Ca-Ions auf das künstlich durchblutete Herz und den Vagus wird durch eine genügende Menge Trinatriumcitrat gehemmt. Die Hemmung durch das Citrat wird aufgehoben, wenn man eine genügende Menge $CaCl_2$ zufügt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 575—78. [1/3.*]) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden, E. S. London und E. B. Reemlin, Weitere Studien über die normale Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal des Hundes. V. Mitteilung (IV. Mitteilung s. Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 447; C. 1908. I. 2191). Das aus Pflanzensamen gewonnene Edestin wurde an Hunde verfüttert, die an verschiedenen Teilen des Magendarmkanals Fisteln besaßen. Der aus den verschiedenen Fisteln (Duodenum-, Jejunum- und Ileumfistel) aufgefangene Chymus wurde in einen mit Phosphorwolframsäure fällbaren und in einen nicht fällbaren Anteil zerlegt und in beiden nach üblichen Methoden das Tyrosin und die Glutaminsäure bestimmt. Die Menge der mit Phosphorwolframsäure fällbaren Prodd. nimmt beständig ab, aus je tieferen Darnpartien der untersuchte Chymus stammt. In dem mit Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Anteil ist der Gehalt an Tyrosin bereits im Duodenum ein sehr hoher, während in den mit Phosphorwolframsäure fällbaren, komplizierter zusammengesetzten Prodd. der Gehalt an Tyrosin ein sehr geringer, im Ileuminhalt = 0 ist. Das Tyrosin wird demnach sehr bald abgespalten. Die Abspaltung der Glutaminsäure erfolgt bedeutend langsamer. Es findet sich selbst im Ileum ein erheblicher Teil dieser Aminosäure in den komplizierteren, mit Phosphorwolframsäure fällbaren Prodd. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 432—34. 10/2. 1909. [27/12. 1908.] Berlin. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule, und Petersburg. Pathol. Lab. des Kaiserl. Inst. für exper. Medizin.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden, Florentin Medigreceanu und E. S. London, Weitere Studien über die normale Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal des Hundes. VI. Mitteilung (V. Mitteilung s. vorstehendes Referat). Nach Eingabe von Casein wurde in analoger Weise wie bei den früheren Verss. durch getrennte Unters. des mit Phosphorwolframsäure fällbaren und des nicht fällbaren Anteiles ein stufenweiser und verschieden rascher Abbau der verschiedenen Aminosäuren konstatiert. Auch hier zeigte sich das Tyrosin bedeutend leichter abspaltbar als die Glutaminsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 435—37. 10/2. 1909. [27/12. 1908.] Berlin. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule, und St. Petersburg. Pathol. Lab. des Kaiserl. Inst. für exper. Medizin.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und Friedrich Thiess, Weitere Studien über das physiologische Verhalten von l-, d- und dl-Suprarenin. In gleicher Weise wie bei der Wrkg. auf den Blutdruck (vgl. S. 867) kommt die Konfiguration des Suprarenins im Verhalten der Froschpupille und im Zuckerstoffwechsel des Kaninchens zum Ausdruck. Das Suprarenin wurde als Chlorhydrat in Lsgg. von 1:10000 und 1:5000 angewendet. d-Suprarenin bewirkt beim Aufträufeln auf ausgeschnittene Froschaugen in Mengen, bei denen l-Suprarenin eine ausgesprochene Pupillenerweiterung am Froschauge herbeiführt, keine oder doch nur geringfügige Erweiterung der Pupille. dl-Suprarenin wirkt seinem Gehalt an l-Suprarenin entsprechend. Bei subcutaner Eingabe von d-Suprarenin wird in Dosen, die bei Anwendung von l-Suprarenin Glucosurie bewirken, keine Zuckerausscheidung hervorgerufen. dl-Suprarenin wirkt auch hier seinem Gehalte an l-Suprarenin entsprechend. Die intravenöse Zufuhr von l-Suprarenin bewirkt in Dosen, die bei subcutaner Eingabe Glucosurie verursachen, keine Zuckerausscheidung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 22—28. 13/3. [21/1.] Berlin. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochsch.) GUGGENHEIM.

Trillat und J. Legendre, Studien über die toxische Wirkung von Dämpfen einiger chemischer Substanzen auf Stechmücken. Aliphatische Alkohole, niedere Aldehyde und Fettsäuren, ferner Benzol und Toluol besitzen nur geringe toxische Wirkung gegenüber Stechfliegen, dagegen töten Pyridin, Nicotin und besonders Chinolin noch in sehr starker Verdünnung die Mücken in kurzer Zeit. Die gleichen

Basen sind auf Ratten und Mäuse nur von verhältnismäßig viel geringerer Wrkg. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et. Dist. 26. 574—77. Jan.) MEISENHEIMER.

Trillat und J. Legendre, *Über die Abtötung der Mücken durch Formol*. Formaldehyd wirkt als Gift auf Mücken besonders heftig, wenn er in den Magen eingeführt wird. Zur *Abtötung der Mücken* empfiehlt sich ein Gemisch von 15 Tln. Formol, 20 Tln. Milch u. 65 Tln. W. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 577—79. Januar.) MEISENHEIMER.

L. Lutz und G. Oudin, *Physiologische Untersuchungen über die Bestandteile der Destillationsprodukte der Petersilien Samen*. Vf. prüften die Wrkg. von krystallinischem Apiol, von Petersilienöl, von französischem, österreichischem u. deutschem Apiolin, von Myristicin, von gelbem und grünem fl. Apiol und den Prodd. der fraktionierten Dest. des Petersilienöles, des französischen Apiolins und des grünen fl. Apioles auf Meerschweinchen. Die Ergebnisse waren folgende. Die Giftigkeit der Bestandteile des Petersiliensamens ist eine größere bei intraperitonealer, als bei intramuskulärer Injektion. Die Resorption dieser Prodd. ist eine ziemlich rasche. Die Giftigkeit ist proportional der Flüchtigkeit der Prodd. Eine Fraktionierung bei der Herst. der verschiedenen medikamentösen Apioformen empfiehlt sich indessen nicht. Die therapeutische Wrkg. der fl. Apiole kann keineswegs auf das krystallinische Apiol allein zurückgeführt werden. Das Myristicin ist nahezu wirkungslos. Die krampfstillende, die schmerzhaften Kontraktionen des Uterus beseitigende Wrkg. scheint eher den verschiedenen fl. Apiolen, als dem krystallinischen Apiol zuzukommen, während eine die Menstruation befördernde, gefäßerweiternde Wrkg. allen Petersiliederivaten, mit Ausnahme des Myristicins, eigen ist. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 68—81. Febr. Paris.) DÜSTERBEHN.

G. Bufalini, *Über das Forgenin als kardiostenisches Mittel*. (Vergl. PICCINI, Boll. Chim. Farm. 45. 945; C. 1907. I. 651.) Die Wrkg. des Forgenins rührt nicht von der Ameisensäure, sondern von der Ammoniumbase her, weil das Jodid und Chlorid des Tetramethylammoniums die gleiche Wrkg. auf das Herz haben. Sie ist derjenigen des Sparteins und besonders des Kaffeins sehr ähnlich, weil es wie letzteres gefäßerweiternd wirkt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 565—73. Dezember. [Oktober.] 1908. Florenz. Lab. f. Experimentalpharmakol. d. K. Inst. f. höhere Studien.) HEIDUSCHKA.

Alessandro Baldoni, *Über die pharmakologische Wirkung des Sparteins*. Vf. hat an einer Reihe von Tieren die Wrkg. des Sparteins untersucht. Sie läßt sich nicht mit derjenigen des Kaffeins und der Digitalissubstanzen vergleichen, dennoch kann das Spartein in manchen Krankheitsfällen von Nutzen sein. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. Heft 11 u. 12. Nov. Dez. 1908. Rom. Inst. f. Experimentalpharmakol. d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

Luciano Figorini, *Über das Verhalten des Phenylglucosazons im Organismus*. Vf. verabreichte verschiedenen Tierarten (Frösche, Hühner, Meerschweinchen, Hunde) teils durch Verfütterung, teils durch Injektion Phenylglucosazon. Nach den dabei gemachten Beobachtungen zu schließen, scheint eine Spaltung des Phenylglucosazons nicht einzutreten, oder es spaltet sich zum mindesten kein Phenylhydrazin ab, das sich durch seine toxischen Eigenschaften sofort bemerkbar machen würde. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 29—33. Januar. Rom. Inst. f. physiol. Chem. d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Utz, *Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel mit Einschluß der Fette und Öle*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1908. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 59 bis 62. 1/3. 74—77. 15/3. München.) BLOCH.

Manfred Ragg, *Die Bleigefahr in der Anstrichtechnik*. (Vergl. J. GRÜNWARD, S. 931.) Die Firnishaut eines Leinölanstrichs besteht zu $\frac{1}{4}$ aus Fettsäuren, zu $\frac{3}{4}$ aus Oxyfettsäureglyceriden; erstere binden vorhandenes Zink- oder Bleiweiß zu Zink- oder Bleiseifen. Diese Verbb. sind zwar in W. unl., werden aber durch dasselbe hydrolytisch gespalten (Zn bedeutend rascher als Pb), welchem Vorgange die Vergänglichkeit von Außenanstrichen (besonders von Zinkweiß) zuzuschreiben ist. Für Innenanstriche, die der Einw. des W. nicht ausgesetzt sind, fällt der Unterschied in der Haltbarkeit von Zink- und Bleiweiß fort, weshalb letzteres hier entbehrlich wird. Weit weniger haltbar (bei Außenanstrichen) ist Lithopone, da es sich mit dem Firnis nicht verbindet. — Im Firnis wirkt das Pb (0,25%) katalytisch, sauerstoffübertragend, besonders in Ggw. von Mn; auch hier ist der geringe Pb-Gehalt nicht zu entbehren, wenn man nicht auf das schnelle Trocknen verzichten will. — Die bunten Bleifarben (Mennige, Bleichromat etc.) dürften sich in der Mehrzahl der Fälle durch andere, ungiftige Körperfarben ersetzen lassen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 62—64. 1/3. Woodfort Green [Essex].) JOST.

A. D. Melvin, *Die Klassifikation der Milch*. Auf Vorschlag des Vfs. wird in Washington die Kuhmilch in 3 Klassen eingeteilt. Klasse 1. Milch von gesunden Kühen, die in 1 cem nicht mehr als 10000 Keime enthält. Klasse 2. Milch von gesunden Kühen, die in 1 cem nicht mehr als 100000 Keime enthält. Klasse 3. Pasteurisierte Milch. Hierzu ist die obigen Bedingungen nicht entsprechende Milch zu verwenden. Das Pasteurisieren geschieht 20 Minuten bei 65° oder 10 Minuten bei 70°. Die gleichen Bedingungen gelten auch für Sahne. (U. S. Dep. of Agricult. 24th. Annual Rep. of the Bureau of Animal Industry for the year 1907. 179—82. Washington 1909. Sep.) BRAHM.

E. C. Schroeder, *Milch und deren Produkte als Überträger der Tuberkuloseinfektion*. Zusammenstellung von Beobachtungen über das V. von virulenten Tuberkelbacillen in der Marktmilch von Washington. Über das Verhältnis der infizierten Kühe zu den gesunden finden sich ebenfalls Angaben, ebenso über die Wege, auf denen die Bacillen den tierischen Organismus verlassen. Letztere finden sich in den Faeces, am Euter, in der Milch, der Sahne, Schlagsahne, Butter und Käse. Auch über die Infektion der Meiereiprodukt. durch Tuberkulose, die Arten der Infektion nach Genuß tuberkelhaltiger Produkt. und die gegenwärtigen Ansichten über das Vorhandensein von getrennten Krankheitserregern für das Rindvieh und die Menschen finden sich bemerkenswerte Angaben. (U. S. Dep. of Agricult. 24th. Annual Rep. of the Bureau of Animal Industry for the year 1907. 183—94. Washington 1909. Sep.) BRAHM.

A. Gascard, *Einwirkung des Lichtes auf dichromathaltige Milch*. Nach der Ministerialverfügung vom 1. August 1906 erhalten die zur Unters. bestimmten Milchproben zur Konservierung einen Zusatz von 1 g $K_2Cr_2O_7$ pro l. Diese Proben werden dem Untersuchungsamt häufig erst nach Wochen eingesandt und zeigen dann bisweilen ein graues oder grünliches Aussehen und eine schwer emulgierbare, auf der Oberfläche schwimmende Butterschicht. Vf. weist durch direkte Vers.

nach, daß derartige Veränderungen der dichromathaltigen Milch auf die Wrkgg. des Lichtes zurückzuführen sind. (O. r. d. l'Acad. des sciences 148. 580—82. [1/3.*]) DÜSTERBEHN.

Victor Henri und G. Stodel, *Sterilisierung der Milch durch die ultravioletten Strahlen*. (Vgl. COURMONT u. NOGIER, S. 1179). Zu den Verss. dienten 2 Quecksilberdampf-Quarzlampen, das große Modell von HERAEUS, welches mit 110 Volt u. 4 Amp. eine Lichtstärke von 1500 Kerzen liefert, und das Modell KÜCH der Quarzlampengesellschaft zu Pankow, welches mit 110 Volt Spannung etwa 2000 Kerzen entspricht. Es ergab sich, daß durch die ultravioletten Strahlen eine absolut sichere und vollständige Sterilisierung der Milch herbeigeführt wird, ohne daß die Temp. merklich steigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 582—83. [1/3.*]) DÜSTERBEHN.

Nicola Ricciardelli, *Wie ändert sich der Nichtalkoholkoeffizient in den Weindestillationsprodukten?* Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu der Anschauung, daß die bisher beobachtete Annahme, daß der Begriff *Nichtalkohol* in Branntweinen, der sich aus der Menge der SS., Aldehyde, Furfurol, höherer Alkohole und höherer Äther zusammensetzt, in einer bestimmten Höhe vorhanden sein muß, um ein Beweis dafür zu sein, daß das vorliegende Prod. auch wirklich ein Destillationsprod. sei, nicht aufrecht zu erhalten ist, und es zurzeit keine Methode gibt, um auf exakte Weise diesen Nachweis zu erbringen. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 69—80.) BRAHM.

H. J. von Liebig, *Über den Zuckergehalt der feinen Weizenmehle, der Weizenmehlteige und der vergorenen Mehlteige, sowie über die diastatische Kraft der Weizenmehle*. Vf. hat folgendes gefunden: Der ursprünglich vorhandene Zucker des Weizenmehls besteht aus *Glucose* und *Saccharose*. Die feinen Weizenmehle enthielten 1—1,5% Saccharose und 0,1—0,4% Glucose in der Trockensubstanz. Durch ein *diastatisches Enzym* wird beim Digerieren von Mehl mit W. und ebenso im Mehlteig *Maltose* gebildet. Die Neubildung von reduzierendem Zucker ist im Teig sehr lebhaft, besonders bei günstigen Temp.- und Zeitgrößen; z. B. wurden aus einem Mehlteig nach 14-stdg. Liegen bei 30—40° 4,6% reduzierender Zucker (als Glucose berechnet) erhalten. Der Bestand an Saccharose im Teig ist dagegen nur geringen Schwankungen unterworfen. Der Saccharosegehalt bleibt nahezu unverändert, wenn man Mehl mit W. extrahiert. Die Vermehrung des Glucose-(Maltose-)Gehaltes im Teig wird durch noch unbekannte Ursachen nach und nach bedeutend verlangsamt. Eine Steigerung der Temp. in der Zeiteinheit hat den größten Einfluß auf die Maltoseproduktion; ein Temperaturoptimum ist noch nicht festgestellt. Bei der 2-stdg. Teiggärung der feinsten Mehle, unter Einhaltung von konstant 30° und Anwendung der üblichen Mengen an Hefe, W. und Salz, betrug der Zuckerverlust 1,42—2,05%; hierbei wurde der reduzierende Zucker viel stärker herangezogen als die Saccharose. Infolge Einw. der Weizenmehldiastase war nach 2 Stdn. stets noch ein Rest unvergorenen Zuckers vorhanden, der oft gleich 0 sein würde, wenn die Hefe auf den präexistierenden Zucker angewiesen wäre. Die diastatische Kraft der Weizenmehle, bestimmt nach LINTNER durch Verzuckerung von Stärkelsgg., erreicht bei den schwarzen, groben Mehlen etwa $\frac{1}{8}$, bei den feinsten Auszugsmehlen etwa $\frac{1}{4}$ von der eines normalen Darrrmalzes. Die Auszüge, welche zur *Best. der diastatischen Kraft von Weizenmehlen* dienen sollen, müssen durch Einteigen der Mehle und Abschlämmen der Stärke vom Kleber hergestellt werden. Die Werte haben nur hinsichtlich der Wrk. auf gelöste Stärke Geltung. Das Vermögen dieser Diastase, Stärkekörner aufzulösen u. zu verzuckern, ist, verglichen mit der Malzdiastase, ganz unbedeutend. Vermutlich ist es eine schwache,

sogen. Translokationsdiastase, welche im Mehlteig zur Wrkg. kommt. (Landw. Jahrb. 38. 251—71. 23/2. München. Lab. f. Gärungschemie d. Techn. Hochschule.)
MACH.

Medizinische Chemie.

Eduard Pflüger, *Professor Dr. L. Mohrs neue Versuche über die Entstehung von Glykogen aus Eiweiß*. Die Unterss. L. MOHRs (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 910—46; C. 1908. I. 1201) werden in ausführlicher Weise kritisiert. Sie vermögen nach den Darlegungen des Vfs. in keiner Weise die B. von Glykogen aus Eiweiß zu beweisen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 126. 511—18. 18/2. Bonn. Physiol. Lab.)
GUGGENHEIM.

W. Roehl, *Heilversuche mit Arsenophenylglycin bei Trypanosomiasis*. Das Arsenophenylglycin, $As_2(C_6H_4)_2(NH \cdot CH_2 \cdot COONa)_2$, hatte sich bei Trypanosomiasis der Mäuse u. Kanninchen bewährt, sowohl in therapeutischer, als prophylaktischer Hinsicht. Ein gegen arsanilsaures Natrium und Arsacetin vollkommen fester Trypanosomenstamm konnte leicht durch Arsenophenylglycin abgetötet werden, doch waren beim Kaninchen hierfür größere Dosen erforderlich, als für den nicht festen Ausgangsstamm. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Abt. 1. 633 bis 649. 11/3. [30/1.] Frankfurt a. M. GEORG SPEYER-Haus.)
PROSKAUER.

E. P. Pick und F. Yamanouchi, *Chemische und experimentelle Beiträge zum Studium der Anaphylaxie*. Die Unterss. zielten darauf hin, teils auf chemischem, teils auf experimentellem Wege einiges über die chemische Natur der reagierenden Körper festzustellen und dadurch auch einen Einblick in den Zusammenhang der anaphylaktischen Rk. mit den besser bekannten Immunerscheinungen zu gewinnen. Verwendet wurden neben nativem Rinder- und Pferdeserum Pepsin- und Trypsinverdauungsprodd. dieser beiden Sera, gekochtes Rinderserum, aus Rinderfibrin bereitetes Wittepepton, jodierte und nitrierte Spaltungsprodd. der genannten Sera, endlich die durch Alkoholextraktion gewonnenen, in A. I. Serumbestandteile (Serumlipoide) und arteigenes Serumweiß. Die verschiedenartigen Eiweißderivate u. Eiweißfraktionen entfalteten sowohl die sensibilisierende, als auch die toxische Wrkg. bei sensibilisierten Tieren. Eine Übersichtstabelle enthält alle Substanzen, die zur Sensibilisierung resp. zur Auslösung der anaphylaktisch-toxischen Erscheinungen an sensibilisierten Tieren befähigt sind. Darnach scheint es, daß auch die toxische Substanz sowohl gegen Erhitzen, wie auch gegen chemische Eingriffe äußerst resistent ist. Die Anaphylaxie und die Präzipitation verlaufen im Tierkörper unabhängig voneinander. Bei der Sensibilisierung und der Anaphylaxie kann es sich nicht um eine chemisch zu charakterisierende einheitliche Substanz, sondern um die Wrkg. von größeren kolloiden Komplexen handeln, welche der Zerlegung durch proteolytische Fermente, Nitrierung u. Jodierung zugänglich, wahrscheinlich eiweißartiger Natur sind, unter Umständen aber auch kolloidale Eiweißfettverb. sein können. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Abt. 1. 676—730. 11/3. [12/2.] Wien. K. K. Serotherapie. Inst. u. pathol.-chem. Lab. der Krankenanst. „Rudolfstiftung.“)
PROSKAUER.

B. Kraus und B. Volk, *Zur Frage der Serumanaphylaxie*. Erhitzt man ein 4fach mit dest. W. verd. Serum 10 Min. lang auf 100° , so beraubt man es dadurch der Eigenschaft, bei vorbehandelten Tieren die Erscheinungen der Überempfindlichkeit auszulösen. Dieser weniger thermostabile Körper, der bei der Injektion toxisch wirkt, wird als *Antisensibilisin* bezeichnet, im Gegensatz zum thermostabilen Körper,

der antigen wirkt, dem *Sensibilisinogen* (BESREDKA). Der thermolabilere Körper ist wahrscheinlich an Eiweißkörper gebunden u. verliert durch Denaturierung derselben seine Wirksamkeit. Bei den mit erhitztem Serum vorbehandelten Tieren läßt sich mit erhitztem Serum keine Überempfindlichkeit auslösen, wohl aber mit nicht erhitztem. Bei passiv anaphylaktisch gemachten Tieren vermag ebenfalls nur nichterhitztes Serum zu wirken, auf 90° erhitztes Serum ist ohne Wrkg. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Abt. 1. 731—35. 11/3. [8/2.] Wien. Staatl. Serotherapie. Inst.)

PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

A. Tschirch, *Aufgaben und Ziele der modernen Pharmakognosie*. Vf. legt die Verhältnisse der einzelnen Disziplinen der Pharmakognosie näher dar. Und zwar behandelt er besonders die Pharmakognographie, Pharmakoemporia = Großhandel der Drogen, Pharmakodiakosmie = Studium der Handelsorten u. Verpackungen, Pharmakobotanik, Pharmakophysiologie (vergl. TUNMANN, S. 679), Pharmakopathologie = Studium der Schädlinge der Arzneipflanzenkulturen und Drogen, Pharmakochemie u. angewandte Pharmakognosie = Übertragung der Ergebnisse der reinen Pharmakognosie auf die Praxis. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 109—118. 20/2. [11/12. 1908.] Vortrag vor d. kantonal-bernischen Apothekerverein.)

HEIDUSCHKA.

Chemische Fabrik H. Barkowski, *Irrigations-Tabletten*. Vf. erklärt unter Bezugnahme auf die Publikationen von ZERNIK (S. 935) u. AUFRECHT (S. 1033), daß die Irrigations-Tabletten nicht das von ZERNIK angegebene Gemisch seien, sondern aus gereinigtem Holzessig nach einer besonderen Methode hergestellt würden. — Hierzu bemerkt ZERNIK, das die Irrigations-Tabletten neuerdings nicht mehr als „Holzessig in fester Form“, sondern als „aus Holzessig hergestellt“ von der genannten Firma deklariert werden. (Apoth.-Ztg. 24. 161. 3/3. Berlin.)

DÜSTERBEHN.

E. Höst Madsen, *Aspirin—Acidum acetylo-salicylicum*. Veranlaßt durch die öfters konstatierte Verschiedenheit der physiologischen Wrkg. der obigen Präparate, unternimmt Vf. eine vergleichende Unters. von *Aspirin*-Bayer u. *Acidum acetylo-salicylicum* einer andern Firma. Beide bilden farblose Pulver, Aspirin seidenglänzende Schuppen, Acetylsalicylsäure kleine Nadeln. Nach Umkrystallisieren aus 20%ig. A. war das mkr. Bild beider gleich — breite Prismen oder Säulen; aus h. Chlf. seideglänzende Kryställchen. Beide Präparate enthalten etwas organisch gebundenes Cl. Färbung mit FeCl_3 -Lsg. erfolgt erst beim Erwärmen; MILTONS Reagens gibt beim Erwärmen Orangerotfärbung. Die Analyse ergab bei beiden annähernd übereinstimmende Werte. Aspirin sintert, im Gegensatz zu Acetylsalicylsäure, beim Trocknen in der Wärme nicht zusammen; bei 97° beginnt Zers., bei Acetylsalicylsäure in stärkerem Maßstab. Die verschiedenen Angaben über den F. erklären sich durch diese vorherige, partielle Zers. (Pharmaz. Ztg. 54. 209—10. 13/3. Kopenhag. Lab. d. Vesterbro-Apotheke.)

HÖHN.

A. Goris und G. Fluteaux, *Untersuchung eines Bodensatzes in einer Tinktur aus bitteren Orangenschalen*. 700 ccm einer Tinktur aus bitteren Orangenschalen hatten im Laufe der Zeit 1,5 g eines teilweise krystallinischen Nd. abgeschieden, der, wie die nähere Unters. ergab, aus *Hesperidin*, gemischt mit noch stärker linksdrehenden Prodd., bestand. Die Abscheidung dieses Nd. war darauf zurückzuführen, daß die Tinktur entweder mit zu schwachem A. — die Best. ergab einen 59%ig.

A. — hergestellt oder nicht genügend vor dem Verdunsten von A. geschützt worden war. Die Tinktur muß mit 80%ig. A. bereitet werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 103—6. Febr.)
DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Arthur L. Day, *Geophysikalisches Laboratorium*. Der Jahresbericht enthält Referate der von den Mitgliedern der Carnegie Institution während des Jahres 1908 veröffentlichten Arbeiten u. kündigt von A. LUDWIG anzustellende petrogenetische Unterss. bei hohem Druck an. Anderweitig noch nicht bekannt gegeben sind die Resultate folgender Arbeiten: *Calciumaluminiumsiliciumgemische*. SHEPHERD und RANKIN schmolzen und untersuchten mikroskopisch alle Gemische von reinem Silicium bis zu reinem Aluminium. Die ganze Reihe enthält nur eine feste Verb., nämlich Al_2SiO_5 , den *Sillimanit*. Das rein dargestellte Mineral hat einen etwas niedrigeren Brechungsindex als das natürliche und F wenig höher als Pt. Das Eutektikum zwischen Sillimanit und Aluminium liegt bei 67% Al. Zwischen Sillimanit und Silicium sind ersteres und Tridymit die festen Phasen, das Eutektikum ist wegen des hohen F. und der Viskosität schwer festzulegen. Andalusit u. Cyanit, die natürlichen Verb. von derselben Zus. wie Sillimanit, darzustellen gelang nicht. Aus dem spärlichen dargestellten Sillimanitglas krystallisierte immer nur Sillimanit. Auch metathetische Rkk. gaben keine positiven Resultate, obgleich Spuren andalusitähnlicher Krystalle nachweisbar waren. Der Übergang beider Modifikationen zu Sillimanit ist nicht reversibel, kleine Mengen beider gehen bei reichlich 1200° in etwa 24 Stunden in Sillimanit über. Bei niedrigeren Tempp. erhält man aus Andalusit ziemlich leicht ein sillimanitähnliches Produkt, während der Cyanit sich zersetzt, ohne ein erkennbares Umwandlungsprodukt zu bilden.

Die Calciumaluminiumreihe lieferte drei ausgesprochene Maxima und entsprechende Eutektika, nämlich $CaO \cdot Al_2O_3$, $3Al_2O_3 \cdot 5CaO$ und $Al_2O_3 \cdot 3CaO$. Die 1. und 3. Verb. schmelzen bei über 1600°. $CaO \cdot Al_2O_3$ ist eine gut krystallisierte, doppelbrechende, in keiner anderen Modifikation auftretende Verb. $3Al_2O_3 \cdot 5CaO$ bildet eine isotrope und eine doppelbrechende Modifikation und hat niedrigeren F. $Al_2O_3 \cdot 3CaO$ scheint bei seinem F. etwas dissoziiert zu sein, indem immer ein Überschuß von krystallisiertem CaO und die entsprechende Menge von $3Al_2O_3 \cdot 5CaO$ vorhanden ist. Diese Beimengungen verschwinden nach längerem Erhitzen auf 1300°. Die Verb. krystallisiert gut und ist isotrop. Alle Gemische der Reihe bis zu 60% Al_2O_3 werden durch W. angegriffen u. in mäßig verd. HCl gelöst. (Year-book of the Carnegie Institution of Washington 7. 97—106. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

A. Nies und V. Goldschmidt, *Über Korund*. Einzelsaphire und Saphirzwillinge werden eingehend kristallographisch beschrieben. Dabei wird der Begriff *starker* u. *schwacher Hemiedrie* näher erörtert. Zwei hemiedrische Formen (+x, -x) bilden zusammen eine holoedrische. Treten beide nach Häufigkeit, Größe, Beschaffenheit u. Rolle im Formensystem bei einer Krystallart annähernd gleich auf, so ist die Hemiedrie schwach, andererseits stark. Krystallarten sind stark hemiedrisch, wenn deren gewöhnlicher Habitus durch viele und wichtige hemiedrische Formen bestimmt wird, dagegen schwach hemiedrisch, wenn der Habitus vorherrschend holoedrisch ist. Von diesem Gesichtspunkt aus sind stark hemiedrisch: Calcit, Fahlerz, Kupferkies; mittelhemi-drisch: Boracit, Apatit, Korund, Scheelit; schwach hemiedrisch: Diamant, Phosgenit. (N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 97—113. 16/2. Mainz-Heidelberg.)
ETZOLD.

A. E. H. Tutton, *Über die optischen Konstanten von Gips bei verschiedenen Temperaturen und den Mitscherlich'schen Vorlesungsversuch.* (Ztschr. f. Krystallogr. 46. 135—53. — C. 1909. I. 210.) ETZOLD.

Edward H. Kraus, *Erklärung der chemischen Zusammensetzung des Benitoits.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß man den Benitoit nach BLASDALES Analyse (University of California, Publications, Dep. of Geology 5. 149; C. 1908. II. 345) als ein dem Beryll isomorphes Metasilicat auffassen kann, nämlich $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ gegenüber $\text{Ba}_3\text{Ti}_2(\text{SiO}_3)_6$. Beide Mineralien sind hexagonal und haben ähnliche Achsenverhältnisse, 1:0,4989 (Beryll), 1:0,4230 (Benitoit). (Science [2] 27. 710—11; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 303. 16/2. Ref. BAYLEY.) ETZOLD.

E. Baschieri, *Konstitution des Ilvait.* Vf. untersuchte den Ilvait nach der von ihm modifizierten Methode TSCHERMAKS. Durch HCl erfolgte vollständige Zers., die ausgeschiedene Kieselsäure hatte die Zus. 69,80 SiO_2 , 30,20 H_2O , D. 1,688 und färbte sich in Methylenblau lebhaft blau. Der Formel $\text{H}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ würden die Werte 69,10 SiO_2 , 30,90 H_2O entsprechen. Der Ilvait wird als Diorthosilicat erklärt. (Atti soc. Tosc. di sc. nat. Pisa. Proc. verb. 16. 49—53; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 310. 16/2. Ref. BAUER.) ETZOLD.

E. Baschieri, *Neues zur Konstitution des Ilvait.* Auf die Arbeit von HIMMEL-BAUER hin (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 115. 1177; C. 1907. I. 292) prüfte Vf. seine früher erhaltenen Resultate noch einmal, gibt die unten stehende Analyse, bleibt bei seiner Auffassung des Minerals als Diorthosilicat stehen und erteilt demselben die nebenstehende Formel.

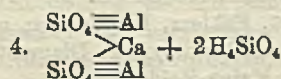
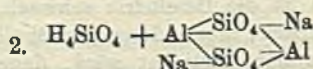
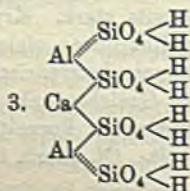
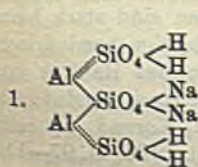
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	H_2O	Summe
28,87	0,85	19,79	34,49	13,58	1,91	99,49.

(Atti soc. Tosc. di sc. nat. Pisa. Proc. verb. 17. 31—34; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 311. 16/2. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Ennio Baschieri, *Studien zur Konstitution der Zeolithe.* Natrolith von Montecatini im Val di Cecina wurde auf dem Wasserbad durch HCl vollständig zersetzt, u. der Wassergehalt der S. beim Eintrocknen nach TSCHERMAKS Methode bestimmt. Beim Knickpunkt enthielt sie 62,32 SiO_2 und 37,68 H_2O entsprechend der Orthokieselsäure H_4SiO_4 . Hieraus wird die Strukturformel 1. oder nach DOELTER-TSCHERMAK die Formel 2 abgeleitet. — *Laumontit* (Caporcianit) von Montecatini hatte die nahe mit der Formel $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ übereinstimmende Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
50,1	21,5	12,02	1,17	0,20	15,06	100,05.

Er wurde durch HCl auf dem Wasserbade vollständig zersetzt, die S. hatte mit 62,42 SiO_2 u. 37,58 H_2O wieder die Zus. der Orthokieselsäure. Formel 3. u. 4. —



Weitere Unterss. sollen ergeben, ob die Zeolithe saure Silicate sind (Formel 1. u. 3.) oder nach DOELTER-TSCHERMAK Molekularverbb. neutraler Silicate mit Kieselsäure (Formel 2. u. 4). (Proc. verb. Soc. Tosc. di sc. nat. Pisa 1907. 11 SS.; N. Jahrb. f. Mineral 1908. II. 314—15. 16/2. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Piero Aloisi, *Adamin vom Monte Valerio (Campiglia marittima)*. Das Mineral bildet durchsichtige, lebhaft glänzende, auf Drusen zinnsteinhaltigen Limonitsitzende Krystallgruppen. Vf. berechnet das nahe mit dem von DES CLOIZEAUX übereinstimmende Achsenverhältnis 0,973 59 : 1 : 0,701 315. Die Zus. 40,75 As_2O_5 , 55,79 ZnO u. H_2O als Rest stimmt gut zu der Formel $Zn(ZnOH)AsO_4$. (Proc. verb. soc. Tosc. di Sc. Nat. 1907. 8 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 318—19. 16/2. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Ferruccio Zambonini, *Einige Minerale der Grotta dello Zolfo bei Misenum*. In einer kleinen Aushöhlung, halb mit Meerwasser erfüllt, im Tuff am Südabhang des Bacolikraters entstehen unter dem Einfluß von H_2S , CO_2 -, O- u. N-Exhalationen auf dem Tuff neue Mineralien. *Tamarugit*, neu für Italien, wahrscheinlich monokline, sehr schwach doppelbrechende, unregelmäßig begrenzte Plättchen. Analyse 1 gibt die Zus. inkl. 1,12% hygroskopischen W., die gut zu der Formel $NaAl(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ stimmt. — *Metavoltin*, $5K_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 12SO_3 + 18H_2O$, Agglomerate, hexagonaler, bronze- bis goldgelber Plättchen im Alaun, die negativ einachsrig, sowie ziemlich stark dichroitisch sind und wahrscheinlich durch Umwandlung von Voltait entstehen. — *Misenit*, $K_2SO_4 \cdot 6KHSO_4$, vollkommen weiß, schwach doppelbrechend, D. 2,299—2,321, hat Zus. 2. (29,20% freie Schwefelsäure). — *Alunogen*, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$, kleine, aus Täfelchen zusammengesetzte Kugeln. Zus. 3. Von den 16 Mol. H_2O sind 2 sehr lose gebunden und gehen über $CaCl_2$ weg. Bei 110° gehen im Luftstrom weitere 9 Mol. verloren:

	SO_3	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	H_2O	Cl	CaO	Summe	—O = 2Cl	Summe
1.	45,48	14,66	—	8,64	31,40	0,48	Sp.	100,66	0,18	100,48
2.	56,45	Sp.	38,32	—	5,23	—	—	100,00		
3.	37,98	16,30	—	—	45,55	—	—	99,83.		

(Rend. R. Accad. delle Scienze Fis. e Mat. Napoli 1907. 8 SS. Dez. 1907; N. Jahrb. f. Min. 1908. II. 332—33. 16/2. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Rudolf Krämer, *Kleinasiatische Smirgelvorkommnisse*. Das Material ist im allgemeinen weniger rein und wertvoll als das von Naxos, es bildet größere und kleinere Linsen in dem weißen bis bläulichen Marmor, der im südwestlichen Kleinasien die Gneise und krystallinischen Schiefer überlagert. Die Gemengteile des Smirgels sind die folgenden: Korund (mit zahlreichen Einschlüssen von Magnet- und Titaneisen, dunkelgrünem Spinell und Rutil, oft vollständig in Diaspor übergegangen, auch mit Hydrargillit, Margarit, Muskovit, Chloritoid, vielleicht auch Spinell, Cyanit, Turmalin etc. als Umwandlungs- und Neubildungsprodd.), Eisenerze (häufig das auf Naxos fehlende Titaneisen), Chloritoid (oft so reichlich wie der Korund), Rutil, Staurolith, Turmalin, Biotit, Cyanit, Spinell, Zirkon, Granat sind meist spärlich vorhanden, Diaspor, Margarit, Muskovit und Carbonate sind sekundärer Entstehung. Im allgemeinen ähnelt also die mineralische Beschaffenheit der des Naxoschmirgels, letzterer führt aber Vesuvian, der in Kleinasien fehlt, während nur hier sich Titaneisen, Kalkspat, Dolomit, Zirkon, Granat und Buntkupfererz finden. Bezüglich der Genesis wird an Entstehung aus Bauxit gedacht, offen gelassen wird, ob Regional- oder Kontaktmetamorphose vorliegt. (N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 297—300. 16/2. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Benedek, Magnesitvorkommen im Komitate Gömör. Die Magnesitausbisse sind meist zwischen krystallinischem Kalk und Dolomit gelagert. Charakteristisch für diesen Magnesit ist hoher Eisengehalt. Mitgeteilte Analysen zeigen die Reinheit des für den Stahlwerksbetrieb gut geeigneten Materials. (Stahl u. Eisen 29. 294 bis 295. 24/2.) HÖNN.

Thoulet, Auflösung des eisenhaltigen Staubes kosmischen Ursprungs in den Gewässern des Ozeans. (Forts. von S. 461.) Vf. behandelte in einem offenen Glasgefäß äolischen Staub, welchen er auf dem einen Turm der Kathedrale zu Nancy gesammelt hatte, mit Meerwasser und beobachtete, daß das W. nach einem Monat eine beträchtliche Menge von organischen Stoffen u. Fe gel. hatte. Das W. des Ozeans entnimmt also der in der Atmosphäre reichlich enthaltenen kosmischen Materie wenigstens einen Teil des Fe. Dieses Fe wird dann, vor allem durch die organische Substanz, auf dem Meeresboden niedergeschlagen und bildet dort eisenhaltige Krusten oder phosphorreiche Oolithe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 445—47. [15/2.*].) DÜSTERBEHN.

Olaw Schröder, Eine gestielte Acanthometride. Das Skelett des auf der deutschen Südpolarexpedition erbeuteten Podactinellus sessilis erwies sich in der Hauptsache als *Strontiumsulfat*, was dann auch für die übrigen Acantharia nachgewiesen wurde. (Verh. d. nat.-med. Ver. Heidelberg [2] 8. 369; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 321. 16/2. Ref. BAUER.) ETZOLD.

W. Cross, Prowerose (Syenitlamprophyr) von Two Buttes, Colorado. Neben der Bauschanalyse des Gesteins wird folgende des hellgrünen *Augit* gegeben, den man danach auffassen kann als $6\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} + 34(\text{Na}_2\text{R})(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{SiO}_6 + 403\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	NiO	MnO	Summe
51,27	3,05	3,08	4,34	14,21	22,58	0,67	0,06	0,70	0,03	0,28	100,27.

(Journal of Geology 14. 165—72; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 371—72. 16/2. Ref. JOHNSEN.) ETZOLD.

Paul Dahms, Mineralogische Untersuchungen über Bernstein. IX. Über Rumänit und Succinit. Vf. hebt als Gesamtergebnis hervor: „Daß der Rumänit dem Succinit sehr ähnlich ist, und daß nur kleine Unterschiede von vielleicht sekundärer Natur die vollkommene Übereinstimmung beeinträchtigen. Schraufit schließt sich dem Rumänit an. Die nahen Beziehungen in physikalischer und chemischer Hinsicht oder auch in einer von ihnen weisen bei allen fossilen Harzen auf innige Verwandtschaft hin, die nicht immer scharf zum Ausdruck kommt. Erst viele genaue und vielseitige Unterss. werden es ermöglichen, irgend welche Gruppierungen und Klassifizierungen von Wert vorzunehmen. Bis dahin muß vor einer Zersplitterung und Spezialisierung, die nur Verwirrung anzurichten vermag, dringend gewarnt werden“. Erforderlich ist, zu wissen, „ob dieselbe Pflanze verschiedene Harze ausscheidet, wenn sie 1. auf verschiedenen Standorten (Boden, Beleuchtung) gedeiht, und 2. das Harz als gesunder, nur lokal verletzter oder als chronisch kranker Baum ausscheidet. Von Bedeutung wäre ferner das Studium der Verwitterung wenigstens eines Harzes, wobei die Umsetzung der einzelnen Bestandteile besonders zu berücksichtigen wäre“. Bekannt ist bereits, „daß die Harze voneinander verschieden sein können, wenn sie 1. verschiedenen Teilen der Pflanzen und diesen 2. zu verschiedenen Zeiten im Jahre entströmen, 3. nach verschiedenen langen Zeiten seit Austritt aus dem Pflanzenkörper zur Unters. gelangen, 4. verschiedenen Pflanzen und Pflanzen-

arten entstammen und sich schließlich 5. durch Mischung von Harz verschiedener, dicht beieinander stehender Gewächse bildeten“. (Schriften naturf. Ges. Danzig, N. F. 12. 30 Seiten; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 326—27. 16/2. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

P. H. Dike, *Neuere Beobachtungen über die atmosphärische Elektrizität*. Bericht über neuere Arbeiten, die *Potentialgradienten*, elektrische Stürme, *Ionisation der Gase der Atmosphäre*, *Radioaktivität der Luft* etc. zum Gegenstand haben. Von eigenen Unters. führt Vf. Bestat. der Leitfähigkeit der Luft auf See an. Die Zahlen für die durchschnittliche Leitfähigkeit waren $\lambda_p = 1,603 \times 10^{-4}$ und $\lambda_n = 1,433 \times 10^{-4}$ elektrostatische Einheiten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 27. 197—209. März 1909. [24/10.* 1908.] Washington. Carnegie Inst. Abt. f. Erdmagnetismus.)

BUGGE.

V. Goldschmidt, *Studium von Meteoreisen und Legierungen in Kugeln*. Vf. zeigt, daß man durch Ätzen von aus Meteoreisenstücken gedrehten Kugeln leicht einen Einblick in die Struktur jener bekommen kann. Schneidet man ein Stück aus dem Meteoreisen und läßt an der Kugel alsdann einen Fuß, so kann man dieselbe in der ursprünglichen Orientierung auf das Eisen setzen u. so die kristallographische Orientierung des Hauptstückes bestimmen. Dieses Verf. ist für metallographische Untersuchungen zu empfehlen. (Ztschr. f. Krystallogr. 46. 193—95. 9/3. Heidelberg.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

Eugene C. Sullivan, *Versuche über die Abscheidung eines Bestandteiles einer Lösung bei der Filtration durch ein mineralisches Filter*. Eine ca. $\frac{1}{1000}$ -n. Ferrisulfatlsg. [ca. 0,562 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 1 l] wurde unter einem Druck von 1—2 Fuß W. durch eine PASTEUR-CHAMBERLANDSche Filterkerze filtriert. Dabei scheidet sich ein Überzug von durch Hydrolyse entstandenem *Eisenhydroxyd* mit dem Filtermaterial ab und unterstützt die Filtrierwrkg. Während also ein Teil des Eisens zurückgehalten wird, passiert die Säure das Filter, und die Lsg. nimmt Basen aus der Filtersubstanz auf; die Menge dieser Basen genügt jedoch nicht, um die Eisenhydroxydabscheidung eventuell durch doppelte Umsetzung zu erklären. Die feinporige Silicatmasse, unterstützt durch während der Filtration entstehende Häute von kolloidalem Eisenhydroxyd und Kieselsäure, scheint das Eisenoxyd aus kolloidaler Suspension zu filtrieren. — Enthalten unterirdische Wasseradern Ferrisulfat (als Verwitterungsprod. von Pyrit), so können durch die oben beschriebene Erscheinung — Eindringen der Säure in das umliegende Gestein unter B. der Sulfate von Na, K, Ca etc. und Zurückhalten des Eisens und eventuell anderer Metalle — *Erzgänge* auf diese Weise entstehen. (Economic Geology 3. 750—56. Dez. 1908. Sep. v. Vf.)

HÖHN.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Organische Analyse mittels Natriumperoxyd*. Um eine vollständige Überführung des Kohlenstoffs in Carbonat zu erhalten, ersetzt der Vf. den aufschraubbaren Deckel des Nickeltiegels von v. KONEK durch einen kamin- oder bajonettartigen Verschuß. Er mischt 0,2 g der Substanz im Tiegel mit 4—5 g Na_2O_2 , schließt den Tiegel, dessen Deckel ein zwingenartiges Rohr von 3 mm Durchmesser und 7—8 cm Höhe erhält, erhitzt langsam mit kleiner Flamme, öffnet den Tiegel nach vollzogener Rk. und etwa 10 Min. langem Warten, taucht ihn in Wasser, erhitzt dann langsam und bestimmt in der Lsg. N als Nitrat, Halogene als Silber-salze, S, P und As etc., Kohlenstoff als Carbonat. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 695. Februar.)

BLOCH.

Nio. Teclu, *Zur Heiz- und Leuchtwertbestimmung des Leuchtgases*. Vf. hat den früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 228; C. 1907. I. 1769) beschriebenen *Apparat* für obigen Zweck umgeändert. Alles Nähere über den *Apparat* muß an der Hand der Zeichnung im Original nachgesehen werden. Da die Spannkraft einer konstanten explosiven Leuchtgasluftmischung im wesentlichen von der Verbrennungstemp. abhängt, so kann man aus ihr auch auf den Heizwert des Gases schließen. Ein aliquoter Teil der Explosionswirkung verursacht einen Pendelausschlag, der abgelesen wird. Als Maßeinheit dient die Explosionswirkung eines Gemenges vom gleichen Volumen Wasserstoff und Sumpfgas. Auch den Leuchtwert des Gases ohne Glühkörper (mit Glühkörper ist er der Verbrennungstemp. direkt proportional) kann man bestimmen, wenn man die Zeit vom Schließen des Gashahnes bis zur Explosion feststellt. Diese Zeit ist um so länger, je schwerer und daher auch im allgemeinen je lichtstärker das Gas ist. Die hierbei als Fehlerquelle in Betracht kommende Ggw. von CO und CO₂ wird an dem Pendelausschlag bemerkt. Zu beziehen ist der App. von W. J. ROHRBECK'S Nachf. in Wien. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 165—71. 21/2. [Jan.] Wien. Chem. Lab. d. Handels-Akademie.) POSNER.

Nio. Teclu, *Über das Strömen der Gase durch Gefäße*. Strömt ein Gas durch ein Gefäß, so bewegt es sich nur dann gleichmäßig, den Raum nach allen Seiten gleichzeitig ausfüllend, wenn das Gefäß an allen Stellen gleich weit ist. Bei wechselndem Querschnitt treten bei größerer Schnelligkeit der Strömung abweichende Erscheinungen auf: Der kleinste Querschnitt des Gefäßes wird maßgebend für die Querschnittsform des sich weiter bewegenden Gaskörpers, um welchen herum, in den erweiterten Teilen des Gefäßes, das Gas an der Strömung sich in weit geringerem Maße beteiligt. Im Original ist ein *Apparat* abgebildet und beschrieben, der die genannten Erscheinungen bequem veranschaulicht. Der *Apparat* ist von W. J. ROHRBECK'S Nachf. in Wien zu beziehen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 171 bis 173. 21/2. [Jan.] Wien. Chem. Lab. d. Handels-Akademie.) POSNER.

L. Vuafart, *Über die Bestimmung der mineralischen Bestandteile in Vegetabilien*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 221—29. März. — C. 1909. I. 788.) MEISENH.

E. E. Basch, *Über Vereinfachungen bei der Bestimmung von Wasserhärte*. In dem TELLE (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 380; C. 1908. I. 2201) an Stelle der willkürlich gewählten Seifenlg. nach BOUTRON und BOUDET $\frac{1}{10}$ -n. Seifenlg. verwendet, kann man an Stelle des Hydrotimeters jede beliebige in $\frac{1}{10}$ ccm geteilte Bürette verwenden. Die Ansicht TELLES, daß die nach seinem Verf. erhaltenen Härtegrade etwas von dem Betrage der bisher üblichen französischen Härtegrade abweichen, ist irrig, ebenso, daß der Begriff der Härte auf der Seifentitration aufgebaut sei, da schon lange u. unabhängig von BOUTRON u. BOUDET 0,01 g CaCO₃ in 1 l W. als französische Härtegrade definiert werden. Eine Gipslg. von beliebiger Härte ist leicht ohne Wägung aus einer gesättigten Gipslg. durch Verdünnung herzustellen; letztere wird erhalten, indem man überschüssigen Gips mit Wasser übergießt und die Flasche unter öfterem Schütteln stehen läßt. Bei Zimmertemperatur enthält die entstandene Lösung 2,021 g CaSO₄ in 1 l; 148 ccm davon auf 1 l verdünnt, ergeben eine Gipslösung von 22 französischen Härtegraden. Den gleichen Vorschlag wie TELLE macht auch BLACHER (Rigasche Industriezeitung 1907. Nr. 24; vgl. auch BLACHER u. JACOBY, Chem.-Ztg. 32. 744; C. 1908. II. 726). Vf. kommt weiter auf seinen Vorschlag zurück, die deutschen Härtegrade durch die französischen zu ersetzen (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 124; C. 1908. I. 1852), wodurch auch die Härtebest. durch Tropfenzählung, die bereits BLACHER (l. c.) empfiehlt, leicht ausführbar wird. Verwendet man ein Tropffläschchen, aus dem rund 110 Tropfen

Seifenlg. nach BOUTRON u. BOUDET 3 ccm entsprechen, ferner 10 ccm einer Gipslg. von 22 französischen Härtegraden, so entsprechen 22 Tropfen der Seifenlg. 22 französischen Härtegraden. Jeder der 23 Zwischenräume des Hydrotimeters von BOUTRON u. BOUDET enthält somit rund 4 Tropfen von obiger Größe. Auf 10 ccm W. entspricht somit je 1 Tropfen der Seifenlg. fast genau einem französischen Härtegrad. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 145—46. 13/2. Köln.) RÜHELE.

Corrado Bongiovanni, *Neue Färbemethoden für vegetabilische Phosphorverbindungen*. (Vorläufige Mitteilung.) Zum Nachweis von organischem Phosphor in pflanzlichen Geweben empfiehlt Vf. nachstehende Verff., die er bei den Samen von *Ricinus communis*, Getreidekörnern und den Samen von *Tropaeolum majus* studiert hat. Die Samenschnitte werden mit lauwarmer, verd. HCl behandelt, gewaschen u. in 10%ig. Eisenchlorürlsg. gebracht. Nach abermaligem Waschen bringt man die Schnitte in 10%ig. Rhodankaliumlg. Die Globoide erscheinen unter dem Mikroskop gelb. Zwecks Färbung mit Molybdänrhodanat bringt man die Schnitte 15 Min. in eine gesättigte HCl-Lsg. von Molybdänsäure, dann, ohne zu waschen, in eine 10%ig. Zinnchlorürlsg., der einige Tropfen 5%ig. Kalium- oder Ammoniumrhodanatlg. zugesetzt sind. Die Globoide erscheinen rotviolett, während das übrige Gewebe gelb gefärbt ist. Das Protoplasma bleibt ungefärbt. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 116—20. [11/5. 1908.] Modena. Univ. Botan. Lab.) BRAHM.

M. Holliger, *Zur Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks*. Der Vf. hat eine vergleichende Unters. der gebräuchlichsten Bestimmungsverff. von Gesamtschwefel und von verbrennlichem Schwefel unternommen. Er wählte dazu die Haupttypen der Kohlen auch in ihren extremsten Formen, mit wechselndem Aschengehalt, Braunkohlen wegen ihres hohen S-Gehaltes u. der leichten Zersetzbarkeit, Anthracite und Kokse wegen ihrer schweren Oxydierbarkeit. Die nach allen Methoden gelieferte Schwefelsäure bestimmte er gravimetrisch, mit Vorzug jedoch titrimetrisch, und zwar letzteres nach der Benzidinmethode und der Bariumchromatmethode für Konzentrationen, wie sie bei der S-Best. in Kohlen vorkommen, und fand für die Benzidinmethode die Ergebnisse von FRIEDHEIM und NYDEGGER (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 9; C. 1907. I. 504) bestätigt, bei Anwendung von Br als Oxydationsmittel aber fand er zu wenig Schwefelsäure. Bei der Bariumchromatmethode ergaben sich zu niedrige Werte, weil in der salzsauren Bariumchromatlg. HCl unter Cl-Entw. auf $BaCrO_4$ einwirkt und dadurch teilweise $BaCl_2$ entsteht. Am besten verfährt man nach BRUHNS (Ztschr. f. anal. Ch. 45. 573; C. 1906. II. 1522), indem man eine Aufschlammung von $BaCrO_4$ vorrätig hält und jeweils die zur Fällung notwendige Menge mit einer entsprechenden Menge HCl ansäuert. Zur Herst. der Aufschlammung wägt man 19,44 g K_2CrO_4 u. 24,44 g $BaCl_2$ genau ab, löst in 500 ccm W., vereinigt beide sd. Lsgg., läßt absitzen, wäscht zwei oder drei Male nach und füllt die Aufschlammung auf 500 ccm auf (1 ccm entspricht 0,05 g $BaCrO_4$). Bei der S-Best. in Kohlen genügen zur Fällung meistens 5 ccm dieser gut umgeschüttelten Emulsion, bei einem Gehalt über 3% S 10 ccm. Man verd. diese Emulsion mit 50—100 ccm W., setzt 1 ccm konz. HCl zu, trägt sie in die zu füllende, sd. h. Lsg. ein, kocht einige Zeit, fällt mit NH_3 im Überschuß das überschüssige $BaCrO_4$ aus, kocht das NH_3 weg, filtriert h., wäscht mit wenig h. W. nach, kühlt in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschlifffem Stopfen (ca. 800 ccm haltend) ab, versetzt mit 20 ccm konz. HCl und 20 ccm 10%ig. KJ-Lsg., füllt auf etwa 500 ccm auf und titriert nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlg., oder, hat man übertitriert, so setzt man 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlg. hinzu und titriert sorgfältig zu Ende. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $Na_2S_2O_3 = 1,07$ mg Schwefel.

A. Bestimmung des Gesamtschwefels. Die Methode von ESCHKA kann abgekürzt werden, indem man beim Wegkochen des überschüssigen Br CO_2 durch die Lsg. leitet, u. besonders dadurch, daß man die Schwefelsäure titrimetrisch nach der Bariumchromatmethode bestimmt. — Die Methode von SAUER in der Arbeitsweise des Vf. richtet sich nach der Gasergiebigkeit der betreffenden Kohle, worüber man sich durch die Verkokungsprobe vorher orientiert. Bei Koks und Anthracit bringt der Vf. etwa 1 g in einem Platinschiffchen in ein 80 cm langes Verbrennungsrohr mit Gestell nach DENNSTEDT, leitet nach Ansetzen der Peligotröhren O durch, verbrennt die Substanz mit untergestellten Brennern in etwa $\frac{3}{4}$ —1 Stde., spült nach dem Erkalten den Inhalt der Peligotröhren in ein Becherglas und gibt dazu das Spülwasser des Verbrennungsrohrs. Es bildet sich nämlich im Verbrennungsrohr H_2SO_4 , die bei S-reichen Koksen deutlich zu erkennen ist und anseheinend mit Platinschiffchen mehr gebildet wird als mit Porzellanschiffchen. Bei gasreichen, sorgfältiger zu verbrennenden Kohlen ist das schwer schmelzbare Jenaer Verbrennungsrohr auf eine Strecke von 3—5 cm bis zu einem Lumen von 5—7 mm eingengt und diese Stelle vollständig mit Schnitzeln dünnen Platindrahts ausgefüllt. Dieses Pt wird vor dem Einführen des Schiffchens mit der Kohle durch zwei Teclubrenner zum Glühen erhitzt u. mit einem Blechdach wie bei DENNSTEDT bedeckt. Ist das Pt genügend erhitzt, so werden die Absorptionsapp. vorgelegt, die im Schiffchen befindliche Kohle (ca. 1 g) bis einige cm vor die Kontaksubstanz geschoben und der O-Strom so reguliert, daß alle zwei Sekunden mindestens eine Blase durch die Peligottröhre geht. Nach einigen Minuten wird auch vor dem Schiffchen mit einem Brenner erhitzt, über diese Stelle ebenfalls ein Blechdach gestülpt, dann mit Blechdach und Brenner vorgerückt und hauptsächlich durch Strahlung mittels des Daches verbrannt. Kommt der Brenner unter das vordere Ende des Schiffchens, so glüht die Substanz an dieser Stelle. Es ist gut, nach jedem Vorrücken einige Zeit zu beobachten, da sonst die Entgasung zu stürmisch werden kann. — Zur Absorption verwendet der Vf. zwei Peligotröhren, gefüllt mit Bromlsg. oder mit 1%ig. H_2O_2 (aus S-freiem Perhydrol dargestellt). Der Überschuß an beiden ist zu entfernen, bei H_2O_2 durch Kochen der alkal. gemachten Lsg.

Zur Schwefelbest. in der Asche wird letztere mit Soda aufgeschlossen, die Schmelze in W. gel., mit Bromwasser oxydiert, mit HCl angesäuert, dann SiO_2 u. Fe abgeschieden und mit BaCl_2 gefällt.

Methode von BRUNCK (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1560; C. 1905. II. 1332), abgeändert vom Vf. Man mischt 1 g Kohle mit 2 g BRUNCKschem Gemisch innig, bringt bei gasreichen Kohlen das Gemenge in einem Platinschiffchen in ein SAUERsches Rohr (vgl. oben), dessen Kontaksubstanz bereits zum Glühen erhitzt war, schaltet ein Peligotrohr mit H_2O_2 an, leitet O durch und verfährt weiter nach BRUNCKs Vorschrift. Gasarme Kohlen verbrennt man nach BRUNCKs Angabe im einfachen, kurzen Rohr. Nach vollendeter Bk. gibt man den Inhalt des Schiffchens in eine Porzellanschale, übergießt mit HCl, bedeckt sofort, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne, spült unterdessen den Inhalt des Peligotrohrs in ein Becherglas, macht alkal., kocht zur Zers. des H_2O_2 , fügt diese Lsg. zum eingedampften Rückstand, säuert mit HCl ganz schwach an, filtriert h. von SiO_2 ab, wäscht aus und fällt im Filtrat mit BaCl_2 . Erscheint der BaSO_4 -Nd. bräunlich (von basischen Co-Salzen), so gibt man dem Waschwasser einige Tropfen HCl zu, wodurch der Nd. wieder weiß wird.

Methode mit Natriumperoxyd von PENNOCK u. MORTON (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 1265; C. 1904. I. 609), abgeändert vom Vf. besonders durch Anwendung einer verdünnteren Bariumchromatlg. Nach der Fällung des Eisens durch NH_3 gab der Vf. die zu filtrierende Lsg. in einen Meßzylinder, mischte gut durch, las das Volumen ab und filtrierte so, daß die Hauptmenge des Nd. im Zylinder

zurückblieb, las das restierende Volumen ab u. wusch die geringe Menge Nd. auf dem Filter aus. — Ein Gemisch von Na_2O , u. gasreichen Kohlen ist sehr explosiv, besonders können bei unvorsichtiger Zers. mit W. starke Explosionen entstehen.

Der Vf. kommt nun zu nachstehenden Schlußfolgerungen: Die Methode von ESCHKA gibt nur genaue Werte bei Kohlen u. Koksen mit nicht mehr als 2% S; bei über 2% kann S während der Verbrennung entweichen. Dagegen eignet sich diese Methode in Verb. mit der titrimetrischen Best. der Schwefelsäure sehr gut zur Best. des S in Koks. — Die HUNDESHAGENSche Abänderung derselben (Chem.-Ztg. 16. 1070; C. 92. II. 543) ist mit den gleichen Mängeln behaftet wie die ursprüngliche ESCHKAsche Methode. — Die Best. des Gesamtschwefels durch Kombination der SAUERSchen Methode für den flüchtigen S mit der Ermittlung des S-Gehaltes der Asche liefert in allen Fällen richtige Werte, doch ist sie zu zeitraubend, um praktisch zu sein. — Werden die Kohlen mit Na_2O aufgeschlossen, so ist die Best. ihres S-Gehaltes auf gravimetrischem Wege deshalb nie genau, weil durch die vielen in Lsg. befindlichen Salze ein Teil des entstandenen BaSO_4 in Lsg. bleibt. Das Verf. von PENNOCK und MORTON in der vom Vf. abgeänderten Arbeitsweise mit titrimetrischer Best. der H_2SO_4 ist dagegen in denjenigen Fällen empfehlenswert, wo es mehr auf Raschheit als auf absolute Genauigkeit ankommt. — Die Schwefelbest. in der calorimetrischen Bombe ergibt bei nicht zu aschereichen Kohlen richtige Werte für den Gesamtschwefel; doch ist in Fällen, wo die Verbrennungswärme eine niedrige ist, Zusatz von Stoffen notwendig (S-freies Naphthalin etc.), welche die Verbrennungstemp. erhöhen, da sonst der S nicht vollständig zu H_2SO_4 verbrannt wird; außerdem kann bei Koksen u. aschereichen Kohlen ein Teil des S in der Asche zurückbleiben. Bei titrimetrischer Best. der H_2SO_4 gibt diese Methode bei normalen Kohlen am raschesten richtige Werte. — Das ursprüngliche Verf. von BRUNCK kann bei gas- u. S-reichen Kohlen Verluste durch Abdest. teeriger Stoffe ergeben. Zugleich ist stets der im Rückstand verbleibende S mit zu bestimmen, und die Resultate können dadurch zu hoch ausfallen, daß Kobaltoxyd durch das Filter geht. Dagegen ist in der vom Vf. abgeänderten Form die BRUNCKsche Methode diejenige, welche in allen Fällen u. in verhältnismäßig rascher Zeit richtige Resultate liefert.

B. Bestimmung des verbrennlichen Schwefels. Die Methode von SAUER mit der Abänderung des Vfs., die Schwefelsäure nach der BaCrO_4 -Methode zu titrieren oder bei Anwendung von H_2O_2 , auch nach der Benzidinmethode, ist sehr geeignet hierzu. Rascher, aber nur annähernd genau, ist die Titration nach FISCHER mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (besser $\frac{1}{6}$ -n.); weniger bequem und empfehlenswert ist die DENNSTEDTSche Methode (Ztschr. f. anal. Ch. 41. 525; C. 1902. II. 1340). Am größten sind die Differenzen bei Parallelverss. mit der PFEIFFERSchen Methode (Journ. f. Gasbeleuchtung 48. 714; C. 1905. II. 922) bei höheren S-Gehalten. — Während der Wert der Best. des verbrennlichen S für die Zwecke der Praxis dem Vf. etwas zweifelhaft erscheint, ist die Ermittlung desselben notwendig bei der Elementaranalyse. Die PFEIFFERSche Methode hat vor der SAUERSchen oder DENNSTEDTSchen den Vorteil, rasch u. ohne großen Arbeitsaufwand ausführbar zu sein; sie kann in vielen Fällen zur raschen annähernden Orientierung über den ungefähren S-Gehalt, besonders bei Gaskohlen, gute Dienste leisten.

Von den untersuchten Methoden scheint für die Best. des Gesamtschwefels in Kohlen und Koksen die Abänderung der Methode von BRUNCK mit Kobaltoxyd, für diejenige des flüchtigen Schwefels die abgeänderte SAUERSche Methode mit Platinkontakt die zuverlässigste zu sein. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 436—49. 5/3. 493—97. 12/3. [1/1.] Eidgen. Prüfungsanst. f. Brennstoffe. Zürich.)

BLOCH.

D. J. Hissink, *Die Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln*. Die zur Best. der wasserlöslichen Phosphorsäure in Düngemitteln angegebene modifizierte PEMPERTONsche Methode (Chemisch Weekblad 2. 179; C. 1905. I. 1188) läßt sich auch zur Best. der säurelöslichen Phosphorsäure verwenden. Man kocht 5 g Substanz $\frac{1}{2}$ Stde. lang mit 150 ccm W., 40 ccm HNO_3 (D. 1,2) und 10 ccm 25%ig. HCl , läßt erkalten, verd. mit W. auf 500 ccm, filtriert u. verföhrt weiter wie früher angegeben. (Chemisch Weekblad 6. 181—91. 20/3. Wageningen.) HENLE.

E. Raffa, *Studium über die Fällung von Magnesium als Ammoniummagnesiumarseniat*. Vf. hat früher (S. 687) gezeigt, wie die Best. des Mg am besten gelingt, wenn man als Reaktiv eine Dinatriumphosphatlg. im Überschuß benutzt, die die stöchiometrische Menge von NH_3 behufs B. von $\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ enthält. Verss., die analoge As-Verb. $\text{Na}_2\text{NH}_4\text{AsO}_4$ zu benutzen, ergaben, daß die Phosphatlg. bei der Best. des Mg der Arsenlg. vorzuziehen ist, schon weil die Löslichkeit des Ammoniummagnesiumarseniats größer ist als die des entsprechenden Phosphats. Bei einer Arbeitsweise ähnlich der Methode von NEUBAUER (Ztschr. f. angew. Ch. 1896. 489) ließ sich die B. von *Monomagnesiumammoniumarseniat*, $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{AsO}_3)_2$, nicht vermeiden, das beim Glühen in Metaarseniat, $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$, übergeht, wodurch die Resultate zu hoch ausfallen. Bei einer Arbeitsweise ähnlich der Methode von SCHMITZ (Ztschr. f. anal. Ch. 1906) wurden zu niedrige Resultate erhalten, was sich schon durch die Löslichkeit des Ammoniummagnesiumarseniats in W. (die mit der Steigerung der Temp. größer wird und besonders beträchtlich in NH_4Cl -Lsg. ist) erklärt. Bei der Ausführung der Best. mit $\frac{1}{2}$ -n. Dinatriumammoniumarseniatlg. in der für $\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ -Lsg. (l. c.) angegebenen Weise erhielt Vf. zu niedrige Werte. Die Umwandlung des Magnesiumammoniumarseniats in Pyroarseniat ist an und für sich nicht leicht durchzuführen; folgende drei Fehlerquellen kommen dabei in Betracht: a) Einäscherung des Filters (vgl. z. B. DE KONINCK, *Moniteur scient.* 1889. 19), b) Glühen des Nd. (Reduktion der Arsensäure durch sich aus NH_3 bildenden H, was man durch Zusatz von NH_4NO_3 oder aber durch Glühen im O-Strome zum Teil vermeiden kann, vgl. J. FAGES VIRGILI [Ztschr. f. anal. Ch. 44. 495; C. 1905. II. 985]) und c) Löslichkeit des Ammoniummagnesiumarseniats. Nach Vf. löst sich 1 Tl. $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ bei 20° in 2632 Tln. W. In der Praxis wird man den von J. FAGES VIRGILI (l. c.) vorgeschlagenen Korrektionsfaktor von 1 mg $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ auf je 30 ccm Lsg. benutzen können, doch ist schon infolge dieser größeren Löslichkeit des $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ die Best. des Mg mittels des entsprechenden Phosphats vorzuziehen. (Gazz. chim. ital. 39. I. 154—62. 20/2. 1909. [9/9. 1908.] Mailand. Allgem. chem. u. anorgan. Kabinett des K. Höheren Techn. Inst.) ROTH-Cöthen.

Otto Hauser und F. Wirth, *Die Bestimmung des Thoriums im Monazitsande*. Einige Bemerkungen zu der Arbeit von VINCENZO BORELLI (*Annuario Soc. chim. Mil.* 1908. 112). Die hierin gegebene Vorschrift für die Best. des Thoriums im Monazitsande stimmt in fast allen wesentlichen Punkten mit dem Verf. von BENZ (Ztschr. f. angew. Ch. 15. 297; C. 1902. I. 1132) überein. Die hiernach bewirkte Auflösung des Thoriumoxalats in Ammoniumoxalat beruht auf der B. des komplexen Ions $\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5$ nach: $2\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{C}_2\text{O}_4'' \rightleftharpoons \text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5''$. Dieses Ion ist nur bei ziemlich hoher Konzentration des Oxalations beständig, so daß Thoriumoxalat ausfallen muß, wenn diese durch Zusatz einer S. (H-Ion) bedeutend vermindert wird. Bei gleichzeitiger Ggw. von S. und Ammoniumoxalat ist die gel. Menge Thoriumoxalat somit eine Funktion der Konzentration des Ammoniumoxalats u. des H-Ions. Eine sichere Trennung des Thors von den dreiwertigen Erden ist nur durch Kochen der Lsg. mit Thiosulfat zu erreichen. Die Angaben BORELLIS über den Aufschluß der Sande werden bestätigt. Die Wiederauflösung und Zerstörung der Oxalate ge-

schieht sehr leicht durch HNO_3 (D. 1,4) nach Zugabe einiger Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlsg. Zur Analyse eines Monazitsandes kochen Vf. 15–20 g des fein gepulverten Sandes mit konz. H_2SO_4 , rauchen den größeren Teil der letzteren ab u. nehmen die erkaltete M. mit etwa 1 l 4–5%ig. HCl auf. Die filtrierte Lsg. wird k. mit Oxalsäure im Überschuß gefällt, die Oxalate wie angegeben oder durch Glühen und Lösen in HCl gelöst und weiter mit Thiosulfat behandelt. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 484–87. 12/3. [20/1.] Charlottenburg. Anorg. Lab. d. Kgl. techn. Hochschule.) RÜHLE.

Henryk Wdowiszewski, *Beiträge zur Nickelbestimmung mittels Dimethylglyoxims*. Ein Verlust von Ni-Oxim durch Sublimation tritt, wenn man nach der vom Vf. (Stahl u. Eisen 28. 960; C. 1908. II. 445) angegebenen Vorschrift arbeitet, entgegen der Behauptung von IWANICKI (Stahl u. Eisen 28. 1546; C. 1908. II. 1746) nicht ein. Das Veraschen und Glühen des Ni-Oxims ist entschieden bequemer als das Wägen im tarierten Filter, welches mit großen Unsicherheiten behaftet ist und leicht falsche Resultate ergibt. (Stahl u. Eisen 29. 358–59. 10/3. Motowilicha.) HENLE.

Max Popp, *Die Entwicklung der Thomasmehlanalyse*. Eingehende Darst. des Entwicklungsganges dieses Zweiges der Analyse. (Chem.-Ztg. 33. 262–63. 9/3. 274–75. 11/3. 283–84. 13/3. Oldenburg. Landwirtschaftl. Vers.- u. Kontrollstat.) RÜHLE.

Georges Denigès, *Neue sehr empfindliche Reaktionen zum Nachweis und zur Identifizierung des Glycerins*. Man überführt das Glycerin mittels Bromwasser in Dioxyceton und stellt mit diesem die kürzlich (S. 946 u. 1042) beschriebenen und einige andere Rkk. an. Zur Überführung des Glycerins in Dioxyceton bringt man 0,08–0,1 g Glycerin (nicht mehr) in ein 15–20 cm langes, 18–20 mm weites Reagensrohr, setzt 10 ccm einer frisch bereiteten Lsg. von 0,3 ccm Brom in 100 ccm W. hinzu, erhitzt die Fl. 20 Minuten im sd. Wasserbade, verjagt das überschüssige Brom durch Kochen, läßt erkalten und verwendet die Fl. — im folgenden als Fl. G bezeichnet — zu den Rkk. — Farbenreaktionen: Man bringt in ein Reagensglas je 0,1 ccm einer 5%ig. alkoh. Kodein-, Resorcin- oder Thymollsg., bezw. einer 2%ig. alkoh. β -Naphthollsg., gibt zur Kodeinlsg. 0,2 ccm der Fl. G u. 0,2 ccm W., zu den übrigen 3 Lsgg. je 0,4 ccm der Fl. G ohne W., setzt jeder Probe 2 ccm konz. H_2SO_4 , D. 1,84, zu, erhitzt die kodein- und naphtholhaltigen Fl. 2 Min. im sd. Wasserbade u. beobachtet auch die übrigen nicht erhitzten Proben nach 2 Min. langer Einw. Kodein gibt eine grünlichblaue Färbung mit einem kräftigen Absorptionsband im Rot, β -Naphthol eine smaragdgrüne Färbung mit gleicher Fluorescenz und je einem Absorptionsband im Grün und Rot, Resorcin eine blutrote, bei genügender Verdünnung mit Eg. oder H_2SO_4 , D. 1,80, eine rotgelbe oder gelbe Färbung mit je einem Absorptionsband im Blau u. Gelb, Thymol eine weinrote, verd. eine rosa Färbung. — Verfäht man mit 0,4 ccm der Fl. G in der auf S. 1042 angegebenen Weise, so gibt Salicylsäure eine intensive violettrote Färbung mit je einem Hauptabsorptionsband im Gelb u. Blau, Guajacol eine intensive blaue Färbung und ein Absorptionsband im Rot.

Hydrazinrkk.: Man gibt 0,5 ccm der Fl. G u. 0,5 ccm einer Lsg. von 1 ccm Phenylhydrazin in 4 ccm Eg. und 20 ccm 10%ig. Natriumacetatlsg. in ein Reagensglas, erhitzt das Gemisch 20 Min. im Wasserbade und läßt erkalten. Nach 1 Stde. hat sich ein reichlicher Nd. von gelbem, mikrokristallinischem Glycerosazon gebildet. — Destilliert man von einem Gemisch aus 5 ccm der Fl. G und 1 ccm H_2SO_4 , 1,5–2 ccm ab und versetzt 1 ccm des Destillates mit 1 ccm des eben erwähnten Hydrazinreagenses, so entsteht augenblicklich eine gelblichweiße Trübung von Methylglyoxalosazon, die mit der Zeit kristallinisch wird.

Reduktionsreaktionen: Versetzt man 0,5 ccm der Flüssigkeit G mit 0,5 ccm NESSLERS Reagens, gewöhnlicher oder ferrocyanidhaltiger FEHLINGScher Lsg., so erhält man nach 2 Minuten einen schwarzen, rötlichen oder weißen Nd. von reduziertem Hg, Cu₂O, bezw. Cuproferrocyanid.

Zum Nachweis sehr geringer Glycerinmengen eignen sich die Kodein- und Salicylsäurerkk. am besten. Empfindlichkeitsgrenze: 0,002—0,003 mg in 0,4 ccm der Fl. G. — Die Oxydation des Glycerins durch KMnO₄ führt zu parallelen, aber nicht mit den obigen identischen Rkk. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 570—72. [1/3.*])
DÜSTERBEHN.

Emil Abderhalden und Markus Guggenheim, *Beitrag zum Nachweis des Glykokolls*. Nach den Befunden von L. HIRSCHSTEIN (S. 96) sollte eine kurzdauernde Alkaliwrkg. genügen, um Glykokoll dem üblichen Nachweis mit Naphthalinsulfochlorid zu entziehen. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, daß reines Glykokoll mit 39%ig. NaOH-Lsg. weder beim Kochen, noch bei längerer Einw. im Brutraum NH₃ entwickelt. Ferner konnte Glykokoll, welches 8 Tage mit 5%ig. KOH-Lsg. bei 37° stehen gelassen wurde, sowohl als Esterchlorhydrat, wie als Naphthalinsulfoglycin quantitativ wiedergewonnen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 29—31. 13/3. [29/1.] Berlin. Physiol. Inst. d. Tierärztl. Hochsch.) GUGGENHEIM.

L. Lematte und A. Savès, *Bestimmung einiger physikalischer Konstanten der Peptone*. Die zur Untersuchung benutzten tryptischen Peptone besaßen ein blaßgelbes, schwammiges Aussehen, lösten sich in W. mit geringer Opalescenz u. enthielten 16,08% N u. 0,756% Cl, berechnet als HCl. Die Bestst. der D., des kryoskopischen Punktes Δ und der Refraktion n führten zu folgenden Gleichungen:

$$D. = 1 + P \times 0,003637; \Delta = P \times 0,119; n = P \times 0,001869,$$

in denen P die in 100 ccm wss. Lsg. enthaltene Peptonmenge, in Grammen ausgedrückt, bezeichnet. Umgekehrt läßt sich durch Best. der physikalischen Konstanten die Reinheit der Peptone kontrollieren. (C. r. d. l'Acad. d. sciences 148. 553—54. [1/3.*])
DÜSTERBEHN.

Hugo Kühn, *Über eine Fehlerquelle bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung nach Fehling*. Läßt man eine mit Salzsäure invertierte, dann mit Natronlauge neutralisierte Zuckerlsg. vor der Ausführung der Best. längere Zeit (24 Stdn.) stehen, so findet man einen um einige Prozente zu niedrigen Zuckergehalt. (Apoth.-Ztg. 24. 193—94. 17/3.)
MEISENHEIMER.

H. Pellet, *Bestimmung des Zuckers in ausgepreßten Zuckerrohrstengeln*. Zur genauen Best. des Zuckergehaltes in Zuckerrohrstengeln eignet sich nur das Verf. von ZAMARON, welches in wiederholten Extraktionen mit kochendem Wasser besteht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 26. 558—59. Jan.)
MEISENHEIMER.

J. Pieraerts, *Nachweis der Pentosen mit Orcin und Salzsäure. Richtigstellung*. (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 26. 46; C. 1908. II. 1209). Als Reagens ist zu verwenden eine Lsg. von 3 g Orcin in 20 ccm A. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 26. 584. Jan.)
MEISENHEIMER.

J. Pieraerts, *Charakterisiert die Reaktion von Selivanoff wirklich die Gruppe der d-Lävulose?* Die Rk. von SELIVANOFF gestattet weder in der Modifikation von TOLLENS, noch von PINOFF noch in einer vom Vf. gegebenen Ausführungsform (5 ccm der Zuckerlsg. werden mit 5 ccm konz. HCl und 3 Tropfen einer Lsg. von

1 g Resorcin in 20 ccm A. erwärmt) den sicheren *Nachweis von Lävulose* neben anderen Zuckerarten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 560—62. Januar. — Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 248—50. 5/3. Universität Löwen.)

MEISENHEIMER.

J. Pieraerts, *Die Hydrolyse der Maltose mit Hilfe von Citronensäure*. Die *quantitative Umwandlung der Maltose in Glucose* gelingt bei 30-stdg. Kochen von 50 ccm einer 2,5%igen Maltoselsg. mit 10 ccm einer 20%ig. Citronensäurelsg. oder bei 12stdg. Erhitzen unter $\frac{3}{4}$ Atmosphären oder am besten bei $2\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen unter anderhalb Atmosphären Druck im Autoklaven. Im letzteren Falle färbt sich die Fl. bis zur beendeten Hydrolyse nur leicht gelblich. Der zeitliche Verlauf der Hydrolyse wird durch polarimetrische Unterss., sowie durch Best. des Reduktionsvermögens der Lsgg. gegenüber FEHLINGScher Fl. eingehend verfolgt und in ausführlichen Tabellen genau wiedergegeben. Das Reduktionsvermögen eines Maltoseglucosegemisches ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich der Summe der Kupferoxyd reduzierenden Kraft der Einzelzucker. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 562—73. Jan. Univ. Löwen.)

MEISENHEIMER.

R. Eichloff, *Versuche mit der Hammerschmidtschen Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes in Rahm* (vgl. Milch-Ztg. 37. 109; C. 1908. I. 1577.) Die Unters. erfolgt in Butyrometern, die denen für das KÖHLERSche Verf. vorgeschriebenen ähnlich sind, und entsprechend dem verschiedenen hohen Fettgehalte des Rahms besondere Graduierungen haben, nämlich von 0—30% und 0—40%; Butyrometer mit Skala von 0—60% werden nicht mehr hergestellt. Die Butyrometer werden mit 10 ccm H_2SO_4 (D. 1,0825) beschickt und dann auf diese 5 ccm W. u. 1 ccm Amylalkohol aufgeschichtet; nach dem Einsetzen des das Pyknometer haltenden Stopfens wird wie bekannt geschüttelt u. zentrifugiert. Es empfiehlt sich, bei Rahmunterss. im allgemeinen 6 Min. zu zentrifugieren. Die Verss. ergeben, daß das geprüfte Verf. mit Butyrometern, deren Skala nicht über 40% geht, gute Ergebnisse liefert. Die meisten Werte sind geringer als die nach GOTTLIEB-RÖSE gefundenen, im Mittel beträgt die Abweichung —0,325%. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 98 bis 101. März. Greifswald. Milchwirtschaftl. Anstalt der Landw.-Kammer für die Prov. Pommern.)

RÜHLE.

R. R. Tatlock und B. T. Thomson, *Die Polenskesche Zahl in der Analyse von Ölen und Fetten*. Abgesehen von den sonstigen Vorsichtsmaßregeln, die bei Best. der POLENSKESchen Zahl einzuhalten sind, ist auch auf die Art des verwendeten Bimssteines besonders Gewicht zu legen. Gut übereinstimmende Werte wurden erhalten bei Verwendung von je 0,1 g Bimssteinpulver, das ein Sieb von 2500 Maschen auf den Quadratzoll passiert und auf einem solchen von 3600 Maschen zurückbleibt. Im übrigen haben Vff. gefunden, daß die Grenzen der zu einer gewissen REICHERT-MEISSLSchen Zahl gehörigen POLENSKESchen Zahlen erheblich erweitert werden müssen. Aus dem Grunde wird die Best. der POLENSKESchen Zahl öfter keinen sicheren Schluß gestatten; dies geschieht nach den Erfahrungen der Vff., wenn das Verhältnis der unl. flüchtigen SS. zu den l. flüchtigen SS. sich wie 9:100 verhält. In einem solchen Falle muß zur Phytosterinacetatprobe gegriffen werden; zeigt sie Pflanzenfett an, so kann dann mit Wahrscheinlichkeit auf Ggw. von Cocosfett geschlossen werden. Beim Nachweis von Cocosfett in Margarine scheint die POLENSKESche Zahl den Gehalt an ersterem bis auf 5% genau anzugeben. Der Nachweis von Talg und Schweinefett in Butter ist zurzeit mittels der POLENSKESchen Zahl nicht zu erbringen; auch die Verwendung der letzteren zum Nachweise anderer Fette und Öle ist zurzeit noch ohne Wert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 69—72. 30/1. 1909. [8/12.* 1908.]

RÜHLE.

Ernst Lorenz, *Zur Analyse und Beurteilung alter Sulfuro Olivenöle*. Ein dunkelgrünes, zähflüssiges Sulfuröl hinterließ nach Behandlung mit PAe. 4,4% einer klebrigen, grünen, fettartigen Substanz, während mit Äther nur 0,3% unl. Stoffe ermittelt wurden. Bei Zusatz von neuem PAe. schied die klarfiltrierte PAe.-Lsg. nach einigem Stehen noch 0,5, bzw. 0,4% eines Nd., ab, so daß die Gesamtmenge des Unl. 5,3% betrug. Das Öl enthielt demnach eine in Ä. l., in PAe. unl. M., die nur, wenn die PAe.-Lsg. unterhalb eines gewissen Verdünnungsgrades bleibt, in Lsg. sich befindet. Eine ähnliche Beobachtung kann man auch bei der Unters. von *Dégras* bei der Best. der Oxyfettensäuren machen. Der in PAe. unl. Rückstand des Sulfuröls bestand getrocknet teils aus einer weißen, pulverigen M., SZ. 96, VZ. 154, teils aus einer klebrigen, grüngelbten Substanz, SZ. 53, VZ. 202. Bei der Zers. der vom A. befreiten Seifenlsg. mit S. im Scheidetrichter klebten die Fettsäuren an den Glaswänden; mit Ä. aufgenommen und von diesem durch Abdampfen befreit, lösten sie sich in A. mit grüner Farbe, waren aber nur wl. in PAe. Dieses Verhalten ist charakteristisch für oxydierte Fettkörper, wie sie sich offenbar in dem aus Olivenölkuchen gewonnenen Sulfuröl finden. Die Alkalisalze solcher oxydierter Fettkörper sind sl. in W. und daher schwer aussalzbar, so daß, wie in der Praxis auch bekannt, die Unterlaugen von aus alten Sulfurölen hergestellten Marseillerseifen trotz reichlicher Salzzugabe Seife in Lsg. halten. Man wird daher bei der Bewertung der Sulfuröle dem Gehalte derselben an den beschriebenen, harzartigen Stoffen Rechnung tragen und auch bei der Best. des W. beachten, daß derartige Sulfuröle bei ihrem großen Gehalt an freien Fettsäuren auch flüchtige Fettsäuren enthalten. (Seifensieder-Ztg. 36. 290—91. 10/3. [15/2.])
ROTH-Cöthen.

Nicolo Gallo, *Säurekorrigenzen nebst einer neuen Methode zur Bestimmung der freien flüchtigen Säure im Wein*. Durch seine Verss. konnte Vf. nachweisen, daß die zum Abstumpfen der S. im Wein benutzten Salze, Kaliumcarbonat, Calciumcarbonat und neutrales Kaliumtartrat in verschiedener Weise auf die flüchtige und fixe S. einwirken. Kaliumcarbonat wirkt nur auf die fixe S. ein und vermindert dieselbe um 1,5‰. Calciumcarbonat vermindert die flüchtige S. um 0,25‰, die fixe S. um 1,25‰. Neutrales Kaliumtartrat vermindert bei einer Dose von 200 g pro Hektoliter Wein die flüchtige S. um 0,25‰, die fixe S. um 0,50‰. Bei Anwendung von 400 g pro Hektoliter wird die fixe S. um 1,5‰, die flüchtige S. um 0,50‰ herabgesetzt. Zur Best. der flüchtigen Säure im Wein empfiehlt Vf. nachstehendes Verf. 25 ccm Wein werden in einem 100 ccm fassenden Glaszylinder mit Glasstopfen mit 30 ccm Ä. kräftig geschüttelt, nach dem Absetzen 20 ccm Ä. mit einer Pipette entnommen, mit W. in einem kleinen Becherglase vermischt, der Ä. verdunstet und die ws. Säurelsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. Sodalsg. titriert unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator. Die verbrauchten ccm Na₂CO₃-Lsg. werden mit dem Faktor 0,24 multipliziert, und bei weiterer Multiplikation mit dem Werte 3,30 erhält man den Gehalt des Weines an freier Essigsäure in 1000 Teilen. (Staz. perim. agrar. ital. 42. 37—50. Asti. K. Önolog. Vers.-Stat.)
BRAHM.

Ch. Blarez und L. Chelle, *Volumetrische Bestimmung der gesamtschwefligen Säure im Wein*. Im allgemeinen stimmen die nach RIPPER und HAAS erhaltenen Resultate bei demselben Wein nicht überein. Das Verf. der Vf. ist ebenso genau wie das nach HAAS, aber rascher in der Ausführung, und kann letzteres ersetzen oder wenigstens parallel mit ihm angewendet werden. Man gibt in einen Kolben von 250 ccm Inhalt, der auf dem Wasserbad erwärmt wird, 2 ccm sirupöse Phosphorsäure und einige Stückchen von calciniertem Bimsstein, setzt einen Kautschukstopfen auf, durch dessen eine Bohrung das Rohr eines Hahntrichters (mindestens 50 ccm Inhalt) geht, durch dessen andere ein Ableitungsrohr durch einen Kühler

zu einer zweifach tubulierten Flasche führt. Durch den zweiten Tubus der Flasche geht das Hahnrohr für die Vakuumvorrichtung. In die Flasche werden 20 ccm NaOH von 4% eingefüllt. Man evakuiert auf 20—30 mm Druck, schließt den Hahn, führt nach und nach durch den Hahntrichter 50 ccm Wein ein, verd. die letzten Tropfen mit destilliertem W., läßt sie vorsichtig unter Vermeidung von Luftmitreißen einlaufen und erhitzt so auf dem Wasserbad, bis die M. teigig wird. Die schweflige S. geht dann mit A., W. und anderen flüchtigen Körpern über und wird in der Flasche mit NaOH absorbiert, ohne aldehydschweflige Säure Verbb. bilden zu können. Man hebt dann durch den Trichterhahn das Vakuum auf, gibt zu der Fl. in der tubulierten Flasche 10 ccm verd. H_2SO_4 , etwas Stärkekleister u. titriert mit $\frac{1}{50}$ - oder $\frac{1}{60}$ -n. Jodlsg. bis zur konstanten Blaufärbung. — Die Vf. geben Beleganalysen von Kaliumbisulfit und Weißwein. (Bull. d. l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 690—93. Februar.)

BLOCH.

R. Olizy, *Über das Oinobarometer von Houdard. Richtigstellung* einer Gleichung in der früheren Abhandlung (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 183; C. 1908. II. 2041). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 583—84. Jan.)

MEISENHEIMER.

P. Guigues, *Einige Beobachtungen über den Nachweis des Urobilins im Harn*. Vf. hat an einigen Harnen, welche unter Einhaltung der GRIMBERTSchen Arbeitsweise nach dem kombinierten Verf. von DENIGÈS und DELLUC u. ROMAN die für die Ggw. von Urobilin charakteristische grüne Fluoreszenz gaben, das Verf. von FLORENCE (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 145; C. 1908. I. 1074) studiert und umgekehrt bei solchen Harnen, welche nach FLORENCE positiv reagierten, die erstere Methode vergleichsweise angestellt. Die Resultate zeigten nicht immer die notwendige Übereinstimmung. Da das Urobilin in konz. Ammoniumsulfatlösung unlöslich ist, so könnte man nach Ansicht des Vf. vielleicht so verfahren, daß man das Urobilin aus dem mit HCl angesäuerten Harn durch Ammoniumsulfat ausfällt, den Nd. nach 24 Stdn. abfiltriert, mit einer gesättigten Ammoniumsulfatlsg. wäscht, im Vakuum über H_2SO_4 u. CaO trocknet, mit sd. Essigester erschöpft und die Lsg. spektroskopisch untersucht. Der Hauptabsorptionsstreifen liegt zwischen Grün u. Blau von $\lambda = 502-482$ oder $501-483$. Setzt man der Essigesterlsg. Zinkacetat zu, so verschiebt sich der Streifen nach $\lambda = 517-497$. 1 l Harn lieferte in einem Falle 59 mg Urobilin. — Möglicherweise wäre das Verfahren von FLORENCE auch derart zu modifizieren, daß man den Harn vor dem Ausschütteln durch Essigester mit Ammoniumsulfat sättigt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 86—89. Febr. Beirut.)

DÜSTERBEHN.

H. Will, *Die Prüfung der Desinfektionsmittel*. Zu prüfen ist die keimtötende und die entwicklungshemmende Kraft der Desinfektionsmittel gegenüber bestimmten Organismen, Kulturhefen, wilden Hefen, Bakterien. Die Feststellung der keimtötenden Wrkg. ist die wichtigste. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 93—96. 27/2. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.)

MEISENHEIMER.

Otto Schmatolla, *Wertbestimmung von Kresolseifenlösungen*. Gegenüber SPALTEHOLZ (S. 1048) bemerkt Vf., daß die Verwendung von Essigsäure zur genauen Beurteilung des Wassergehaltes von Kresolseifen auf keinen Fall annehmbar ist. (Chem.-Ztg. 33. 284. 13/3. Berlin.)

RÜHLE.

Mario Miorandi, *Versuche mit dem elektrolytischen Verfahren von Gasparini zur Zerstörung der organischen Substanzen in gerichtlich-chemischen Untersuchungen*. Bei der Methode von GASPARIINI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. II. 94;

C. 1904. II. 852) sind als Nachteile die Anwendung von Platinelektroden u. von HNO_3 zu betrachten. Verss., die Platinelektroden durch Kohlenelektroden zu ersetzen, ergaben kein befriedigendes Resultat. Die Anwendung von H_2O_2 , auch in starker Konzentration, erreichte nicht den von GASPARIANI mit HNO_3 erzielten Prozentsatz der zerstörten organischen Substanz, zudem würde auch der durch Perhydrol entstehende große Schaum u. der hohe Preis von H_2O_2 seine Benutzung kaum praktisch erscheinen lassen. Dagegen gibt Ammoniumpersulfat befriedigende Resultate. Der Ersatz der HNO_3 durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ist vorzuziehen, einmal weil die Zerstörung im letzteren Falle rascher vor sich geht, und weil sich bei Anwendung von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ die Fl. während eines großen Teils der Operation in alkal. Rk. befindet. (Gaz. chim. ital. 39. I. 175—79. 20/2. 1909. [Juni 1908.] Padua. Chem.-pharmazeut. u. toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Th. Hahn, Vereinfachte Methoden zur Bestimmung des Naphthalin- und Wassergehaltes im Waschöl und Teer. Es wird ein speziell für Betriebsbeamte kleinerer Gasanstalten bestimmter, im Prinzip nichts Neues darbietender Destillationsapp. beschrieben. Derselbe wird von der Firma Gebr. MARX in Dresden-A., Freiburger Str. 19, angefertigt. (Journ. f. Gasbelouchtung 52. 208—9. 6/3.) HENLE.

Technische Chemie.

John T. Thompson, Der fünfte Bericht der Königlichen Kommission für Siewasserkläranlagen. Eine kritische Besprechung dieses Berichtes. Derselbe faßt die bisher mit der Klärung von Ab- und Siewässern auf Rieselfeldern oder durch künstliche Filter gemachten Erfahrungen zusammen, ohne viel neue Unterss. zu bringen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 72—76. 30/1. 1909. [14/12.* 1908.]) RÜHLE.

P. Hermann, Schmelzversuche mit Orthosilicaten. Vf. stellte zur Prüfung der in der neueren Zementliteratur mehrfach ausgesprochenen Ansicht, das Klinkermineral Felith, dessen rhombische Natur TÖRNEBOHM nachgewiesen hatte, habe die Zus. Ca_2SiO_4 , sei also Kalkolivin, eine Schmelzserie her, die von einer jener Formel entsprechenden Mischung ausging u. in jedem folgenden Glied 6,25% einer Mg_2SiO_4 entsprechenden Mischung mehr enthielt. Bei den ersten Schmelzen mit 0% Mg_2SiO_4 entstand tatsächlich ein krystallines Pulver mit dem Verhalten des Feliths, auch die folgenden beiden Schmelzen zerrieselten noch vollkommen, bei 18,75% trat unvollständiges Zerrieseln ein, wobei bemerkenswert ist, daß auch felithreiche Klinker die Erscheinung des Zerrieselns zeigen, dessen Ursache unbekannt ist. Bei 50% Mg_2SiO_4 bildet sich nur ein Körper, „der unschwer als Monticellit gedeutet werden kann“. Daß solcher und nicht ein Mischkrystall des Forsterits mit Calciumorthosilicat vorliegt, geht in kalkreicheren Schmelzen „aus dem getrennten Auftreten des letzteren Minerals neben Monticellit hervor“, dessen B. sich zwischen 31,25 u. 81,25 Mg_2SiO_4 verfolgen läßt. „Einschränkend hierzu muß jedoch bemerkt werden, daß Forsterit mit Monticellit Mischkrystalle zu bilden bestrebt ist, und dies bereits bei 56,25% Mg_2SiO_4 deutlich wahrnehmbar ist“. Bei mehr als 81,25% Mg_2SiO_4 nimmt die Krystallausscheidung den einheitlichen Charakter des Forsterits an. Forsterit schied sich stets vor dem Monticellit aus, ein Maximum der Krystallisationsgeschwindigkeit findet sich bei der Erstarrung des reinen Monticellits, ein zweites bei der Ausscheidung von Forsterit und Monticellit in gleichen Mengen als Mischkrystalle. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 58. 396—404; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 379. 16/2. Ref. MILCH.) ETZOLD.

Otto Johannsen, *Über Hochofendiamanten*. In Hochofensauen aufgefundene Krystalle, die in jeder Hinsicht den Hochofendiamanten von LÉON FRANCK (Stahl u. Eisen 16. 585) gleichen, erwiesen sich bei der chemischen Unters. als reine Tonerde. Die Auffindung von schweren, in SS. unl., farblosen Krystallen in Hochofenschmelzen genügt also nicht, um das Auftreten von *Diamanten* zu beweisen. (Stahl u. Eisen 29. 348—49. 10/3. Brebach a. d. Saar.) HENLE.

B. T. S., *Das Kupolofenfutter*. Für die Schmelzzone des Kupolofens wird bei heißem Ofengang die Temp. 1600° rechnerisch ermittelt. Aus der Zus. der „Endschlacke“, die ja einen Teil des Ofenfutters enthält, kann man nicht auf die erforderliche Beschaffenheit des zu verwendenden feuerfesten Materials schließen; nur die Zus. der sich aus Koksasche, Roheisenabbrand, Kalkstein und den sandigen Verunreinigungen des Roheisens bildenden „Anfangsschlacke“ gibt einen sicheren Fingerzeig für die beste Zus. eines gegen die fl. Schlacke möglichst indifferenten Futters. Im Original sind eine Reihe von Analysen der obengenannten Materialien u. von *Schlacken* zusammengestellt. (Stahl u. Eisen 29. 280—83. 24/2.) HÖHN.

A. Herzfeld, *Die Prüfung des Pfeiffer-Bergreenschen Verfahrens der Zurücknahme von Abwässern auf die Diffusionsbatterie in der Zuckerfabrik Rethen durch das Institut für Zuckerindustrie*. Die Kontrolle beschränkte sich im wesentlichen darauf, festzustellen, daß während der Versuchszeit alles Diffusions- und Ablaufwasser auf die Batterie zurückgenommen wurde, ohne daß darunter der Betrieb litt, oder in der Zus. der Säfte und Endprodd. irgend welche Anomalien auftraten. Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 191—220. März) MEISENH.

E. Parow und O. Matzdorff, *Versuche über Stärkeausbeute bei verschiedenen Kartoffelarten der Ernte 1908*. Von den untersuchten *Kartoffelsorten* erwies sich als die stärkereichste die Sorte „Johanna“. Auch der Qualität nach war deren Stärke die beste. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 32. 72—73. 25/2. Lab. d. Vereins der Stärkeinteressenten Deutschlands.) MEISENHEIMER.

E. Berl, *Über die Vorbehandlung von Cellulose für technische Zwecke*. Für eine Reihe von Prozessen, bei denen Cellulose in Lsg. gebracht oder verestert wird, ist anscheinend eine Vorbehandlung der Cellulose unerläßliche Bedingung. Vf. weist nach, daß diesen verschiedenen Vorbehandlungen eine gemeinsame Eigenschaftsänderung zugrunde liegt, nämlich die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit der Cellulose durch Verminderung ihrer Molekulargröße und die hierdurch veränderten günstigen Eigenschaften, welche Lsgg. der partiell abgebauten Cellulose, z. B. in Kupferoxydammoniak, resp. der aus ihr dargestellten Ester (Acetate und Nitrate) für ihre technische Verwendung erhalten. Zur Feststellung der relativen Unterschiede in den Molekulargrößen wird die Viscosität von 1- und 2%ig. Acetonlsgg. der Cellulosenitrate, die bei 15° durch 24-stdg. Nitrieren mit Mischsäuren bestimmter Zus. (44% H_2SO_4 , 44% HNO_3 , 12% H_2O) erhalten wurden, gemessen. Der Zusammenhang zwischen Viscosität der Nitratlsg. u. Molekulargröße dürfte durch eine annähernd logarithmische Kurve veranschaulicht werden.

Mercerisierte Cellulose löst sich in Kupferoxydammoniak rascher u. in größerer Menge (bis über 8%) als gewöhnliche. Die Ausflußzeiten der entsprechenden Nitrat-Acetonlsgg. sind: 1%ige Lsg. des Nitrats aus mercerisierter Baumwolle 14 Sek., 2%ige Lsg. 122 Sek. (Viscosimeter I); 1%ige Lsg. des Nitrats aus nicht mercerisierter Baumwolle 1378 Sek., 2%ige Lsg. 22080 Sek. Aus der Verschiedenheit der Ausflußzeiten ist die Verringerung der Molekulargröße durch Mercerisierung ersichtlich. — Für die Vorbehandlung der Cellulose zwecks Aufslg. in Kupferoxyd-

ammoniak wird ferner Behandlung mit Bleichmitteln empfohlen (DRP. 111313); hierbei erfolgt B. von *Oxycellulosen* (BERL, KLAYE, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2. 381; C. 1908. I. 1381), die ebenfalls mit einer wesentlichen Verringerung der Molekulargröße verbunden ist. — Letzteres ist auch der Fall bei B. von *Hydrocellulose* durch Vorbehandlung der Cellulose nach GIRARD mit verd. SS. zwecks Darst. von Acetaten. — Mit der Erhöhung der Löslichkeit von Cellulosenitrat in Ä.-A. bei andauerndem Erhitzen geht ohne Änderung der prozentuellen Zus. eine wesentliche Verminderung der Viscosität der Acetonlsgg. parallel, die, wie oben, durch Verkleinerung des Mol. bedingt sein muß.

Diese *Depolymerisierung des Cellulosemoleküls* ist auch durch längeres *Erhitzen der nicht veresterten Cellulose* durchführbar. Vf. erhitzte z. B. Cellulose (Verbandwatte) 60 Stdn. auf 100° in O, H, CO₂; die entsprechenden Ausflußzeiten der Nitrat-Acetonlsgg. waren 463, 1063, 1110 Sek., gegen 2330 Sek. des Nitrats aus nicht erhitzter Cellulose; vgl. DRP. 199 885; C. 1908. II. 466. Sauerstoff bewirkte dabei auch Oxycellulosebildung. Beim Erhitzen der *Baumwolle* in inerten Gasen gelingt es, durch Variieren der Temp. und Dauer des Erhitzens die Depolymerisierung des Cellulosemoleküls auf jeden gewünschten Grad zu bringen, so daß diese Art der Vorbehandlung z. B. beim Kupferoxydammoniakprozeß mit Vorteil die *Mercerisation* oder *Bleichung* ersetzen kann, und sich auch für die Herst. von Cellulosenitrat, die je nach der Verwendung verschiedene Bedingungen erfüllen müssen, eignet. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 81—83. 1/3. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

E. Bindschedler, *Über die Verwertung der zur Denitrirung von Pyroxylin verwendeten Sulfhydratlauge*. Der Vf. beschreibt eine Methode, welche gestattet, die bei der Nitrierung der Cellulose von letzterer aufgenommene HNO₃ in Form von *Nitriten* wiederzugewinnen (vgl. auch COULIER, Belg. Patent Nr. 210951 vom 28/9. 1908). Es werden dazu Sulfhydrate der Alkalien, alkal. Erden oder des Ammoniums angewandt. Die Reduktion der *Nitrocellulose* geht dabei zum Teil bis zu NH₃. Die entstehenden Sulfide, bezw. noch vorhandenes Sulfhydrat werden durch Einleiten von CO₂ in wieder verwertbaren H₂S und Carbonat, z. B. mit Ca(SH)₂ in CaCO₃ verwandelt, das sich mit S gemischt ausscheidet. Aus der S-haltigen Lauge kann man NaNO₂ auskristallisieren lassen. (Chem.-Ztg. 33. 174. 16/2. 1909. [12/6. 1908.] Ungar. Chardonnet-Seidenf. Sárvár.) BLOCH.

Adolf und Eugen Cluß, *Praktische Erfahrungen bei der Verarbeitung mehr oder minder stickstoffreicher Gersten*. Als Hauptresultat der ausgedehnten Verss. ergibt sich, daß *eiweißarme Gersten* durchaus nicht immer die nach ihrem *Proteingehalt* auf sie in qualitativer und quantitativer Hinsicht gesetzten Erwartungen erfüllen, und umgekehrt, daß selbst sehr *eiweißreiche Gersten* vorteilhafte Betriebsergebnisse liefern können. (Wchschr. f. Brauerei 26. 81—86. 13/2. 97—104. 20/2. 117—20. 27/2. Wien und Heilbronn.) MEISENHEIMER.

Fritz Emslander, *Digerieren des Malzes*. Durch kaltes *Vormaischen* wird nicht nur die Ausbeute erhöht, sondern auch der Vergärungsgrad im Bottich gesteigert. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 77—78. 12/2.) MEISENHEIMER.

Ed. Moufang, *Studien über das Vormaischen*. (Vgl. S. 697.) Die *Ausbeuteerhöhung durch Vormaischen* wird von neuem bestätigt. Das Warmweichverf. scheint in manchen Fällen dem kalten Vormaischen überlegen zu sein. (Wchschr. f. Brauerei 26. 77—81. 13/2. Lutterbach i. E. Brauerei von TH. BOCH & CIE.) MEISENHEIMER.

W. Windisch (in Gemeinschaft mit Hinrichs, Stadel und Greiner), *Über die Mehrausbeute bei Eiweißrast- und Vormaischverfahren und die Mehrausbeute bedingenden Faktoren.* (Vgl. S. 697 u. 800.) Die wichtigsten Faktoren, welche die Mehrausbeute durch Vormaischen beeinflussen, sind die Malzbeschaffenheit und der Feinheitsgrad des Schrottes, die Zeitdauer und Temp. des Vormaischens. Der Erfolg beruht auf der durch das Vormaischen, bezw. die Eiweißrast bewirkten Erhöhung der Enzymtätigkeit. (Wchschr. f. Brauerei 26. 93—96. 20/2. 109—17. 27/2.)

MEISENHEIMER.

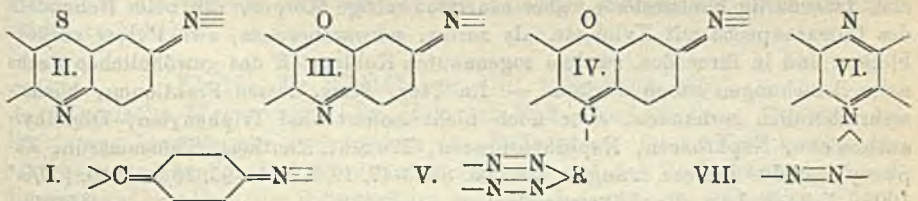
Carlo Mensio, *Die Anwendung von Calciumphosphat, Gips und Schwefligsäureanhydrid bei der Weinbereitung.* Auf Grund seiner Verss. über den Einfluß von Calciumphosphat, Gips und Kaliumbisulfit auf die Zus. des Weines, bezw. des Mostes konnte Vf. feststellen, daß in allen 3 Fällen der Aschengehalt erhöht wird. Die Alkalität der Weinasche war bei den gegipsten und mit Bisulfit behandelten Weinen verringert, bei den mit Calciumphosphat behandelten Weinen stark vermindert. Vf. glaubt, das Behandeln mit Bisulfit den beiden anderen Verff. vorziehen zu dürfen, da der Geschmack des Weines am wenigsten darunter leidet. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 89—96. Asti. K. Önolog. Vers.-Stat.)

BRÄHM.

Franz Otto Koch, *Der Talerkürbis (Telfairia pedata) als Öl liefernde Pflanze.* Während das Telfairiaöl als Speiseöl nicht geeignet erscheint, dürfte es für die Seifenfabrikation und besonders auch für die Kerzenfabrikation von Wichtigkeit werden können. Die Ölkuchen aus den Telfairiasamen bilden infolge ihres hohen Stickstoffgehalts ein ausgezeichnetes Viehfutter; auch könnten die Samen, die einen angenehm nuß- oder mandelartigen Geschmack besitzen, als Ersatz für Nüsse oder Mandeln eingeführt werden. (Seifensieder-Ztg. 36. 257—58. 3/3.)

BUSCH.

Kurt Gebhard, *Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen.* (Vgl. GEBHARD, Über die Einw. des Lichts auf Farben; Verlag f. Textilindustrie, Berlin 1908.) Die sensibilisierenden Eigenschaften einer Verb. stehen in engem Zusammenhang mit bestimmten Substituentengruppen, deren Ggw. im Farbstoffmolekül selbst die Lichtempfindlichkeit des Farbstoffs veranlaßt. — Die charakteristischen Komplexe der Farbstoffe ordnen sich nach abnehmender Lichtempfindlichkeit in was. Lag. in der Reihenfolge:



Die Lichtempfindlichkeit wird augenscheinlich am meisten durch chinoide Struktur bedingt; Anwesenheit einfacher Bindungen ist günstig für die Lichtechtheit. — Daß der Chromophor keineswegs allein für die Lichtbeständigkeit maßgebend ist, zeigt z. B. der Unterschied zwischen dem sehr empfindlichen Nachtblau und Rotviolett 5R einerseits und dem lichtbeständigeren Fuchsin in Magenta und Viktoriagrün andererseits. Der Einfluß der Substituenten läßt sich dahin zusammenfassen, daß: 1. Farbstoffe, die für beschleunigend wirkende Zusätze charakteristische Komplexe enthalten, besonders lichtempfindlich sind; 2. Farbstoffe die für verzögernd wirkende Zusätze charakteristische Gruppen enthalten, besonders lichteht sind; 3. Farbstoffe, die beschleunigende Komplexe enthalten, durch Einführung verzögernder Gruppen lichtechter gemacht werden können und umgekehrt.

Beschleunigend wirken vor allem die Hydroxylgruppe, ferner substituierte Amino-
gruppen (im Gegensatz zu NH_2), besonders wenn nur ein H-Atom ersetzt ist. Ver-
zögernd wirkt in erster Linie das H-Ion, ferner NH_3 , sowie SO_4 , Br- u. Cl-Ionen.
(Ztschr. f. angew. Ch. 22. 433—35. 5/3. [2/2.] Siegburg.) HÖHN.

Max Weger, *Über seltenere und Reinpräparate aus Steinkohlenteer*. Zusammen-
fassender Vortrag. Nähere Angaben über Reinigung, event. Synthese, physikalische
Konstanten und chemische Eigenschaften werden von folgenden Verbb. gebracht:
Benzol, Toluol, Xylole, Äthylbenzol, Trimethylbenzole, Naphthalin, Methylnaphthaline,
Phenanthren, Anthracen, Xylolstyrol, Chrysen, Cyclopentadien, Dicyclopentadien,
Inden, Truxen, Hydrinden, Fluoren, Fluoranthren, Acenaphthen; Cumaron, Diphen-
oxyd und o-Diphenol, Xanthen; Thiophen; Carbazol; Phenol, Kresole; Pyridin,
Chinolin, Isochinolin, Acridin.

Aus den Angaben des Vfs. über eigene, noch unveröffentlichte Arbeiten ist
folgendes hervorzuheben: Die Menge des im *Teerbenzol* vom Kp. 80—81° vorhandenen
Schwefelkohlenstoffs beträgt durchschnittlich 0,1—0,2%. Dieser für die meisten Ver-
wendungen belanglose CS_2 -Gehalt kann bei gewissen mit Hilfe von Bzl. ausgeführten
analytischen Bestst. Täuschungen veranlassen; z. B. können bei der *Best. der Ver-
seifungszahl* von Wachsen etc. 25 ccm Bzl. mit 0,2% CS_2 einen Verbrauch bis
 $\frac{1}{2}$ ccm n. KOH hervorrufen, was ein Plus in der Verseifungszahl bis zu 40 vor-
täuschen würde. — *Cyclopentadien* kondensiert sich beim Durchleiten durch schwach
glühende Röhren unter Wasserstoffaustritt zu *Naphthalin*; als Nebenprodd. konnten
etwas Benzol u. Anthracen nachgewiesen werden. Dicyclopentadien gibt dasselbe
Resultat. Außer Dicyclopentadien existieren noch verschiedene höhere Polymeri-
sationsprodd. des Cyclopentadiens von sehr abweichenden Eigenschaften. — Das
aus Cumaron mit konz. H_2SO_4 entstehende Paracumaron wird bei der destruktiven
Dest. zum Teil unter Regenerierung von Cumaron depolymerisiert, ein anderer Teil
wird unter einer dem Übergang von Polyinden in Truxen und Hydrinden ent-
sprechenden Wasserstoffwanderung einerseits in kohlenstoffreichere, andererseits in
wasserstoffreichere Verbb. umgewandelt, ein dritter Teil erleidet tiefere, unter Auf-
spaltung des Fünfrings vor sich gehende Zers., wobei neben Äthylbenzol auch saure
Verbb. (Phenol, o-Äthylphenol) entstehen. Die hochsiedenden Zersetzungsprodd.
enthalten sehr wahrscheinlich Dicumaron u. Diinden. In den Rückständen finden
sich truxenartig konstituierte, aber sauerstoffhaltige Körper, die beim Behandeln
des Cumaronpechs mit Xylol etc. als zartes, schwarzbraunes, swl. Pulver zurück-
bleiben und in ihrer Zus. zu dem sogenannten Kohlenstoff des gewöhnlichen Pechs
nahe Beziehungen haben dürften. — Im Teer, bezw. dessen Fraktionen, höchst-
wahrscheinlich vorhanden, aber noch nicht isoliert sind Triphenylen, Dimethyl-
anthracene, Naphthacen, Naphthanthracen, Truxen, Xanthen, Thiocumaron, Di-
phenylensulfid. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 338—47. 19/2. 391—95. 26/2. 1909. [30/9.*
1908.] Erkner. Lab. der Rütgerswerke.) HÖHN.

H. Strache, *Gaserzeugung*. Vortrag über die Vergangenheit und Zukunft
dieser Industrie mit besonderer Berücksichtigung des Mischgasverf. des Vortragenden
und der technischen Verwertbarkeit der Methode zur Reduktion von Kohlenoxyd
zu Methan nach SABATIER und SENDERENS. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 72—74.
15/3. [27/2.*] Wien.) BLOCH.

Rud. Terhaerst und Trautwein, *Zur Mischgaserzeugung in der Steinkohlen-
gasretorte*. Eine überlegene Wirtschaftlichkeit des nassen Vertikalofenbetriebes
gegenüber dem trockenen Mischgasbetriebe kann bis jetzt nicht als erwiesen er-
achtet werden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 205—8. 6/3. Nürnberg.) HENLE.

Kühl, *Die Zersetzung organischer Stoffe durch Bakterien*. Die in der Gerberei viel verwendeten *Haferstroh-* und *Kleienbeizen* weisen eine sehr verschiedene Bakterienflora auf, je nachdem, mit wieviel W. die Beize angesetzt ist. Die anfänglich sehr starke Säurebildung geht später wieder zurück; schließlich tritt Fäulnis ein. (Pharm. Zentralhalle 50. 197—200. 11/3.)

MEISENHELMER.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 208028 vom 29/12. 1905. [17/3. 1909].

Hugo Petersen, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Verhinderung der Denitrierwirkung im Gay-Lussacschen Absorptionsapparat*. Das Verf. zur Verhinderung der Denitrierwrkg. im GAY-LUSSACschen Absorptionsapp. und zur Erhöhung der Kammerleistung bei der Darst. von Schwefelsäure nach dem Kammerverf. besteht darin, daß die Kammerendgase vor ihrem Eintritt in den Absorptionsapp. durch einen *Raum* (Turm mit beliebiger Füllung, *Plattenturm*) hindurchgehen, der mit einer k., stark *nitroschaltigen S.* von ungefähr 55° Bé. berieselt wird. In der verd. nitrosen S. dieses Raumes wird wegen deren größeren Absorptionsfähigkeit für schweflige S. gegenüber der konz., 60—62° Bé. aufweisenden S. des Absorptionsapp. sämtliche *schweflige S.* zurückgehalten, nach der bekannten Rk. aber sofort zu Schwefelsäure oxydiert. Außerdem wird auch noch ein vollständiges Zurückhalten des Wasserdampfes bewirkt und verhindert, daß die Gase mit zu hoher Temp. in den Absorptionsapp. gelangen können, so daß alle Voraussetzungen für die Denitrierung im Absorptionsraum durch vorliegende Einrichtung ausgeschlossen werden. Es ergibt sich dabei der weitere Vorteil, daß eine Umwandlung der Stickstoffoxyde in *Untersalpetersäure* und andere nicht mehr nutzbare, bezw. gar nicht oder nur schwierig absorbierbare Stickstoffoxyde durch Ggw. von schwefliger S. bei dem hier vorliegenden Verdünnungsgrad der Nitrose nicht mehr auftreten kann. Da die schweflige S. stets die äquivalente Menge von Stickstoffoxyden aus der schwachen Nitrose frei macht, während ein bestimmter beschränkter Teil der Stickstoffoxyde absorbiert werden kann, so ist bei dem neuen Verf. stets genügend salpetrige S. vorhanden, um die aus dem Gay-Lussac erhaltene Nitrose auf ihrer richtigen Stärke zu halten.

Kl. 12i. Nr. 208143 vom 6/10. 1907. [16/3. 1909].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung konzentrierter Salpetersäure aus Kalksalpeter*. Dieses Verf. benutzt den jetzt leicht zugänglichen *Kalksalpeter* und beruht auf der Beobachtung, daß man die erstmalige Dest. der Salpetersäure umgehen kann, da der *schwefelsaure Kalk*, der bei der Zers. von Kalksalpeter mit Schwefelsäure sich bildet, in der entstehenden konz. Salpetersäure unl. ist, so daß man durch Filtrieren, Abpressen oder Abschleudern eine von Kalksalzen freie Salpetersäure erhält. Ferner wurde gefunden, daß man den Kalksalpeter schon durch wenig konz. Salpetersäure lösen kann, und daß in dieser Lsg. von Kalksalpeter die Umsetzung mit Schwefelsäure sich erheblich leichter vollzieht. Eine solche Lsg. setzt sich bereits in der Kälte mit der theoretischen Menge Schwefelsäure um. Erwärmt man das Gemisch, so geht die Umsetzung entsprechend rascher. Auch die so mit Lsgg. von Kalksalpeter in konz. Salpetersäure dargestellte Salpetersäure ist durch bloßes Abpressen frei von Kalksalzen zu gewinnen. Verwendet man kristallisierten oder entwässerten Kalksalpeter und konz. Schwefelsäure, so wird auch hoch konz. Salpetersäure ge-

wonnen. Durch Dest. kann diese dann leicht auch von etwa darin enthaltenem Magnesiumsulfat befreit werden.

Kl. 12k. Nr. 207886 vom 22/8. 1907. [10/3. 1909].

J. Tcherniac, London, *Verfahren zur Herstellung von reinem Cyannatrium aus rohen Lösungen*. Zur Beseitigung der hauptsächlich aus Natriumcarbonat, -sulfat, -chlorid und freiem Natron bestehenden Verunreinigungen der durch Absorption blausäurehaltiger Gase durch Natronlauge erhaltenen rohen Cyannatriumlsgg. werden diese nach vorliegendem Verf. mit Blausäure und alkal. Erden, bezw. mit Cyaniden der alkal. Erden behandelt, worauf sie nach Abtrennung des ausgeschiedenen Erdcarbonats im Vakuum zur Krystallisation eingedampft werden, wobei sich noch vorhandenes Erdcarbonat, Tonerde, Kieselsäure und eventuell Chlornatrium ausscheidet. Beim Abkühlen der hiervon getrennten Lauge scheidet sich das krystallwasserhaltige Salz ab, welches im Vakuum oder in einem Gasstrom neben festem kaustischen Natron getrocknet wird, worauf die erhaltenen wasserfreien Blättchen zu plastischen Massen zusammengepreßt werden. Die bei dem Trockenprozeß abfallende, höchst konz. Natronlauge kann in dem Absorptionsverf. Verwendung finden. Das Krystallwasser des Cyanids hat die für die Lag. des Natrons erforderliche Menge reinen W. geliefert.

Kl. 12k. Nr. 208254 vom 31/3. 1908. [23/3. 1909].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin, *Einrichtung zum Abtreiben des Ammoniaks aus Ammoniakwasser*. Diese Einrichtung besteht aus einem Schornstein für Gaserzeugungsöfen, dessen Wandung zwecks Nutzbarmachung der den Schornstein durchziehenden Rauchgase teilweise als von den Rauchgasen beheizter *Abtreibeapp. für Ammoniakwasser* ausgebildet ist; die Einrichtung ist besonders für Gaserzeugungsöfen verwendbar, die nur einen Schornstein besitzen. Durch den in den Schornstein eingebauten Ammoniakwasserabtreibeapp. wird auch kleineren Gasanstalten die Möglichkeit gegeben, das Ammoniakwasser in eigenem Betriebe ohne kostspielige Betriebsrichtungen zu verarbeiten.

Kl. 12i. Nr. 207701 vom 23/5. 1908. [4/3. 1909].

Claus Nissen Riiber, Kristiania, *Verfahren zur Gewinnung von Alkalicarbonaten aus Alkalichloriden*. Dieses kombinierte Verf. zur Gewinnung von Soda aus Kochsalz besteht darin, daß man das Alkalichlorid der *Elektrolyse* unterwirft, das entwickelte Chlor vorteilhaft unter Verwendung des entwickelten Wasserstoffs in Salzsäure überführt, mit Hilfe der Salzsäure mineralische *Phosphate*, wie die hierin unter Zurücklassung der Gangart l. *Apatite* o. dgl. in Lsg. bringt, die so erhaltene Lsg. zwecks Ausfällung eines künstlichen Düngemittels (*Calciumdiphosphats*) mit kohlenurem Kalk versetzt und die hierbei entstehende Kohlensäure in die durch die Elektrolyse erhaltene Alkalilauge zwecks Gewinnung von Alkalicarbonat leitet.

Kl. 12i. Nr. 207845 vom 20/3. 1907. [10/3. 1909].

Walter Ernest Wadman, Bayonne (New-Jersey, V. St. A.), *Verfahren zur Behandlung lithiumhaltiger Erze, insbesondere lithiumhaltiger Silicate*. Dieses Verf. zur Behandlung lithiumhaltiger Erze, insbesondere lithiumhaltiger Silicate, wie *Lepidolith, Spodumen, Petalit* etc., besteht darin, daß man die Erze mit neutralen *Alkalisulfaten* erhitzt, das Gemisch hierauf in gemahlenem Zustand mit h. W. auslaugt und aus der wes. Lsg. des *Lithiumsulfats* das Lithium in bekannter Weise z. B. als *Lithiumcarbonat* abscheidet. Dabei kann der nach dem Auslaugen des Lithiumsulfats erhaltene unl. Rückstand, bestehend aus der Tonerde u. Kieselsäure

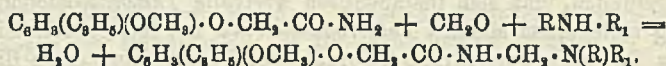
des Erzes, dem ursprünglich anwesenden Kali und der Menge des zusetzten Kalis, welches nötig war, um das Lithium zu verdrängen, mit Schwefelsäure zur Gewinnung von *Kalialaun* behandelt werden.

Kl. 121. Nr. 207887 vom 26/3. 1907. [13/3. 1909].

Maschinenfabrik Buckau, Akt.-Ges. zu Magdeburg, Magdeburg-Buckau, Deckgefäß für Chlorkalium und andere Salze. Dieses Deckgefäß für Chlorkalium und andere Salze, besteht in bekannter Weise aus einem feststehenden Gefäß mit einem Siebeinsatz, der aber um seitlich am oberen Rande des Außengefäßes angeordnete Zapfen herauschwingbar ist, um das innere Gefäß leicht entleeren zu können.

Kl. 120. Nr. 208255 vom 8/8. 1907. [29/3. 1909].

Alfred Einhorn, München, Verfahren zur Herstellung N-substituierter Aminomethylverbindungen des Eugenol- und Isoeugenolacetamids. Es wurde gefunden, daß die Acetamide des Eugenols und Isoeugenols sich mit *Formaldehyd* u. sekundären, aliphatischen Basen im Sinne der folgenden Gleichung zu neuen Basen, den N-substituierten Aminomethylverb. des *Eugenol-* und *Isoeugenolacetamids* umsetzen:



Dabei ist es gleichgültig, ob man die drei Komponenten direkt aufeinander einwirken läßt, oder ob man den Formaldehyd zuvor an die Acetamide oder an die sekundären Basen bindet und also entweder dann die N-Mono- oder -Dimethylolverb. der Acetamide mit den sekundären Basen oder aber die Methylolverb. oder die Methylendiverbb. der sekundären Basen $\text{RR}_1\text{NCH}_2\text{OH}$, bezw. $(\text{RR}_1\text{N})_2\text{CH}_2$, mit den Acetamiden zur Rk. bringt. Die N-substituierten Aminomethylverb. des Eugenol- und Isoeugenolacetamids besitzen die Fähigkeit, lokale Anästhesie zu erzeugen und sollen als Medikamente Verwendung finden. Von den Ausgangsmaterialien ist das *Eugenolacetamid* aus der Patentschrift 65 393 bekannt. Das *Isoeugenolacetamid* wird durch Einw. von Ammoniak auf *Isoeugenolessigsäureäthylester* oder durch Kochen molekularer Mengen *Isoeugenol*, *Chloracetamid* und Ätzkali in alkoh. Lsg. hergestellt; es krystallisiert aus A. in Nadelchen, F. 154°. — *N-Dimethyleugenolacetamid*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2)(\text{OCH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, aus Eugenolacetamid und wss. Formaldehyd in Ggw. von Kaliumcarbonat, bildet Krystalle, F. 57°; es verliert leicht, z. B. beim Umkrystallisieren aus Bzl., Formaldehyd und gibt *N-Monomethylol-eugenolacetamid*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, Nadeln, F. 90–91°. — *N-Dimethyloliso-eugenolacetamid* krystallisiert aus Bzl. in Nadeln, F. 108–109°; es spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab. — *Eugenolacetpiperidylmethylamid* [aus N-Monomethylol-eugenolacetamid und *Piperidin*, oder aus Eugenolacetamid, Formaldehyd und *Piperidin*, oder aus Eugenolacetamid u. *Piperidomethanol*, $\text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, oder mit *Methylenpiperidin*, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CH}_2$], Krystalle, F. 48–52°; das Chlorhydrat krystallisiert aus Aceton in weißen Nadeln, F. 142–144°; ll. in W. — *Isoeugenolacetdiäthylaminomethylamid*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (aus Dimethyloliso-eugenolacetamid u. alkoh. Diäthylamin), Nadeln (aus Aceton), F. 75–76°; Pikrat: gelbe Nadeln (aus Aceton), F. 134°. — *Isoeugenolacetpiperidylmethylamid*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_6\text{H}_{10}$ (aus Dimethyloliso-eugenolacetamid und *Piperidin*), bildet Krystalle vom F. 58–61°; das Chlorhydrat krystallisiert in weißen Blättchen, F. 164–166°; wl. in A. und Aceton; ll. in W.

Kl. 12. Nr. 208487 vom 25/8. 1907. [31/3. 1909].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Bornyloxalat aus Pinen und wasserfreier Oxalsäure*. Das Verf. zur Herst. von Bornyloxalat aus Pinen und wasserfreier Oxalsäure ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. bei Ggw. von wasserfreien anorganischen Chloriden (z. B. Aluminiumchlorid, Antimonpentachlorid, Phosphorpentachlorid), gegebenenfalls unter Zusatz eines Verdünnungsmittels, ausführt.

Kl. 12. Nr. 208635 vom 16/11. 1907. [29/3. 1909].

Moritz Kohn, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Mesityloxyd*. Das Verf. zur Herst. von Mesityloxyd aus Aceton durch Kondensation mittels Alkalien zu Diacetonalkohol und Überführung des letzteren in Mesityloxyd ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf Diacetonalkohol verhältnismäßig geringe Mengen wasserabsplattender Mittel, wie z. B. konz. Schwefelsäure, Phosphoroxoxyd oder Chlorzink, bei erhöhter Temp. einwirken läßt.

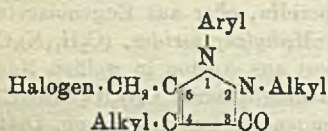
Kl. 12p. Nr. 208188 vom 31/5. 1907. [16/3. 1909].

Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Doppelsalzen aus Theobrominnatrium*. Es wurde gefunden, daß sich therapeutisch wertvolle Theobromindoppelsalze durch Vereinigung molekularer Mengen Theobrominnatrium mit Halogenalkalien darstellen lassen, so z. B. Theobrominnatrium-Chlornatrium, Theobrominnatrium-Bromnatrium, Theobrominnatrium-Jodnatrium. Diese Verbb. besitzen alle den Vorzug leichter Löslichkeit in W. Das Chlornatriumdoppelsalz zeichnet sich zudem durch einen sehr hohen Theobromingehalt aus. Die Theobromin-Halogenalkalidoppelsalze bilden weiße, alkalisch reagierende, bitter schmeckende Pulver, sie sind ll. in W. u. verd. Alkalien, werden aber durch SS. unter Abscheidung von Theobromin zersetzt. Die Salze sind unl. in Ä., PAe. u. Bzl., swl. in h. A., ll. in verd. A. u. in Glycerin.

Kl. 12p. Nr. 208593 vom 5/2. 1908. [2/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 206637 vom 3/10. 1907; vgl. C. 1909. I. 806.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 1-Aryl-2,4-dialkyl-5-halogenmethyl-3-pyrazolonen*. Die weitere Ausbildung des durch Pat. 206 637 geschützten Verf. besteht darin, daß man zwecks Darst. von 1-Aryl-2,4-dialkyl-5-halogenmethyl-3-pyrazolonen hier an Stelle der 1-Aryl-2,4-dialkyl-3-methyl-5-pyrazolone die isomeren 1-Aryl-2,4-dialkyl-5-methyl-3-pyrazolone mit Halogenen behandelt u. aus den entstehenden Additionsprodd. Halogenwasserstoff abspaltet. Als halogenwasserstoffabspaltende Mittel können verschiedene alkalisch reagierende Verbb., wie (verd.) Natronlauge, Soda, Ammoniak, Pyridin, dienen, ebenso auch Natriumacetat, Calciumcarbonat und Wasser allein. Ferner gelingt die Halogenwasserstoffabspaltung, wenn auch weniger gut dadurch, daß man das Halogenadditionsprod. im Vakuum erhitzt. Die so erhältlichen 1-Aryl-2,4-dialkyl-5-halogenmethyl-3-pyrazolone, denen die nebenstehende Konstitution zukommt und die das Halogen reaktionsfähig gebunden enthalten, sind als Ausgangsprodd. zur Gewinnung von therapeutisch wertvollen Verbb. verwendbar. Man erhält aus 1-Phenyl-2,4,5-trimethyl-3-pyrazolon durch Einw. von Brom zunächst ein Dibromid, das durch Abspaltung von Bromwasserstoff in 1-Phenyl-2,4-dimethyl-5-brommethyl-3-pyrazolon übergeführt wird. Dieses schm. bei 129—130°; es ist ll. in A., Bzl., Chlf.; wl. in Lg. Beim Kochen mit W. löst es sich auf unter B. von Bromwasserstoff und von



Man erhält aus 1-Phenyl-2,4,5-trimethyl-3-pyrazolon durch Einw. von Brom zunächst ein Dibromid, das durch Abspaltung von Bromwasserstoff in 1-Phenyl-2,4-dimethyl-5-brommethyl-3-pyrazolon übergeführt wird. Dieses schm. bei 129—130°; es ist ll. in A., Bzl., Chlf.; wl. in Lg. Beim Kochen mit W. löst es sich auf unter B. von Bromwasserstoff und von

1-Phenyl-2,4-dimethyl-5-oxymethyl-3-pyrazolon; farblose Krystalle aus Essigester, F. 137—139°. Durch Einw. von Diäthylamin auf *1-Phenyl-2,4-dimethyl-5-brommethyl-3-pyrazolon* entsteht das *1-Phenyl-2,4-dimethyl-5-diäthylaminomethyl-3-pyrazolon*. Blättchen aus Bzl.-Lsg., F. 123°; wl. in W. mit alkal. Rk.

Kl. 12 p. Nr. 208639 vom 25/4. 1908. [2/4. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von 1-Alkyl-2-alkyloxyppyrimidinderivaten. Die in der Patentschrift 155 732 (C. 1904. II. 1631) beschriebenen 2-Alkyloxyppyrimidinderivate lassen sich leicht durch Behandlung mit alkylierenden Mitteln in 1-Stellung alkylieren:



Die 1-Alkyl-2-alkyloxyppyrimidinderivate sollen zur Darst. der bisher durch Synthese nicht zugänglichen 1-Alkylxanthine benutzt werden. *1-Methyl-2-methoxy-4-imino-6-oxypyrimidin* (aus *2-Methoxy-4-imino-6-oxypyrimidin*), F. 216°; wl. in W., A., Bzl. und Ä.; in Alkalien wl.

Kl. 12 q. Nr. 207544 vom 11/4. 1908. [2/3. 1909].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Darstellung von Wismutsubstitutionsprodukten des Brenzcatechins. Das bekannte *Jodoformersatzmittel*, Xeroform (Tribromphenolwismut), besitzt immerhin noch unangenehmen Geschmack und Geruch; ein hiervon freies Ersatzmittel des Jodoforms wird gemäß vorliegendem Verf. erhalten, wenn man die *Di-, Tri- oder Tetrabromsubstitutionsprodukte der Dioxybenzole* in Wismutsalze umwandelt. Von den drei Dioxybenzolen hat sich besonders das *Brenzcatechin* zur Darst. des verbesserten Xeroforms (*Xeroformersatz*) bewährt.

Die Umwandlung der Bromderivate des Brenzcatechins in Wismutsalze gelingt nach den allgemein bekannten Salzbildungsmethoden, also sowohl durch Behandeln von Wismutoxyd mit bromsubstituiertem Brenzcatechin, als auch durch doppelte Umsetzung eines Wismutsalzes, wie Wismutnitrat, mit der Lösung eines Tetrabrombrenzcatechinsalzes, z. B. -alkalisalzes. — *Tetrabrombrenzcatechinwismut*, aus *Tetrabrombrenzcatechin*, geruch- und geschmackloses, gelbes bis bräunlichgelbes Pulver, durch Einw. warmer Alkalilauge wird es unter Ausscheidung von Wismuthydroxyd zers. Aus der abfiltrierten Alkalilsg. scheidet sich beim Ansäuern *Tetrabrombrenzcatechin* krystallinisch aus. — Aus Tribrom- und Dibrombrenzcatechin erhält man die entsprechenden Wismutverb. Das *Dibrombrenzcatechin* hat in reinem Zustande einen höheren als den in der Literatur angegebenen F., es schm. bei etwa 120°. Das *Tribrombrenzcatechin* kann man erhalten durch Behandeln einer Lsg. von Brenzcatechin in Chlf. mit der ungefähr $4\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge Brom, ebenfalls gel. in Chlf. und durch Reinigen des Rohprod. durch fraktioniertes Ausfällen einer alkoh. Lsg. mit W.; es krystallisiert mit 1 Mol. aq., F. etwa 139°. — Der Wismutgehalt der neuen Verb. ändert sich nach der Darstellungsweise.

Kl. 12 q. Nr. 207981 vom 15/9. 1907. [13/3. 1909].

Hans Belart, Huddersfield, Engl., Verfahren zur Darstellung von Natriumaryliden. Die B. von *Anilinnatrium*, bezw. dessen Homologen, aus rohem Anilin, bezw. seinen Homologen und metallischem Natrium, beruht auf der intermediären B. von Natronlauge aus dem in den rohen Basen enthaltenen W.; nach vorstehendem Verf. wird die Rk. zwischen dem Natriummetall und Anilin oder dessen Homologen durch aktivierend wirkende *Natriummetalllegierungen*, wie *Zinknatrium*, *Quecksilber-*

natrium u. *Magnesiumnatrium*, eingeleitet, wobei man sich auch der völlig wasserfreien Basen bedienen kann.

Kl. 12q. Nr. 208189 vom 30/7. 1907. [20/3. 1909].

Ludwig Sensburg, München, *Verfahren zur Darstellung von Silber oder Silberoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die therapeutisch wertvollen *Gerbstoffe*, welche in der Kalischmelze Protocatechusäure und Phloroglucin geben, wie *Catechu*, *Catechin*, *Catechugerbsäure*, *Gambir*, *Maclurin*, *Morin*, *Kino*, *Extractum Ratanhiae*, die Fähigkeit besitzen, Silberoxyd oder Silber in kolloidale, wasserlösliche Form überzuführen. Wird z. B. die Lsg. eines wasserlöslichen Silbersalzes mit der wss. Lsg. eines der genannten Gerbstoffe versetzt und dann Alkali zugefügt, so fällt kein Silberoxyd aus, sondern es entsteht eine dunkelbraune Lsg., welche das Silberoxyd in kolloidaler Form enthält. Durch den Gerbstoff wird dabei das Silberoxyd mehr oder weniger vollständig zu *kolloidalem Silber* reduziert. Die so erhaltene kolloidale Lsg. läßt sich nun durch Dialyse von allen krystalloiden Beimengungen reinigen, so daß eine Lsg. übrig bleibt, welche nur den Gerbstoff und Silber oder Silberoxyd enthält. Diese kann unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum zur Trockne eingedampft werden u. hinterläßt einen schwarzen, metallisch glänzenden Körper, der aus dem Gerbstoff u. kolloidalem Silber oder Silberoxyd besteht. Das Prod. ist mit gelbbrauner Farbe in Wasser löslich und besitzt hohen therapeutischen Wert, da es die antiseptischen Eigenschaften des kolloidalen Silbers mit den adstringierenden des Gerbstoffs vereinigt.

Kl. 12r. Nr. 208190 vom 15/5. 1907. [22/3. 1909].

Walther Feld, Zehlendorf b. Berlin, *Verfahren zum Reinigen von Teerölen*. Bei dem Verf. des Pat. 202349 (vgl. C. 1908. II. 1392) zur Gewinnung von Schwefel aus H_2S und SO_2 tritt häufig der Übelstand ein, daß der gewonnene Schwefel mißfarbig ist. Es hat sich nun gezeigt, daß diese Mißfarbigkeit durch gewisse, in den betreffenden Ölen vorhandene Verunreinigungen bedingt wird. Werden indessen solche Öle, nachdem sie mit schwefliger S. u. Schwefelwasserstoff behandelt sind, dest., so erhält man Öle, welche man zum Auflösen u. Krystallisieren von Schwefel verwenden kann, ohne daß derselbe mißfarbig wird. Das abdestillierende Öl riecht meist etwas nach Schwefelwasserstoff, was für seine Verwendung als Lösungsmittel für Schwefel keinen Nachteil hat. Will man es zu anderen Zwecken benutzen, so kann man durch Erwärmen, eventuell unter Durchleiten von Luft oder durch Einleiten von schwefliger S. oder durch Behandlung mit basischen Alkalien oder Erdalkaliverbb. zusammen mit Metallsalzen oder durch Behandlung mit Metalloxyden oder Oxydhydraten den Schwefelwasserstoffgeruch beseitigen. Statt die verunreinigenden Öle vor der Dest. mit schwefliger S. und Schwefelwasserstoff zu behandeln, kann man sie auch mit anderen Substanzen behandeln, welche freien Schwefel abscheiden, z. B. mit *Polysulfiden* oder *Thiosulfaten*, unter Zusatz von Verb. sauren Charakters, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, schwefliger S., Phenolen u. dgl. Notwendig ist, daß sich der Schwefel in den Ölen gewissermaßen erst bildet und dadurch vollkommen zur Lsg. kommt. Man kann daher die Öle auch vor der Dest. mit solchen Fl. versetzen, welche sich mit den Ölen vollkommen mischen, und in welchen Schwefel gel. ist.

Kl. 17g. Nr. 207425 vom 24/12. 1907. [1/3. 1909].

Joh. Behrens, Bremen, *Verfahren zur Abscheidung der Kohlensäure aus kohlen-säurehaltigen Gasmischungen*. Das vorliegende Verf. bezweckt die Abscheidung der Kohlensäure in fl. Form aus den *Auspuffgasen eines Gasmotors*, sowie überhaupt aus den

CO₂-haltigen Verbrennungsprodukten kohlenstoffhaltiger Substanzen (Steinkohle, Koks, KW-stoffe, Generatorgas, Wassergas, Leuchtgas etc.) oder aus anderen CO₂-haltigen Gasgemischen (Kalkofengase etc.) durch Druckverflüssigung unter starker Abkühlung mittels der Ausdehnungskälte der nicht mitverflüssigten Gase unter Einschaltung von reiner Kohlensäure als Wärmedurchgangsmittel zwischen dem verdichteten Gasgemisch und dem ausgedehnten Rest der Gase, und ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Kohlensäure je nach dem Caloriengehalt des Gasgemisches entweder fl., bezw. gasförmig als wärmeübertragendes Mittel oder verdampfend bezw. sich ausdehnend als selbst Kälte erzeugendes Mittel oder endlich fest (Schnee) als Wärmeschutzmittel gegen allzu starke Wärmeentziehung dient.

Kl. 21b. Nr. 207705 vom 8/2. 1907. [4/3. 1909].

Hendrik Douwe Pieter Hulzer, 's Gravenhage, Holl., *Primärelement*. Das wesentliche Merkmal dieses Primärelements, bei welchem die Lösungselektrode konzentrisch von der Ableitungselektrode umschlossen wird, besteht darin, daß die *Ableitungselektrode* aus einem vollflächigen Stück gestaltet ist, und daß die *Lösungselektrode* auf einem elektrolytischen Kern von solcher Dicke angebracht ist, daß sie möglichst nahe an die Ableitungselektrode herankommt, woraus sich verschiedene Vorteile ergeben sollen.

Kl. 21b. Nr. 207706 vom 7/6. 1908. [1/3. 1909].

Ferdinand Krieger, Berlin, *Elektrode für galvanische Elemente aus Bleisuperoxyd mit darin eingebetteten, nicht angreifbaren Leitern in Drahtform*. Diese Elektrode ist dadurch gekennzeichnet, daß die in der wirksamen M. eingebetteten Teile des Drahtes möglichst weit heruntergewalzt sind, so daß bei genügendem Querschnitt auch eine genügende Leitungsoberfläche in der M. gegeben ist, ohne ein Ab Sprengen der wirksamen M. herbeizuführen.

Kl. 21b. Nr. 208196 vom 26/1. 1908. [16/3. 1909].

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

Patentanm. vom 9/8. 1907 gewährt.)

Joseph Theodor Szek, Hannover, *Galvanisches Trockenelement mit längsgeriffelter Kohlenelektrode*. Dieses galvanische Trockenelement mit längsgeriffelter Kohlenelektrode ist dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umpackung mit Depolarisationsmasse längs zwei oder mehreren außenseitig verlaufenden Rillen von unten bis oben durchgehende Entlüftungskanäle freigelassen sind, die mit unteren Querkäufen verbunden eine Ableitung namentlich der schwereren Gase und eine Luft- bezw. Gaszirkulation gestatten. Bei einer besonderen Ausführungsform ist die Kohlenelektrode für das Trockenelement längsgeteilt, und die glatt aufeinanderliegenden oder mit Rippen ineinandergreifenden Teile ergänzen sich zur B. der außenseitigen Entlüftungskanäle.

Kl. 21b. Nr. 208300 vom 26/1. 1906. [20/3. 1909].

Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, V. St. A., *Nickelsauerstoffverbindungen und besser leitende Zusätze enthaltende Elektrode für Sammler mit alkalischem Elektrolyten sowie Verfahren zu ihrer Herstellung*. Bei dieser Elektrode ist die stark zusammengepreßte, aber von feinen Kanälen durchzogene wirksame M. in Röhren mit durchlochenden Wandungen eingeschlossen, und zwar wird dies dadurch erzielt, daß die wirksame Masse, die in bekannter Weise einerseits mit einem zur Erhöhung der Leitfähigkeit dienenden Stoff, andererseits zur Erzielung genügender Porosität mit einer später herauszuwaschenden Substanz, z. B. Glucose oder Melasse, versetzt ist, in röhrenförmige durchlochende Behälter eingestampft wird.

Kl. 21b. Nr. 208301 vom 21/7. 1908. [20/3. 1909].

Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, V. St. A., *Unlösliche metallische, z. B. aus Nickel oder Kobalt bestehende Häutchen zur Mischung mit der wirksamen Masse elektrischer Sammler sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.* Zum besseren Haften der wirksamen M. an den Metallhäutchen erhalten letztere gemäß vorliegender Erfindung eine künstlich gerauhte oder mattierte Oberfläche, was dadurch erzielt werden kann, daß die Häutchen zuerst einer Oberflächenoxydation unterworfen u. dann wieder zu Metall reduziert werden, worauf sie schließlich noch einer Nachbehandlung mit SS. unterworfen werden können, die Verunreinigungen, z. B. von Eisen, Arsenik, entfernt.

Kl. 21r. Nr. 208599 vom 16/10. 1908. [24/3. 1909].

Hans Kuzel, Baden b. Wien, *Verfahren zur Verhütung der Bildung von Hohlräumen in Glühfäden bei der Überführung kolloidaler, insbesondere elektrolythaltiger Metallfäden in den kristallinen Zustand.* Bei diesem Verf. zur Verhütung der B. von Hohlräumen in Glühfäden bei der Überführung kolloidaler, insbesondere elektrolythaltiger Metallfäden in den kristallinen Zustand durch Erhitzen derselben auf Weißglut, gegebenenfalls unter Belastung oder Streckung der Fäden, u. in einer das Fadenmaterial nicht angreifenden Atmosphäre wird gemäß vorliegender Erfindung der Druck dieser Atmosphäre so geregelt, daß er 150 mm Quecksilbersäule niemals übersteigt, am besten nicht mehr als 40 mm beträgt. Vorteilhaft ist dabei diese Atmosphäre strömend, zum Zweck, durch Kühlung der Atmosphäre durch das zuströmende Gas und durch Abfuhr der sich aus den Fäden entwickelnden Dämpfe und Gase die rasche Entw. und Entfernung derselben zu fördern und schädliche chemische Einw. auf das Fadenmaterial hintanzuhalten, wodurch die Erhaltung eines konstanten niedrigen Druckes der strömenden Atmosphäre u. eine große Beschleunigung des Formierens erreicht und auch die Entstehung von Hohlräumen vermieden wird. Auch können des weiteren der das Fadenmaterial nicht angreifenden Atmosphäre reduzierende Gase (z. B. Wasserstoffgas) zugemischt werden, um die schädliche Wrkg. geringer Mengen zufällig hinzutretender Luft oder sich beim Formieren entwickelnder Gase oder Dämpfe zu beseitigen.

Kl. 21g. Nr. 207854 vom 6/3. 1908. [2/3. 1909].

Oscar Huldshinsky, Berlin, *Verfahren zur Erhöhung des Anodenfalles in einem Entladungsraum.* Zur Erhöhung des Anodenfalles in Entladungsräumen der verschiedensten Art wird gemäß vorliegendem Verf. ein elektronegativer Stoff, wie z. B. Jod, Brom, Chlor etc., die man an beliebiger Stelle des Entladungsraumes in elementarer Form oder in Form einer Verb. als Dampf oder Gas einführt, den sonst darin vorhandenen Gasen oder Gasresten beigemischt. Hierdurch soll es möglich sein, Anodenfälle zu erzeugen, die die sonst üblichen um das Zehn- bis Zwanzigfache übertreffen, was z. B. bei Herst. *metallischer Spiegel durch anodische Zerstäubung* Bedeutung hat; ferner kann eine geeignete Entladungsröhre mit hohem Anodenfall als *Gleichrichter für hochgespannte Wechselströme* dienen etc. Dabei kann der Anodenfall durch Veränderung des Dampfdruckes des eingeführten Stoffes geregelt werden.

Kl. 21g. Nr. 208080 vom 28/3. 1908. [15/3. 1909].

Reiniger, Gebbert & Schall, Akt.-Ges., Erlangen, *Quecksilberstromunterbrecher mit zentrifugiertem Quecksilberspiegel.* Dieser Quecksilberstromunterbrecher mit zentrifugiertem Quecksilberspiegel und in regelmäßig aufeinanderfolgenden Zeitabschnitten in u. außer Berührung mit dem Quecksilber kommenden Kontaktkörper ist dadurch gekennzeichnet, daß letzterer am Schleudergefaß schwingbar gelagert

ist und während des Umlaufes derselben zwangsläufig eine derartige hin- und hergehende Eigenbewegung erhält, daß er, ohne eine Gleitbewegung in der Umlaufrichtung auszuführen, wechselweise in das Quecksilber eingetaucht und aus demselben herausgezogen wird. Durch Vermeidung der fraglichen Gleitbewegung wird erreicht, daß die Schließungen u. Unterbrechungen des Stromes scharf abgegrenzt sind, weshalb der neue Unterbrecher sich besonders für die *Röntgentechnik* eignet, da er die Herst. deutlicher photographischer Röntgenbilder ermöglicht.

Kl. 21g. Nr. 208309 vom 1/2. 1907. [20/3. 1909].

Adriaan Peter Hermann Trivelli, Scheveningen, Holland, *Verfahren zur Darstellung stark radioaktiver Körper aus Uran oder Uranverbindungen durch Bestrahlung mit Kathoden- oder Röntgenstrahlen im Vakuum*. Die bekannte Darst. stark radioaktiver Körper eines Uran durch Bestrahlung mit Kathoden- oder Röntgenstrahlen im Vakuum wird nun in der Weise ausgeführt, daß während der längeren Zeit dauernden Bestrahlung ein hohes Vakuum durch fortwährendes Auspumpen der auftretenden Gase aufrecht erhalten wird. Hierbei kann zweckmäßig die Wrkg. der Kathodenstrahlen durch über der Antikathode angebrachte radioaktive Körper verstärkt und somit eine schnelle Umwandlung erzielt werden.

Kl. 21h. Nr. 207774 vom 14/11. 1907. [4/3. 1909].

Ludwig Strasser, Charlottenburg, *Verfahren zum Schweißen mittels des elektrischen Lichtbogens*. Nach diesem Verf. geschieht das Schweißen mittels des elektrischen Lichtbogens unter Verwendung einer elektromagnetisch auf konstante Stromstärke regulierten Gleichstromdynamomaschine als Stromquelle in Verb. mit einer Drosselspule, die in Reihe mit dem Lichtbogen geschaltet ist. Hierdurch wird erreicht, daß bei eintretendem Kurzschluß zwischen Kohle u. Arbeitsstück durch den auftretenden Stromstoß sofort eine gegen elektromotorische Kraft in der Spule induziert wird, welche die Intensität des Stromes wesentlich verringert. Diese Wrkg. der Spule dauert zwar nur kurze Zeit, aber doch so lange, bis die entmagnetisierende Wrkg. der Hauptstromwicklung auf den Feldmagneten eingetreten ist.

Kl. 22b. Nr. 207668 vom 26/1. 1908. [8/3. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 148792 vom 1/2. 1903; vgl. C. 1904. I. 557.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Leukoxyanthrachinonen*. Es wurde gefunden, daß man das Verf. des Hauptpat. bei Anwendung unsubstituierter oder nur heteronuclear substituierter p-Aminoxy-, bezw. p-Diaminoanthrachinone in zwei Teile zerlegen kann, indem man zunächst mittels geeigneter alkal. Reduktionsmittel die Ausgangsmaterialien in die entsprechenden, an u. für sich wertvollen Leukoverbb. umwandelt u. diese dann zwecks hydrolytischer Spaltung der Aminogruppen mit verd. SS. erhitzt. Das neue Verf. hat vor demjenigen des Hauptpatents den Vorteil, daß es alkal. Reduktionsmittel zu verwenden und die B. von Anthranolderivaten, welche meistens in ganz anderer Weise als die entsprechenden Oxanthranole reagieren, leichter zu vermeiden gestattet. — *Natronsalt der Leuko-1,4-aminoxyanthrachinon-8-sulfosäure*, durch Reduktion *1-Amino-4-oxyanthrachinon-8-sulfosäure* (erhalten z. B. aus *1-Methoxyanthrachinon-5-sulfosäure* durch aufeinanderfolgendes Nitrieren, Reduzieren und Abspalten der Methylgruppe), gelbe Krystalle, l. in W. und in k. konz. Schwefelsäure rein gelb. Die wss. Lsg. färbt sich nach kurzem Erhitzen mit verd. Natronlauge blauviolett, indem 1,4-Aminoxyanthrachinon-8 sulfosäure zurückgebildet wird. Zur Überführung in *Leukochinizarin-5-sulfosäure* wird das Natriumsalt der Leuko-1,4-aminoxyanthrachinon-8-sulfosäure mit etwa der 30-fachen Menge 10%ig. Salzsäure $\frac{1}{4}$ Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Aus der erhaltenen Lösung wird das

Kaliumsalz der Leukochinizarin-5-sulfosäure durch Zusatz von Chlorkaliumlösung abgeschieden. Es besitzt die im Pat. 148792 angegebenen Eigenschaften. — *Leuko-1,4-aminooxyanthrachinon*, durch Reduktion des 1,4-Aminoxyanthrachinons in alkal. Lsg., gelbbraunes Pulver, gelb l. in sd. W. u. in A. Die konz. schwefelsäure Lsg. ist gelb und fluoresciert grüngelb; Zusatz von Borsäure verstärkt die Fluorescenz. Beim Kochen der verd. alkal. Lsg. tritt blauviolette Färbung ein unter Rückbildung von p-Aminoxyanthrachinon. Auch das *Leuko-1,4-aminooxyanthrachinon* wird beim kurzen Erhitzen mit der etwa 30-fachen Menge 10%ig. Salzsäure gespalten; es wird so *Leukochinizarin* in quantitativer Ausbeute erhalten.

Kl. 22b. Nr. 208162 vom 6/2. 1908. [18/3. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Die neuen Verb. vom Diphenylamintypus des Pat. 162824 (vergl. C. 1905. II. 1206), die als Dianthrachinonimide (Dianthrachinonylamin) bezeichnet werden, besitzen keine erheblichen Färbereigenschaften; wertvolle Küpenfarbstoffe aber werden erhalten, wenn man bei der durch genanntes Pat. geschätzten Kondensation von *Halogenanthrachinonen* mit *Aminoanthrachinonen* Komponenten verwendet, die unter B. von in o- oder m-Stellung zur Iminogruppe *auxochrome Gruppen* enthaltenden *Dianthrachinonylaminen* reagieren.

Kondensationsprodukt aus *1-Oxy-3-bromanthrachinon* u. *1,4-Diaminoanthrachinon*, schwarzes Pulver, wl. in organischen Solvenzien violett, in Schwefelsäure grün; beim Eingießen dieser Lsg. in W. violette Flocken. Auf Baumwolle werden in der Küpe violette, sehr echte Töne erzielt. — *1-Oxy-2-anthrachinonylamino-4-nitroanthrachinon* aus *1-Oxy-2-brom-4-nitroanthrachinon* und α -*Monoaminoanthrachinon*, aus Nitrobenzol schwarze, kurze Nadeln, Lsg. in Schwefelsäure grün, beim Eingießen in W. violette Flocken; Färbung auf Baumwolle violett. — *Kondensationsprodukt* aus *1-Oxy-4-aminoanthrachinon* und demselben Halogenanthrachinon, blauvioletter, aufziehender Farbstoff, dessen Lsg. in konz. Schwefelsäure blaugrün ist. — *Pentaoxydianthrachinonimid*, aus *Brompurpurin* u. *Purpurinimid* (*1-Amino-2,4-dioxyanthrachinon*), l. in Schwefelsäure honiggelb, in Natronlauge himbeerrot, in der Küpe sehr kräftige, violette Färbungen. — *Kondensationsprodukt* aus *1-Oxy-2,4-dibromanthrachinon* u. α -*Monoaminoanthrachinon* (2 Mol.); das zuerst gebildete, mit violetter Farbe l. *Monoanthrachinonylaminoderivat* verwandelt sich allmählich in das vollständig unl. *1-Oxy-2,4-dianthrachinonylaminoanthrachinon*, l. blaugrün in konz. Schwefelsäure; beim Eingießen der Lsg. in W. rotviolette Flocken; die Färbung auf Baumwolle ist rotviolett. — *Kondensationsprodukt* aus *1-Oxy-2-anthrachinonylamino-4-aminoanthrachinon* (erhalten durch Reduktion des 1-Oxy-2-anthrachinonylamino-4-nitroanthrachinon, s. oben) und β -*Chloranthrachinon*, schwarze Prismen, Eigenschaften wesentlich wie die des vorigen Kondensationsprod. Ersetzt man bei diesen letzteren das α -*Monoaminoanthrachinon* durch *1-Amino-4-oxyanthrachinon*, so erhält man ein schön kristallisiertes *Kondensationsprod.*, l. grünblau in Schwefelsäure, auf ungebeizter Baumwolle in der Küpe blauschwarze Färbung liefernd.

Kl. 22c. Nr. 207669 vom 1/8. 1907. [8/3. 1909].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. Els., *Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der monoaryliidierten Galloxyaniline*. Zu wirklichen Leukoderivaten monoaryliidiertes Galloxyaniline oder deren Sulfosäuren gelangt man nach diesem Verfahren, abweichend von Pat. 198181 (vgl. C. 1908. I. 1958), dadurch, daß die *monoaryliidierten Galloxyaniline* oder deren *Sulfoderivate* entweder in verdünnten *Alkoholen*, verd. *Äthyltartrat*, verd. *Ameisensäure*, in *Phenol*, *Acetin* oder einem anderen, beim Erwärmen die Abspaltung der Amino-

arylgruppe nicht bewirkenden Medium mit Reduktionsmitteln, wie z. B. Hydrosulfiten oder Hydrosulfit-, bezw. Sulfoxylatverb. und der entsprechenden Menge Salzsäure so lange erhitzt werden, bis sich eine Probe des Reaktionsprod. in konz. Schwefelsäure mit braungelber bis oranger Färbung löst. Diese neuen Farbstoffe liefern mit Metallbeizen, insbesondere mit Chrombeizen grünlich-blaue Töne von einer hervorragenden Reinheit, welche die mit den nicht reduzierten Sulfoderivaten der entsprechenden arylidierten Gallocyanine erhältlichen Färbungen an Echtheit übertreffen. Sie besitzen außerdem die wertvolle Eigenschaft, auf Baumwolle durch ein nur kurz dauerndes Dämpfen fixiert werden zu können. Diese Leukoderivate sind in Form von Chlorhydraten l. in W.; sie haben in Pasten- oder Pulverform ein grünliches Aussehen; ihre Lsg. in Schwefelsäure variiert von orange bis bräunlichgelb und färbt sich bei Zusatz eines Oxydationsmittels tiefer rot. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der *Leukoderivate* aus den arylidierten Gallocyaninen, bezw. deren Sulfoderivate, welche durch Kondensation des Einwirkungsproduktes von *Nitrosodimethylanilinchlorhydrat*, bezw. *Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat* auf *Gallamid* mit *Anilin* erhalten werden.

Kl. 22^a. Nr. 207670 vom 11/3. 1908. [8/3. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 207669 vom 1/8. 1907; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hünigen i. E., Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der monoaryliidierten Gallocyanine. Diese Abänderung des Verf. des Hauptpat. beruht auf der Beobachtung, daß — obwohl beim Erwärmen kein allzu großer Säureüberschuß erforderlich ist, um die Arylamidogruppe abzuspalten — es möglich ist, die Gallocyaninarylide in der Kälte während längerer Zeit mit konz. SS. zu behandeln, ohne daß die Amidoarylgruppe durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird, indem hierbei das Gallocyaninarylid einfach von der S. gelöst wird. Hieraus ergibt sich das neue Verf., welches darin besteht, daß man — anstatt die monoaryliidierten Gallocyanine in der Wärme mit Reduktionsmitteln ohne Ggw. eines Säureüberschusses zu behandeln — dieselben in der Kälte in saurer Lsg. mit Reduktionsmitteln behandelt.

Kl. 22^a. Nr. 208377 vom 6/12. 1905. [24/3. 1909].

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a/Rh., Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffes. Dieses Verf. zur Darstellung schwarzer Schwefelfarbstoffe aus *Dinitrophenol*, bezw. *Dinitrophenolnatrium* durch Erhitzen mit wss. Lsgg. von Polysulfiden unter Druck ist dadurch gekennzeichnet, daß zwecks direkter Gewinnung des Farbstoffes in abgeschiedener Form Polysulfid in der Menge von 1,3—1,5 Mol. auf 1 Mol. Dinitrophenol verwendet wird.

Kl. 22^a. Nr. 208343 vom 20/9. 1907. [24/3. 1909].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen. Es wurde gefunden, daß man beim Behandeln der in alkal. Lsg. durch Chlorlange erhaltenen *Oxydationsprod. von Arylthioglykolsäuren* mit einer freien Orthostellung, welche die Konstitution $R \cdot SO \cdot CH_2 \cdot COOH$ besitzen und als *Arylsulfoxyessigsäuren* aufzufassen sind, mit *Schwefelsäurechlorhydrin*, *Monohydrat*, konz. *Schwefelsäure* etc. (ohne oder mit Zusatz von die Kondensation fördernden Mitteln) zu Küpenfarbstoffen der *Thioindigoreihe* gelangt. Je nach Auswahl des Arylrestes sind die Ausbeuten hierbei verschieden: So liefert die *Phenylsulfoxyessigsäure* nur sehr geringe Ausbeuten, wohingegen Substitutionsprodukte von Fall zu Fall wesentlich bessere, zum Teil sehr gute Ausbeuten liefern, z. B. die Halogensubstitutionsprodukte, wie *p-Chlor-o-tolylsulfoxyessigsäure*, *p-Dichlorsulfoxy-*

essigsäure, ψ -Cumylsulfoxyessigsäure etc. Bedingung für die B. eines Küpenfarbstoffs überhaupt ist, daß eine Orthostellung frei ist.

Die *p*-Chlor-*o*-tolylsulfoxyessigsäure, $C_6H_4(Cl)(CH_2)_2(SO_2CH_2 \cdot COOH)$, wird aus der entsprechenden *p*-Chlor-*o*-tolylthioglykolsäure durch Oxydation mit Chlorlauge bei niederer Temp. (5—0°) erhalten; aus h. W. weiße Nadelchen, l. in k. Sprit, in k. konz. Schwefelsäure l. violettblau. Der hieraus durch Behandeln mit Chlorsulfosäure erhaltene Farbstoff ist mit dem aus *p*-Chlor-*o*-tolylthioglykolsäure erhaltlichen identisch u. färbt in der alkal. Hydrosulfitküpe Baumwolle mit rotvioletten Tönen an. Die in analoger Weise wie die *p*-Chlor-*o*-tolylsulfoxyessigsäure aus *m*-Chloranisylthioglykolsäure oder *asymm.* *m*-Xyllylthioglykolsäure oder *o*-Chlorphenylthioglykolsäure erhaltlichen entsprechenden Sulfoxyessigsäuren stellen ebenfalls weiße, in h. W., Bzl., Sprit, Holzgeist oder Eg. l. Nadelchen dar. Werden diese Körper mit Chlorsulfosäure behandelt, so erhält man aus dem *m*-Chlor-*o*-anisyl und der *asymm.* *m*-Xyllylsulfoessigsäure violettfärbende Küpenfarbstoffe, aus der *o*-Chlorphenylsulfoxyessigsäure einen rotfärbenden Küpenfarbstoff.

Kl. 22r. Nr. 207520 vom 9/11. 1907. [4/3. 1909].

Josef Machtolf, Böblingen, Würt., Karl Bosph und Friedr. Closs, Stuttgart, Gustav Boehm und Theodor Boehm, Offenbach a. M., *Vorrichtung zur Herstellung von amorphem Kohlenstoff durch Spaltung von Kohlenwasserstoffen.* Bei dieser Vorrichtung, mittels der KW-stoffe mittels elektrischen Funkens in Kohlenstoff und Wasserstoff gespalten werden, ist eine Anzahl der an sich bekannten elektrischen Spaltapparate hintereinander geschaltet, wobei aber nur der erste App. die vollständige Einrichtung besitzt, während die anderen Apparate durch einfache Überleitungsrohre untereinander verbunden sind. In den Überleitungsrohren können zwischen je zwei App. besonders konstruierte Rückschlagventile eingeschaltet sein. Durch diese Hintereinanderschaltung wird erreicht, daß der durch die Explosion im ersten Spaltapp. erzeugte Druck sich in die anderen App. fortpflanzt und den in diesen enthaltenen, unter dem ursprünglichen Druck nicht spaltbaren KW-stoff auf den zur Spaltung erforderlichen Druck bringt, wobei gleichzeitig die durch die Explosion in den einzelnen App. erzeugte Flamme als Stichflamme je in den nächstfolgenden App. hineinschlägt und dadurch dort die Zündung bewirkt.

Kl. 22g. Nr. 207636 vom 20/11. 1907. [5/3. 1909].

Mertens & Co., G. m. b. H., Charlottenburg, *Verfahren, die Wurzelsubstanz von Amorphophallusarten, bezw. deren Schleimstoffe wasserunlöslich zu machen.* Aus Amorphophallus hergestellte Quellungen benutzt man neuerdings zu Imprägnierungszwecken, Herst. dünner Häute etc. Ein großer Übelstand, welcher die Einführung des Stoffes erschwert, ist die große Unbeständigkeit dieses Stoffes dem W. gegenüber, indem er in demselben bald erweicht, bezw. ganz zerfließt. Zur Beseitigung dieses Übelstandes werden nach vorliegendem Verf. die Wurzelsubstanz, bezw. Schleimstoffe der Amorphophallusarten dadurch wasserunl. gemacht, daß man sie durch Hitze eventuell nach vorausgegangener Behandlung mit Ätzalkalilauge zur Koagulation bringt.

Kl. 22g. Nr. 208344 vom 19/6. 1908. [23/3. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 207636 vom 20/11. 1907; vgl. vorstehend.)

Mertens & Co., G. m. b. H., Charlottenburg, *Verfahren, die Wurzelsubstanz von Amorphophallusarten, bezw. deren Schleimstoffe wasserunlöslich zu machen.* Diese Abänderung des Verf. des Hauptpat. beruht auf der Beobachtung, daß man die Hitze entbehren und durch Einw. von Ätzalkalien auf die trockene Wurzelsubstanz ein Prod. gewinnen kann, dessen Lsg. oder Quellung in getrocknetem Zustande wasserunl. geworden ist.

Kl. 22h. Nr. 207549 vom 26/2. 1907. [2/3. 1909].

Hermann Engelhardt und **Hugo Beyersmann**, Schöneberg b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von zur Bereitung von Polituren geeigneten Harzen, insonderheit eines Ersatzpräparates für Schellack*. Das Verf. besteht in der Behandlung von Harzen, wie *Kolophonium*, *Sanderak* u. *Elemi*, mit geringen Mengen von reaktionsfähigen Aldehyden, z. B. *Formaldehyd*, *Paraformaldehyd*, *Trioxymethylen* etc., in der Hitze, mit und ohne Druck, und zwar ohne Verwendung von Kondensationsmitteln.

Kl. 22h. Nr. 207744 vom 30/4. 1907. [9/3. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der österreichischen Patentanmeldung vom 28/11. 1904 gewährt.)

Franz Spiller, Inhaber der Firma: **Brüder Spiller**, Wien, *Verfahren zur Umwandlung von Kopalen in eine dem natürlichen Bernstein ähnliche Masse*. Nach diesem Verf. werden Kopale dadurch in eine dem natürlichen Bernstein ähnliche M. (*Bernsteinersatz*) umgewandelt, daß die *Kopale* in W. in geschlossenen Gefäßen unter einem Druck von 16–20 Atm. erhitzt werden, worauf aus der so erhaltenen M. das überschüssige W. durch Trocknen in beliebiger Weise entfernt wird. Dabei können dem W., in welchem die Kopale erhitzt werden, saure, alkal. oder neutrale Zusätze, insbesondere aber *Bernsteinsäure* beigegeben werden.

Kl. 23b. Nr. 207488 vom 21/12. 1907. [2/3. 1909].

Theodor Asher, Duisburg, *Verfahren zum Reinigen von Montanwachs*. Dieses Verf. zum Reinigen von *Montanwachs* ist dadurch gekennzeichnet, daß das in an sich bekannter Weise mit starker Salpetersäure, gegebenenfalls wiederholt, erhitzte und in geeigneter Weise gewaschene, eventuell auch noch mit Bleichmitteln behandelte Rotprod. zum Schmelzen erhitzt wird und die sich dabei abscheidenden Harze mechanisch von der Schmelze getrennt werden.

Kl. 23c. Nr. 207576 vom 24/1. 1906. [3/3. 1909].

Franz Fritzsche & Co., Hamburg-Uhlenhorst, *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichem Terpeneol*. Bisher benutzte man das Terpeneol in Mischung mit anderen Riechstoffen zum Parfümieren von Seifen. Es wurde dann nachgewiesen, daß Terpeneol ein baktericides Mittel sei, welches man gelöst in Konzentrationen 1:500, 1:100 bis zu Konzentrationen 1:10 anzuwenden habe. Danach wurde vorgeschlagen, Terpeneol in wasserlöslicher Form darzustellen, und man suchte dies durch ein Gemisch von Seifenlsgg. mit A. und Glycerin zu erreichen; auch wurde eine in besonderer Weise hergestellte sogenannte „*Dericinseife*“ als für solche Zwecke geeignet empfohlen. Es wurde nun gefunden, daß man zur Erzielung des fraglichen Effektes (Herst. *wasserlöslicher baktericider Terpeneolpräparate*) weder an den Zusatz von Lösungsvermittlern, wie A., Glycerin o. dgl., noch an die Verwendung einer bestimmten, durch ein besonderes Verf. herzustellenden Seife gebunden ist, sondern daß man eine gleiche und sogar bessere Wrkg. auch durch *gewöhnliche Seife* allein erreichen kann, indem man damit selbst bei einem Gehalt bis zu 50% Terpeneol in W. klar l. Prodd. erhält.

Kl. 26a. Nr. 208288 vom 6/1. 1905. [22/3. 1909].

Walther Feld, Zehlendorf b. Berlin, *Verfahren zur Ausscheidung des Wassers aus Kohlendestillationsgasen vor Eintritt des Gases in den Ammoniakwäscher*. Zur Ausscheidung des W. aus Kohlendestillationsgasen vor Eintritt des Gases in den Ammoniakwäscher, durchläuft nach diesem Verf. das bei der Teerausscheidung kondensierte, ammoniakhaltige W. nach eventueller Abkühlung einen Waschapp. unter

allmählicher Erhitzung durch eine äußere Wärmequelle im Gegenstrom zu dem vom Teerscheider kommenden Gase zu dem Zwecke, dem Gase trotz der Wasserentziehung das während der Teerauscheidung abgegebene Ammoniak wieder zuzuführen. Das gesamte im Gas enthaltene Ammoniak wird darauf im sogenannten Ammoniakwäscher einheitlich aus dem Gas ausgewaschen, infolgedessen eine wesentlich konz. Lsg. von Ammoniakverbb. als bisher erhalten wird. Außerdem sind die gewonnenen Ammoniakverbb. gleichartig, wodurch die Verarbeitung wesentlich vereinfacht wird.

Kl. 27b. Nr. 208111 vom 8/11. 1907. [19/3. 1909].

Stefan Benkö, Rudolf Béla Graf Zichy und Arnold Irinyi-Jeremiás, Budapest, Ung., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines luftverdünnnten Raumes*. Dieses Verf. zur *Herst. eines Vakuums* besteht darin, daß ein Gefäß während der in diesem Gefäß erfolgenden Explosionen oder Verbrennung allmählich und kontinuierlich geschlossen wird, wobei die vollständige Verschiebung erfolgt, sobald der Gleichgewichtszustand zwischen den in Bewegung gesetzten Luft- und den verbrannten Gasteilchen im Innern des Gefäßes u. der atmosphärischen Außenluft zustande gekommen ist, so daß die innere Gasteilchenbewegung aufhört und ein Vacuum entsteht, das noch durch Abkühlung des Gefäßinhaltes gesteigert wird. Dabei kann die Explosion oder Verbrennung in einem zweiten Raum geschehen, welcher mit dem Gefäß, in welchem die Luftleere entsteht, in Verbindung steht. Auch kann die Inangsetzung der Organe der App. zum Schließen, Zünden etc. selbsttätig mit Hilfe des auftretenden Vakuums und unter Anwendung motorischer Hilfskräfte geschehen.

Kl. 28a. Nr. 207776 vom 1/8. 1906. [9/3. 1909].

Alexander Kumpfmiller, Höcklingsen b. Hemer i. W., *Verfahren zum Reinigen von Sulfitcelluloselauge zum Zweck der Erzielung eines für die Gerberei geeigneten Präparates*. Zum Zweck der Erzielung eines in der Gerberei, bezw. Lederfärberei, insbesondere zum *Füllen der Häute* geeigneten Präparates aus Sulfitcelluloselauge wird nach vorliegendem Verf. die gegebenenfalls durch Erhitzen oder Behandlung im Vacuum von der Hauptmenge schwefeliger S. und Calciumsulfids befreite Laugo zunächst mit *Ozon* zwecks Überführung der sämtlichen noch vorhandenen schwefeligen S. in Schwefelsäure und dann mit gefälltem kohlen-saurem Baryt behandelt.

Kl. 30b. Nr. 207467 vom 19/8. 1903. [2/3. 1909].

Eduard Ritsert, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Reinigung von Nebennierenauszügen oder Nebennierenextraktlösungen*. Das vorliegende Verf. bezweckt, unter Vermeidung jeder Zers. der genuinen Nebennierensubstanz im besonderen die Entfernung gewisser in den Auszügen neben echten Eiweißstoffen enthaltener, bisher nicht beachteter spirituslöslicher Albumosen, Peptone, Proteide, Salze etc. Die Ausführung des Verf. beruht auf der leichten Löslichkeit der Blutdrucksubstanz in Alkoholäthermischungen oder Alkoholbenzinmischungen bestimmter Zus., aus denen die leichter wasserlöslichen Verunreinigungen einerseits und die äther- und benzinlöslichen Verunreinigungen andererseits jeweils für sich abgeschieden werden können. Danach besteht das neue Verf. darin, daß die *Nebennierenauszüge* u. *Nebennierenextraktlsgg.* mit bestimmten Mengen von A. u. Ä., A. und Bzn. oder A. und Lg. in einen Gleichgewichtszustand gebracht werden, der es ermöglicht, einerseits durch Ausschütteln mit kleineren Mengen Kochsalzlg. oder ähnlich wirkenden wasserentziehenden Mitteln die wasserlöslichen Verunreinigungen, andererseits durch Zufügen großer Mengen von Ä., Bzn. und Kochsalzlg. die Abscheidung der äther- oder benzinlöslichen Verunreinigungen herbeizuführen.

Kl. 30h. Nr. 207550 vom 24/8. 1907. [6/3. 1909].

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Verfahren zur Gewinnung des in der Rinde von Cascara sagrada (Rhamnus Purshiana) enthaltenen wirksamen wasserlöslichen Glucosids in reiner einheitlicher Form.* Zur Gewinnung des fraglichen Glucosids, das ein vorzüglich wirkendes, ungiftiges *Abführmittel* ist, in reiner einheitlicher Form befreit man wss. oder alkob. Auszüge der Rinde zunächst durch Fällung mittels Bleiacetat und Bleiessig möglichst von den unwirksamen Stoffen, versetzt hierauf das Filtrat mit Bleiessig u. Ammoniak, entbleit den so erhaltenen Nd. in geeigneter Weise u. trocknet schließlich die dabei gewonnene, das Glucosid enthaltende wss. Lsg. im Vakuum ein. Aus der Rinde von *Rhamnus frangula* kann in viel kleinerer Ausbeute ein ähnlicher Stoff isoliert werden, von dem aber nicht feststeht, daß er mit dem aus *Cascara sagrada* identisch ist.

Kl. 39b. Nr. 207554 vom 16/7. 1907. [3/3. 1909].

A. de Chardonnet, Paris, *Verfahren zur Wiedergewinnung von mit Luft gemischten Alkohol-, Äther- und Acetondämpfen.* Das vorliegende Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die höher sd. Glieder der *Alkohole der Fettreihe*, wie *Propyl-, Butyl-, Amylalkohol* etc., sowie deren Derivate, wie *Essigsäurebutylester, Butter-säure* etc., im allgemeinen auch die als „*Nachlauf*“ bezeichneten Prodd. der Spiritusdestillation so kräftig absorbierend auf *Alkohol-, Äther- u. Acetondämpfe* wirken, daß mit Hilfe der genannten Absorptionsmittel eine wirtschaftliche Wiedergewinnung der verflüchtigten Alkohol-, Äther- und Acetonmengen im großen aus der Luft der betreffenden Arbeitsräume ermöglicht wird. Seinem Wesen nach besteht demnach das vorliegende Verf. darin, daß die mit Alkohol-, Äther- oder Acetondämpfen beladene Luft mit Fll. der genannten Art, welche auf diese Dämpfe kräftig absorbierend wirken, in innige Berührung gebracht und dadurch genötigt wird, ihren Gehalt an Alkohol, Äther oder Aceton an die betreffende Absorptionsflüssigkeit abzugeben, worauf die Absorptionsflüssigkeit mittels Dest. wieder von den gelösten Körpern befreit wird. Dabei kann das Absorptionsverf. stufenweise derart erfolgen, daß man das zu behandelnde Gemenge von Luft und Dämpfen durch Räume hindurchführt, in denen die Absorptionsflüssigkeiten der genannten Art zerstäubt werden.

Kl. 39b. Nr. 207869 vom 17/4. 1908. [10/3. 1909].

Léon Desvaux und Henri Allaire, Paris, *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen.* Celluloidartige Massen werden nach diesem Verf. dadurch erhalten, daß man der Mischung aus Nitrocellulose und Campher oder Campherersatzmitteln die nach dem Pat. 144217 (vgl. C. 1903. II. 752) aus Mais erhältlichen *eiweißartigen Stoffe* („*Maisin*“) an Stelle des bisher üblichen *Caseins* zusetzt, wodurch ein durchscheinenderes und weniger zerbrechliches Prod. erhalten werden soll. Außerdem ist die Darst. des neuen Produktes dadurch vereinfacht, daß das Maisin in A. und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln der Nitrocellulose und des Camphers löslich ist, was bei den bisher zu gleichem Zwecke verwandten Albuminoiden und Casein nicht der Fall ist, infolge dessen die diese Stoffe benutzenden Verff. umständlicher sind.

Kl. 39b. Nr. 208290 vom 3/2. 1906. [22/3. 1909].

Adolf Gentsch, Wien, *Verfahren zum Wiederbrauchbarmachen vulkanisierter Kautschukabfälle.* Nach diesem Verf. vermischt man den *Alkautschuk* mit einer dem fünften bis zehnten Teil des Kautschukgewichts entsprechenden Menge *Anilin* und erweicht hierauf das Ganze zweckmäßig durch Erwärmen. Das weich gewordene Gemenge wird nun in üblicher Weise auf den bekannten Mischwalzen verarbeitet u. ergibt ein Prod., welches dem frischen Gummi sowohl hinsichtlich

seiner Elastizität als auch aller übrigen Eigenschaften kaum nachsteht. Dergleichen läßt sich dieses neue Material in üblicher Weise ohne — oder mit nur geringen Mengen — Schwefel wieder vulkanisieren u. — was wohl am meisten in die Wagschale fällt — läßt sich auch solch wiedergewonnener Gummi nach abermaligem Unbrauchbarwerden neuerdings der beschriebenen Behandlung unterwerfen und ist neuerdings ohne Schwefelzusatz wieder vulkanisierbar.

Kl. 40 a. Nr. 208355 vom 2/6. 1908. [23/3. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 202523 vom 15/3. 1908; vgl. C. 1908. II. 1707.)

J. R. Meyer, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Scandium, bezw. Scandiumverbindungen aus Mineralien*. Es hat sich gezeigt, daß bei dem Verf. des Hauptpatents an Stelle von Flußsäure die *Kieselflußsäure*, bezw. i. Salze derselben, gegebenenfalls auch eine Mischung von Kieselflußsäure mit i. kieselflußsauren Salzen verwendet werden können. Setzt man diese Reagenzien zur neutralen oder sauren Lsg. der aus dem *Wolframit*, dem *Zinnstein* oder der *Zinnschlacke* durch Aufschluß mit Soda erhaltenen Oxyde zu u. dampft bei mäßiger Wärme ein, so scheiden sich die seltenen Erden in Form der Silicofluoride ab, und zwar völlig frei von den anderen in der Lsg. befindlichen Bestandteilen. Die Silicofluoride werden dann durch Abrauchen mit Schwefelsäure in i. Zustand übergeführt. Gegenüber dem Verf. des Hauptpat. wird der Vorteil erreicht, daß Kalk und Eisen völlig in Lsg. bleiben und daß die Operationen des Fällens, Eindampfens u. Filtrierens in Glas- und Porzellengefäßen ohne Gesundheitsschädigung vorgenommen werden können. Des weiteren eignet sich das neue Verf. insbesondere zur Herst. von Scandium, bezw. Scandiumverb. aus Mineralien, welche Scandium neben großen Überschüssen von Beimengungen, namentlich Eisen und Mangan, enthalten.

Kl. 40 c. Nr. 207555 vom 22/9. 1908. [3/3. 1909].

Norddeutsche Affinerie, Akt.-Ges., Hamburg, *Verfahren zur elektrolytischen Scheidung von Rohgold und Goldlegierungen*. Um bei der elektrolytischen Scheidung von Rohgold und Goldlegierungen unter Verwendung von mit überschüssiger Salzsäure oder Chloriden versetzter Lsgg. die lästige *Chlorentwicklung* vollständig zu verhindern, wird nach vorliegendem Verf. zur Elektrolyse ein *asymmetrischer Wechselstrom* benutzt. Doch kann man die Elektrolyse auch mit gleichem Effekt unter Verwendung eines *parallel geschalteten oder eines hintereinander geschalteten Gleichstroms und Wechselstroms* vornehmen. Dabei nimmt man zweckmäßig die Elektrolyse mit Stromdichten von etwa 500—1000 Amp. pro Quadratmeter in k. und dann mindestens etwa 3%, freien Chlorwasserstoff haltender oder in erwärmter, unter 1% freien Chlorwasserstoff haltender Goldchloridlsg. vor.

Kl. 40 c. Nr. 208085 vom 5/12. 1907. [18/3. 1909].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der brit.

Patentanm. vom 15/12. 1906 gewährt worden.)

Gustave Gin, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Zink aus Zinkerzen unter Benutzung des elektrischen Induktionsofens*. Bei diesem Verf. zur Gewinnung von Zink aus Zinkerzen unter Benutzung des elektrischen Induktionsofens, schmilzt man in dem Induktionsofen zunächst *Eisen* und bringt dann das, bei oxydischen Erzen, mit Kohle oder, bei Schwefelverb. mit Kohle u. Kalk gemischte Zinkerz darauf. Bei geschlossenem Ofen wird alsbald das Zink, etwa bei einer Temp. von 1600°, unter der Einw. des geschmolzenen Eisens, des Kalkes und der Kohle frei, scheidet sich in Dampfform ab und wird auf beliebige Weise kondensiert.

Kl. 42k. Nr. 207940 vom 18/10. 1906. [16/3. 1909].

Gustav Frerichs, Hannover, *Verfahren und Vorrichtung zur Angabe der Luftverdünnung mittels Vakuummeter unter Berücksichtigung des jeweiligen Barometerstandes.* Gemäß vorliegender Erfindung wird die Skala des Vakuummeters von einem Barometer so verschoben, daß der Unterdruck trotz wechselnden atmosphärischen Luftdrucks sofort mit Bezug auf den mittleren Luftdruck von 760 mm Quecksilbersäule abgelesen werden kann.

Kl. 42i. Nr. 207958 vom 21/2. 1908. [15/3. 1909].

N. Gerber's Co. m. b. H., Leipzig, *Vorrichtung zur selbsttätigen Abmessung verschiedenartiger Flüssigkeiten mit Hilfe einer gemeinsamen Druckquelle.* Diese Vorrichtung zur selbsttätigen Abmessung verschiedenartiger Fl. mit Hilfe einer gemeinsamen Druckquelle ist dadurch gekennzeichnet, daß die aus verschiedenen Vorratsbehältern heraustriegenden Flüssigkeiten Abmeßpipetten (Überlauf- oder Einstellpipetten etc.) zugeführt werden, die gemeinsam, gruppenweise oder eventuell auch einzeln durch ein die Ausflüsse der verschiedenen Pipetten regelndes Organ entleert werden.

Kl. 48c. Nr. 207001 vom 7/8. 1906. [18/2. 1909].

Chemische Fabrik Güstrow, Hillringhaus & Heilmann, Güstrow i. M., *Verfahren zur Herstellung weißgetriebenen Emails unter Verwendung von Titansäure als Trübungsmittel.* Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der Titansäure oder dem sie enthaltenden Emailsatz in geringer Menge Kobaltoxyd zugesetzt wird, um den gelblichen Farbton des Titansäureflusses zu decken. Durch dieses Verfahren wird es ermöglicht, an die Stelle der teureren u. wenig säurebeständigen Zinnglasur das billigere und beständigere Titanemail zu setzen.

Kl. 48a. Nr. 208126 vom 25/5. 1907. [17/3. 1909].

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

Patentanm. vom 29/5. 1906 gewährt worden.)

Sherard Osborn Cowper-Coles, London, *Verfahren zum Einlegen, Verzieren und Härten metallischer Oberflächen durch Behandlung der Metallgegenstände mit Dämpfen des Überzugsmetalls.* Nach vorliegendem Verf. setzt man die metallische Oberfläche oder ihre Teile, die überzogen werden sollen, einer Atmosphäre von Dampf desjenigen Metalles aus, welches darauf niedergeschlagen werden soll, und zwar unter Anwendung eines *reduzierenden Gases*, wobei sich das Überzugsmetall in seiner staubfreien Verteilung bei der Berührung mit der metallischen Oberfläche verbindet und so den gewünschten Überzug bildet.

Kl. 57b. Nr. 207319 vom 20/4. 1907. [24/2. 1909].

Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz b. Berlin, *Verfahren zum Umwandeln photographischer Silberbilder in Pigmentbilder durch Aufbringen einer flüssigen, durch Bichromat, Ferricyanalkali und Bromkalium unter Mitwirkung des Silberbildes umzuwandelnden Pigmentgelatineschicht.* Nach dem englischen Patent 17007/1905 werden photographische Silberbilder in Pigmentbilder dadurch umgewandelt, daß Pigmentpapiere mit einer Lsg. getränkt werden, die hauptsächlich aus Kaliumbichromat, Ferricyanalkalium und Bromkalium besteht; die so behandelten Papiere werden auf das Silberbild aufgequetscht, woraus durch Rk. mit dem Silberbild in dem Pigmentpapier ein unl. Bild entsteht, das entweder auf dem Silberbild oder nach Übertragung auf ein anderes Papier wie ein belichtetes Pigmentbild entwickelt werden kann. Diese Methode erlaubt, lediglich einfarbige Bilder herzustellen, und auch diese nur mit einem umständlichen Handverfahren.

Um diesem letzteren Übelstande abzuhelpen, dient das vorliegende Verf.; danach nimmt man in Rollen maschinell entwickelte Bromsilberbilder und überzieht diese auf einer Gießmaschine mit einer beliebigen Pigmentgelatine. Die durch die Pigmentgelatine verdeckten Bilder werden alsdann mit der erwähnten Lösung getränkt und können nun gegebenenfalls maschinell entwickelt werden. Man erspart auf diese Weise das Papier, auf welches sonst die Pigmentgelatine gegossen wird, und außerdem eine Menge Handarbeit, die das Verf. verteuert. Außer dieser Ersparnis erzielt man noch eine weitere Verbesserung dadurch, daß man die Bromsilberbilder nur entwickelt und nicht ausfixiert. Auf diese Weise wird der Prozeß viel sicherer, weil man die Gewißheit hat, daß kein Fixiernatron in den Bildern mehr vorhanden ist, das leicht Störungen veranlaßt. Da die Bilder nach der Umwandlung auch sonst fixiert werden müßten, erspart man eine Fixage. Um nun nach diesem Verf. auch mehrfarbige Bilder herzustellen, geht man auf folgende Weise vor: Auf die Bromsilberbilder wird, unter Benutzung von Schablonen und dergl. an verschiedenen Bildstellen, verschiedenfarbige Gelatine aufgetragen und unter Umständen das ganze mit einer gleichmäßigen Schicht von Farbgelatine übergangen, die die Grundfarbe bilden soll. Auf diese Weise erhält man bei der Entw. bunte Pigmentbilder.

Kl. 89a. Nr. 208026 vom 5/2. 1903. [19/3. 1909].

Hans Mathis, Otleben, Kr. Oschersleben, *Verfahren zum Krystallisieren von Zuckersäften*. Dieses Krystallisieren von Zuckersäften geschieht unter Erwärmung der im Krystallisationsgefäß befindlichen Füllmasse im Gefäßinnern ohne körperliche Heizflächen, um eine Zerstörung des Zuckers im Saft zu vermeiden u. gleichzeitig eine vorteilhafte Regel des Krystallisationsvorganges zu erzielen; es besteht darin, daß die Erwärmung der Füllmasse durch einen h. Luftstrom erfolgt, der über die Oberfläche der Füllmasse hinweggeleitet wird. Dadurch kann die Füllmasse längere Zeit auf einer bestimmten Temp. gehalten werden, wobei sie gleichzeitig in einer die Entw. der Krystalle begünstigenden Weise beeinflußt wird, da der h. Luftstrom einerseits durch die Erwärmung der Füllmasse ein gleichmäßiges Wachsen der Krystalle, andererseits eine diesem Wachsen entsprechende Verdunstung und Hinwegführung des in der Füllmasse enthaltenden W. bewirkt. Ist das Krystallisationsgefäß mit einer äußeren Heizvorrichtung, beispielsweise einem Dampfmantel, versehen, so bietet das neue Verf. den weiteren Vorteil, daß diese Heizvorrichtung entsprechend der Heizwirkung der heißen Luft kleiner gehalten werden kann.

Kl. 89i. Nr. 207354 vom 8/8. 1907. [1/3. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193112 vom 17/1. 1906; vgl. C. 1908. I. 784.)

Gösta Ekström, Limhamn, Schweden, *Verfahren zur Herstellung von Traubenzucker oder Äthylalkohol aus cellulosehaltigen Stoffen*. Die vorliegende Abänderung des Verf. des Hauptpatents beruht auf der Beobachtung, daß die ausgeschiedene Acid-cellulose sich durch Zusammenkneten u. gleichzeitiges Erhitzen auf eine 100° nicht übersteigende Temp. mit einer konz. Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure, in wasserlösliche Cellulose überführen läßt. Wenn das entstandene Gemisch in einer angemessenen Menge W. verd. wird, z. B. mit dem Drei- bis Vierfachen des Gewichtes der M., und diese Mischung dann unter dem Druck der Atmosphäre $\frac{1}{3}$ —1 Stde. lang gekocht wird, geht die Cellulose in Traubenzucker über, der in bekannter Weise mittels Gärung in Äthylalkohol übergeführt werden kann.