

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band I.

Nr. 26.

30. Juni.

Apparate.

Fr. Berger, *Glitschgas im Laboratorium*. Die Apparate nach dem System GLITSCH beruhen auf der Vergasung von *Leichtbenzin* im Brenner selbst. Der Vf. erörtert ihre Handhabung und ihre Vorzüge für das Laboratorium. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 309—12. 8/5. Liebefeld.) BUGGE.

Hans Fleißner, *Universaldreifuß*. Bei diesem *Dreifuß* sind die Füße nicht massiv, sondern hohl ausgebildet. In die Füße können entsprechende Stäbe mit Ringen oder Muffen eingeführt werden, wodurch es möglich wird, den Dreifuß nicht nur als solchen, sondern auch als *Filtriergestell*, *Kochgestell*, *Bürettenhalter*, als *Stativ* zum Einspannen von Kolben usw. zu benutzen. Um auch ein Filtrieren in Schalen oder sehr niedrige Gefäße zu ermöglichen, hat ein Fuß der Länge nach einen Schlitz, so daß man durch umgekehrtes Einfügen des mit einem Ring versehenen Stabes den Trichter möglichst tief stellen kann. — Gesetzlich geschützt; zu beziehen von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig. (Chem.-Ztg. 33. 398. 10/4. Przibram.)

BLOCH.

Arnold Hahn, *Einfache Verbesserungen an Laboratoriumsgeräten*. I. *Rückflußkühler*, der durch einfaches Umlegen sofort als *Destillationskühler* verwendet werden kann. An das Dampfrohr des gewöhnlichen Kühlers ist unterhalb des Vorstoßes ein schräges Glasrohr angeschmolzen, welches denselben äußeren Durchmesser hat, wie das in den Kolben eingeführte Kühlerende. Nach beendiger Rk. führt man zur Dest. das schräge Ansatzrohr in den am Kolben gebliebenen Kork ein u. gibt in den Vorstoß einen Stopfen mit Thermometer. Das seitliche Ansatzstück kann event. auch zum Ableiten entstehender oder eingeführter Gase dienen. Gesetzlich geschützt und zu beziehen von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, u. Gebr. MUENCKE, Berlin. — II. *Schale für Arbeiten mit Fetten und anderen zähen oder schmierigen Substanzen*. Bei dieser Schale ist der Boden in der Mitte wellenförmig aufgewölbt. An dieser spitz zulaufenden Welle kann man das Fett abstreichen und behält dadurch die Schalenränder frei. Die Schale wird auch aus Platin hergestellt. — Zu beziehen von den Ver. Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin. (Chem.-Ztg. 33. 472. 1/5.)

BLOCH.

Joh. Schumacher, *Neuer Destillierapparat*. Die Firma WW. JOH. SCHUMACHER in Köln a. Rh. 75 bringt einen neuen Destillierapp. zur Darst. von *destilliertem Wasser* in den Handel. Der besondere Vorzug dieses App. besteht in der guten Ausnutzung des Dampfes zur Vorwärmung des Kesselspeisewassers. (Pharmaz. Ztg. 54. 337. 28/4.)

HEIDUSCHKA.

C. Becker, *Flasche mit Haubenverschluß*. (Vgl. Fig. 67.) Hier ist die Haube oder Kappe nicht in den Hals eingeschliffen, sondern außen aufgeschliffen; ein Hineinfallen von Fremdkörpern in die Flasche aus dem Reinigungstuch ist ausgeschlossen. Die außen

erfolgende Einföpfung schließt eine Berührung des Inhalts mit dem Fett aus. Die Haube läßt sich, wenn festgesetzt, leichter lösen als der eingeschliffene Stopfen. Beim Erwärmen des Halses wird nicht die Flasche gebrochen, sondern allenfalls nur die Haube, die ersetzt werden kann. Die Entnahme des Inhalts geschieht leicht, weil der Hals innen glatt ist u. nach oben konisch zuläuft. Der Wulst unten am Halse gestattet ein Umbinden von Papier u. Leder oder ein Bestreichen oder Übergießen des Haubenrandes mit leicht entfernbarem Paraffin oder Wachs. Zur Entnahme kleiner Mengen dient die umgekehrte Haube als provisorisches Gefäß, aus welchem mit dem Löffel ohne Verlust entnommen werden kann. Die Haube kann zugleich als Meßgefäß dienen. — Gesetzlich geschützt. Zu beziehen, auch mit eingebannter Inschrift, von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau. (Chem.-Ztg. **33**. 481. 4/5. Maizières.)
BLOCH.

P. B. Dallimore, *Eine Pipettenwaschflasche*. (Vgl. Fig. 68.) Die Waschflasche dient dazu, Ndd. oder Ähnliches mit einer bekannten Menge W. auszuwaschen. Ein Glasrohr *A* (6 Zoll lang, 1 Zoll Durchmesser) hat unten ein Rohr *B* eingeschmolzen, in welches Glasrohr *C* dicht hineingepaßt werden kann. *C* ist am unteren Ende zugeschmolzen, hat aber etwa $\frac{3}{8}$ Zoll über der zugeschmolzenen Stelle ein Loch *F*. *C* ist innerhalb eines Glasrohrs in einer Gummikappe verschiebbar. *A* ist mittels einer Bürette graduiert, die Nullmarke befindet sich genau an der tiefsten Stelle des Loches *F*. Der ganze App. ist mittels Gummikork in eine größere Flasche eingebaut. — Zum Gebrauch zieht man *C* wenig höher, bringt durch Blasen bei *D* mittels *B* Wasser in *A*, bis die gewünschte Marke erreicht ist, läßt *C* dann nieder, bis wasserdichte Verbindung mit *B* erreicht ist, bläst bei *E*, worauf das W. aus *A* (oberhalb des Bodens von *F*, der Nullmarke) durch die Spitze von *C* ausfließt. (Pharmaceutical Journ. [4] **28**. 527. 17/4.)
BLOCH.



Fig. 67.

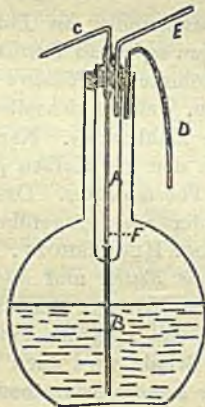


Fig. 68.

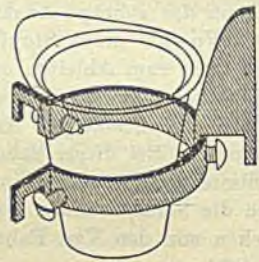


Fig. 69.

C. W. Easley, *Ein Ersatz für Zangen und Dreiecke in Exsiccatoren*. Die in Fig. 69 abgebildete Vorrichtung ist dazu bestimmt, die kostspieligeren Platinzangen und -dreiecke zu ersetzen. Aus einem 9 mm breiten, 1,8 mm dicken und 140 mm langen Messingstreifen wird ein Ring von ca. 45 mm Durchmesser gebogen. Die freien Enden biegt man rechtwinklig ab u. bildet sie zu Haltern aus. An der der Öffnung entgegengesetzten Seite lötet man einen Griff an, der einen dritten in derselben Ebene liegenden Halter bildet. In der Nähe der Unterkante führt man drei, je 120° zueinander geneigte Messingschrauben durch den Ring, deren Spitzen so

angebohrt werden, daß man kleine Stücke von 1 mm dickem Platindraht einführen und festpressen kann. Der Halter wiegt ca. 25 g. Zu beziehen von EIMER u. AMEND, New York City. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 463—64. April. Worcester. Mass., Clark Coll.)
ALEXANDER.

U. von Reden, *Über eine neue Quecksilberluftpumpe und ein neues Vakuummeter.* Die früher (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 64; C. 1907. I. 922) beschriebene Pumpe ist verbessert; statt der Schlauchverbindung zu dem zu evakuierenden Gefäß werden Kugeilglasschliffe benutzt (durchbohrte Glaskugel, die sorgfältig in eine halbkugelförmige Kugelschale eingeschliffen ist; beide Teile werden durch metallene Halbfedern zusammengehalten). Bei sorgfältigster Behandlung evakuiert die Pumpe — nach gutem Vorpumpen — in 13 Min. 500 ccm bis auf $\frac{1}{100000}$ mm aus.

Neu beschrieben wird ein *Spiralvakuummeter.* Ein auf einem Normalglasschliff aufsitzendes Rohrkreuz trägt eine mehrfach herumgeführte Glasrohrspirale, welche in ein enges U-Rohr endet. Das geschlossene Ende trägt eine Teilung, die 0,001 bis 0,006 des Gesamtvolumens des Meßgefäßes angibt, der offene Schenkel hat Millimeterteilung. Die Genauigkeit der Messung ist größer als beim MAC LEOD'schen Vakuummeter, weil zur Messung nur ein kleiner u. daher leicht beweglicher Hg-Tropfen ausreicht. Das Vakuummeter des Vfs. läßt sich ohne Schlauch- oder Rohrverbindungen an jeder Luftpumpe mit Normalschliff anbringen. — Bezugsquelle Dr. U. v. REDEN, Franzburg b. Gehrden b. Hannover. (Physikal. Ztschr. 10. 316—19. 1/5. [30/5.])
W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Die Geschichte des Wasserbades.* Der Vf. weist nach, daß das Wasserbad (bei den Alchimisten des Mittelalters Balneum Mariae, französisch Bain-Marie, in Deutschland Marienbad genannt) nicht identisch ist mit dem Thermospodion, welche Bezeichnung nur für ein Aschenbad zutrifft. Das Erhitzen in einem mit W. gefüllten Gefäß ist schon in einem Werk erwähnt, welches dem HIPPOKRATES (460—377? v. Chr.) zugeschrieben wird. Es war schon im 5. Jahrhundert v. Chr. im Gebrauch. Von der Küche, besonders der orientalischen Küche, kam es in die pharmazeutischen und kosmetischen Ateliers des Orients u. Ägyptens u. endlich in die chemischen Laboratorien. Die Bezeichnung dürfte nicht von dem Alchimisten MARIE, sondern von der ägyptischen Göttin ISIS herrühren, welche unter dem Namen PELAGIA oder MARINA die Göttin des Meeres war. In der Geheimsprache der hellenistischen Periode wurde das Wasserbad als „Isisbad“ mit der zur Göttin des W. gewordenen PELAGIA in Beziehung gebracht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 790—97. März. Halle a. S.)
BLOCH.

Louis Dubreuil, *Die wahren Atomgewichtswerte.* III. u. IV. *Die Bestimmungen von Stas.* (Forts. von S. 1447.) Vf. kritisiert die von STAS ausgeführten Synthesen des *Bleinitrats*, *Bleisulfats* und *Silbersulfids*, sowie die Analyse des *Silbersulfats* u. berechnet als scheinbare At.-Geww. aus dem Bleinitrat die Werte Pb = 208,9984, O = 16,0162, N = 14,0054, aus dem Bleisulfat die Werte Pb = 206,9971, O = 16,0250, S = 32,0062, aus dem Silbersulfid die Werte Ag = 107,9777, S = 32,0755, aus dem Silbersulfat die Werte Ag = 107,9939, O = 16,0274, S = 32,0080. Bei der Analyse des Silbersulfats ist der persönliche Fehler von STAS recht beträchtlich gewesen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 341—48. 348 bis 355. 20/4.)
DÜSTERBEHN.

B. Zsigmondy, *Aus dem Gebiete der Kolloidchemie*. Bericht über den Vortrag vor dem Österr. Ingenieur- u. Architektenverein. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 100—2. 15/4. [2/4.*] Göttingen-Wien.)

BLOCH.

Rudolf Krulla, *Adsorption mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse beim Aufsteigen von Salzlösungen in Filtrierpapier*. Läßt man in eine Salzlösung einen Streifen Filtrierpapier tauchen, so beobachtet man, daß der gelöste Körper in den ersten Teilen des Papiers, wo die Lsg. noch ziemlich konzentriert ist, stark absorbiert wird, daß die weiter aufsteigende, schon verdünntere Lsg. von den folgenden Teilen des Papiers wieder eines Teiles gelösten Stoffes beraubt wird und so weiter, bis nur mehr reines W. hochsteigt. Es besteht über diese Erscheinung zwar bereits eine ziemlich ausgedehnte Literatur, die Vf. ausführlich mitteilt; zu etwas anderen als zum rohen Trennen von Salz- oder Farbgemischen hat die Methode der *Beobachtung von Adsorptionserscheinungen am Filtrierpapierstreifen* aber noch nicht geführt, und vor allem sind diese Beobachtungen noch nie in mathematische Beziehungen zu irgendwelchen Adsorptionskonstanten gebracht worden.

Vf. beschreibt ausführlich Anordnung u. Ausführung seiner Adsorptionsvers. Die Schwankungen der Zimmertemperatur können vernachlässigt werden. Um von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft unabhängig zu sein, werden die Papierstreifen derart in ein Becherglas gehängt, daß sie mit einem einfachen Griff erst dann in die Fl. einzutauchen sind, wenn sich die Luft im Becherglas mit Feuchtigkeit gesättigt hat. Wirkt der Sauerstoffgehalt der Luft störend, so leitet man durch den Deckel, in dem die Papierstreifen befestigt sind, mit W. gesättigtes CO₂ ein. Erst durch einfache Überlegungen, dann genau mathematisch wird nun abgeleitet, daß das Verhältnis: $\frac{\text{adsorbiertes Salz}}{\text{Salz in Lösung}}$ keinen konstanten Wert hat, sondern mit zunehmender Verdünnung der Lsg. immer größer und schließlich unendlich groß wird. Aus ganz verdünnten Salzlsgg. wird somit alles Salz herausgenommen. Auf die ausführliche mathematische Behandlung des Problems soll ausdrücklich verwiesen werden, in Kürze wiederzugeben ist sie nicht.

Zur *Adsorption in Salzlösungsgemischen* wurden zahlreiche Vers. gemacht, deren Ergebnis folgendermaßen zusammengefaßt werden kann. Die Adsorptionsfähigkeit des Papiers gegen Salze, die ein gleiches Ion besitzen, ist geringer, wenn sie Komponenten gemischter Salzlsgg. sind, als wenn sie im gleichen Prozentsatz für sich allein gelöst sind. Es dürften sich hier die Verhältnisse ähnlich gestalten wie bei der Sättigung von W. mit Salzen oder besser wie bei der Zurückdrängung der Dissoziation eines Salzes durch Vermehrung der einen Ionengattung. Es werden dann in Lösungsgemischen auch die bisher für einzelne Salze abgeleiteten Formeln nur bedingungsweise Gültigkeit haben. Bei Lösungsgemischen von Salzen mit ganz verschiedenen Ionen beeinflussen sich diese bei der Adsorption nicht im geringsten.

Der Zusammenhaug zwischen den Adsorptionswerten und anderen chemischen Größen konnte bisher noch nicht in eine brauchbare Formel gekleidet werden. Nichtsdestoweniger bestehen aber solche Zusammenhänge, die sich jedoch alle auf den Zusammenhang mit der Dissoziation zurückführen lassen dürften. Kurz erörtert wird der Zusammenhang mit dem *Molekulargewicht*, der *Löslichkeit* und *Lösungswärme*, der *Spannungsreihe* und den *Bildungswärmen*. Die klarsten Beziehungen mit der Adsorption zeigt die *Dissoziation*. Schon früher wurde darauf hingewiesen, daß in Lösungsgemischen von Salzen mit gleichen Ionengattungen sich die Salze in ihrer passiven Adsorptionsfähigkeit zurückdrängen, während sie sich bei völliger Verschiedenheit der Ionen gegenseitig gar nicht beeinflussen. Andererseits werden

gerade stark dissoziierte Salze oft viel weniger adsorbiert als schwächer dissoziierte Salze.

Eine Erklärung wird durch die Annahme geliefert, daß die adsorbierten Salze an der Kontaktfläche Wasser—amorpher Körper total dissoziiert sind. Es wird daher umso mehr von einem Salz adsorbiert, je mehr man seine Dissoziation begünstigt, oder besser, je größer die Konzentration seiner Dissoziationsprodd. in der Lsg. ist. Hierdurch erklärt sich auch, warum in ganz konzentrierten Lsgg., wie sie den Filtrierstreifenunterss. meist nicht mehr zugänglich sind, die Menge adsorbierter Substanz mit steigender Konzentration wieder abnimmt, entsprechend den Erscheinungen bei der Leitfähigkeit. Unter gleichen Umständen wird jedes Salz verschieden stark adsorbiert, unabhängig von seinen Dissoziationseigenschaften, u. kommt daher jedem Salze eine Konstante zu, die seine passive Adsorptionsfähigkeit im Vergleiche mit anderen Salzen ausdrückt. Auf Grund dieser Annahme erscheint es auch erklärlich, warum manchmal die Versuchsfl. nach Zugabe eines Adsorbens sauer oder alkalisch wird. Der Adsorber vermag aber von beiden Ionen des Salzes verschiedene Mengen zu adsorbieren; es gelingt ihm aber diese Trennung, der Ionenladungen wegen, nur spurenweise.

Zum Schluß werden dann noch die Anwendungen auf die analytische Chemie, auf die qualitative und quantitative Analyse behandelt. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 307—48. 30/4. [3/2.])

LEIMBACH.

K. Jablczynski, *Über Diffusion durch Membranen*. Die üblichen Bestimmungsmethoden der Diffusionskoeffizienten sind sehr umständlich und auch unbequem in ihrer Handhabung. Aus diesem Grunde hatte Vf. eine neue Methode, nämlich der Diffusion durch dünne Membranen ausgearbeitet, welche die relativen Diffusionskoeffizienten der Salze in kurzer Zeit und in weiten Temperaturgrenzen bestimmen läßt. Sein Verf. besteht im folgenden: Eine Krystallisierschale von 600 ccm wird durch eine Paraffinwand in zwei gleiche Kammern geteilt. In der Zwischenwand bringt man eine kreisrunde Öffnung von ca. 3 cm Durchmesser an, und schließt dieselbe mittels einer Scheibe aus dünnem Zigarettenpapier. Nachdem die Krystallisierschale in einem Thermostaten befestigt, und in die beiden Kammern zwei Propellerrührer eingeführt sind, werden in die eine Kammer 250 ccm W., in die andere dagegen 250 ccm der zu untersuchenden Lsg. gegeben, u. die Rührer in Bewegung gesetzt. In bestimmten Zeitabschnitten entnimmt man gleichzeitig Proben der beiden Fl. und analysiert dieselben. Auf solche Art und Weise lassen sich zwar nur die relativen Diffusionskoeffizienten bestimmen, da die Konstanten des beschriebenen Apparats unbekannt sind, aber die erhaltenen Verhältniszahlen stimmen sehr gut sowohl mit der Theorie, wie auch mit den andererseits experimentell ermittelten Daten. So erhielt Vf. bei 25° für n. Lsgg. folgende Verhältnisse ihrer Diffusionskoeffizienten (D):

$$\frac{D_{\text{KCl}}}{D_{\text{NaCl}}} = 1,22; \quad \frac{D_{\text{HCl}}}{D_{\text{NaCl}}} = 2,00; \quad \frac{D'_{1/2-n. \text{NaCl}}}{D'_{1/2-n. \text{NaCl}}} = 0,94.$$

(Journ. de Chim. physique 7. 117—28. 12/5. [28/2.]; Chemik polski 9. 49—51. Friebourg. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

Felix Ehrenhaft, *Eine Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums*. Die neue Methode ist in Voraussetzung und Ausführung einfacher als die bisher vorgeschlagenen. Überdies ist der bisher angenommene Wert von e augenscheinlich zu klein. Läßt man einen Gleichstromlichtbogen von ca. 40 Volt und 3—4 Amp. zwischen zwei Metallelektroden übergehen, so sind die abgeschleuderten Teilchen von Metall oder Metalloxyd mkr. oder ultramkr. leicht zu

verfolgen. Saugt man Luft mit den suspendierten Teilchen in ein elektrisches Feld, so bewegen sich die Teilchen nach der Anode und der Kathode. Kann man deren M . und Ladung bestimmen, so hat man e auf einem einfachen u. neuen Weg gefunden. Der Vf. bestimmt die Fallgeschwindigkeit und die Beweglichkeit im elektrischen Felde an Silberteilchen mit Hilfe des Okularmikrometers u. findet für die positiven und negativen Teilchen die gleiche Beweglichkeit (im elektrostatischen Feld 1 pro cm im Mittel $4,19 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$).

($1,251 \times 10^{-2} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$) kombiniert, ergibt der Wert unter Benutzung der STOKESSchen Formel: $e = 4,46 \times 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten. Die beiden Einzelbest. sind mit 5% Unsicherheit behaftet. Die kleinen Metallmassen, deren MM . für Silber u. Platin von der Ordnung 10^{-12} g sind, tragen also die Ladung eines Ions. Der Radius läßt sich auch direkt mkr. bestimmen, wenn man die Teilchen auf einem Objekträger auffängt u. bei ca. 2000-facher Vergrößerung betrachtet. Der mittlere Radius der Teilchen wird für Ag zu $3,3 \times 10^{-6}$, für ZnO zu $4,7 \times 10^{-6}$ cm gefunden. Für Zinkwolle ergibt sich eine mittlere Beweglichkeit von $2,83 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$.

Die letzten beiden Best. ergeben für die Ladung von Silber und Zinkwolle 4,51 und $4,68 \times 10^{-10}$ elektrostatische Einheit. Ein ähnlicher Wert ($4,69 \times 10^{-10}$) ergibt sich aus der PLANCKSchen Strahlungstheorie und aus RUTHERFORDS Best. der Doppelladung eines α -Teilchens (Physikal. Ztschr. 10. 42; C. 1908. II. 1853) ($4,65 \times 10^{-10}$). Die früheren Best. scheinen also tatsächlich zu zu kleinen Werten geführt zu haben. (Physikal. Ztschr. 10. 308—10. 1/5. [8/4.] Wien. I. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

B. Kaniewski, Über Thermoketten. Werden drei Gefäße mit demselben Elektrolyt, z. B. einer $\frac{1}{10}$ -n. KCl-Lsg. gefüllt, mittels Heber miteinander verbunden, in die beiden endständigen Gefäße Pt-Elektroden eingeführt, leitend verbunden, u. schließlich das eine Elektrolytgefäß allmählich erwärmt, so liefert eine derartige Kette einen bestimmten elektrischen Strom, welcher mit steigendem Temperaturunterschied der beiden Elektroden zunimmt. Dies ist nach der Bezeichnung des Vf. eine Thermokette erster Art. Bestehen die beiden Elektroden aus demselben Metall, dessen Salz den Elektrolyt bildet, so sind dies Thermoketten zweiter Art. Auf dieselbe Art und Weise kann man Thermoflüssigkeitsketten, Thermokonzentrationsketten etc. bilden. Vf. hatte die EMKK. einer Reihe solcher Ketten nach der potentiometrischen Methode von CLARK gemessen. Es wurden von *Thermoketten erster Art*: Pt | $\frac{1}{10}$ -n. KCl | Pt u. Pt | $\frac{1}{10}$ -n. KCl | Pt untersucht, wobei ihre EMKK. (π) fast eine lineare Abhängigkeit von dem Temperaturunterschied ($t_2 - t_1$) der beiden Elektrolyten aufwiesen, also: $\pi = f(t_2 - t_1) = b \cdot \Delta \cdot t$ war. Von *Thermoketten zweiter Art* wurden folgende untersucht: Cu | $\frac{1}{10}$ -n. KCl | Cu; Cu | $\frac{1}{10}$ -n. KCl | Cu; Cu | $\frac{3}{10}$ -n. KCl | Cu; Cu | $\frac{1}{10}$ -n. NH_4Cl | Cu; Cu | gesättigte NH_4Cl -Lösung | Cu; Cu | $\frac{1}{10}$ -n. CuSO_4 | Cu und Zn | $\frac{3}{10}$ -n. ZnSO_4 | Zn. Ihre EMKK. stiegen ebenfalls mit wachsendem Temperaturunterschied der beiden Elektrolyte, aber nicht direkt proportional demselben. Für die *Thermokonzentrationskette*: Cu | $\frac{1}{10}$ -n. KCl | $\frac{3}{10}$ -n. KCl | Cu wurde ein Steigen der EMK. beim Erwärmen der konz. KCl-Lsg., dagegen ein Abnehmen der EMK. beim Erwärmen der verd. KCl-Lsg. beobachtet. Dabei verlief die Änderung der EMK. mit dem Temperaturunterschied der beiden Elektrolytlsgg. fast geradlinig, u. die beiden Geraden bildeten mit der Horizontalen fast dieselben Winkel. Die EMK. der *Thermodynamischenkette*: Cu | $\frac{1}{10}$ -n. CuSO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. ZnSO_4 | Zn stieg beim Erwärmen der CuSO_4 -Lsg. und fiel beim Erwärmen der ZnSO_4 -Lsg. — Das Zustandekommen eines elektrischen Stromes in den Thermoketten erster Art





kann nur vom Standpunkte der NERNST'schen Theorie erklärt werden. Die EMKK. solcher Ketten werden nämlich durch die Unterschiede des osmotischen Druckes, welche zwischen der w. und k. Elektrolytlsg. bestehen, hervorgerufen. Die Abhängigkeit ihrer EMK. (π) von dem Temperaturunterschied ($T_2 - T_1$) wird durch die Gleichung:

$$\pi = K \cdot \frac{u - v}{u + v} \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2} \cdot \log \frac{T_1 + T_2}{2 T_1}$$

ausgedrückt, in welcher K eine Konstante, u u. v die Wanderungsgeschwindigkeiten des betreffenden Kations und Anions bedeuten. Wegen der Unkenntnis dieser letzteren Größen für verschiedene Temp. konnte die Gültigkeit obiger Gleichung experimentell nicht geprüft werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. physik. Teil. 115—30. 9/5. Toula. Gewerbeschule.) V. ZAWIDZKI.

G. Gerald Stoney, *Die Tension von elektrolytisch abgeschiedenen Metallblättchen*. Durch Elektrolyse niedergeschlagene metallische Überzüge neigen dazu, abzublättern, wenn sie eine bestimmte Dicke erreicht haben. Dies ist der Fall beim Nickel, Silber, Antimon und anderen Metallen. Die Abscheidung des Metalls erfolgt unter einer gewissen Spannung, die sich auf das Material, auf dem sich das Metall niederschlägt, überträgt. Wenn z. B. Ni auf der einen Seite einer dünnen Metallplatte sich abscheidet, kann diese Spannung beobachtet werden. Aus dem Betrag der Krümmung 0,32 mm dicker Stahlstreifen, auf denen aus einer Lsg. von Ni-Ammoniumsulfat Ni abgeschieden wurde, und aus der Dicke des Nd. konnte die Spannung berechnet werden, unter der das Ni sich niederschlägt. Die erhaltenen Zahlenwerte werden tabellarisch mitgeteilt. Bei 80—90° erhaltene Ndd. ergaben eine geringere Spannung als bei tieferer Temp. entstandene, was mit der Beobachtung im Einklang steht, daß dicke Ni-Ndd. leichter bei höheren Temp. zu erhalten sind. Die Konzentration der Ni-Lsg. scheint die Spannung, unter der das Ni abgeschieden wird, nicht zu beeinflussen. Werden die bei den Verss. benutzten Stahlbänder auf Rotglut erhitzt, so daß sie sich wieder strecken, so beträgt die zurückbleibende Krümmung etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ der ursprünglichen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 172—75. 6/5. [4/2.*].) BUGGE.

A. Dufour, *Über einige neue Experimente zur Hypothese der Existenz positiver Elektronen bei niederen Temperaturen in gewissen elektrischen Entladungsröhren*. Zusammenfassung früherer Veröffentlichungen, siehe S. 1223 und 1377. (Le Radium 6. 117—21. April. [4/4.] Paris. École norm. sup. — Lab. de Phys.) BUGGE.

Enrico Clerici, *Vereinfachte Anordnung zur Bestimmung des Brechungsexponenten mit dem Mikroskop*. Der Vf. hat früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 336) eine Methode angegeben, Brechungsexponenten mkr. zu bestimmen. Auf einen Objektträger ist ein kleiner Zylinder aufgekittet, in dessen Innerem ein kleines rechtwinkliges Prisma auf dem Objektglas sitzt. Unter dem Prisma ist ein Strich in den Objektträger geritzt, dessen Verschiebung durch die in das Zylinderchen angefüllte Fl. mikrometrisch gemessen wird. Die Teilung wird durch Fl. von bekanntem Index geeicht. Der Vf. ersetzt das eine Prisma durch zwei, die verschieden gegeneinander gestellt werden (  und ). Am rationellsten ist folgende Anordnung. Die beiden Striche u. ein dazu senkrechter Querstrich () werden in die Unterseite des Objektträgers eingeritzt, in die Oberseite wird eine \surd -förmige Rille angebracht, in der sich der Tropfen der zu untersuchenden Fl., mit einem Deckglas zugedeckt, befindet, so daß man mit einem Mikroprisma auf der zu untersuchenden Fl. arbeitet. Die scheinbare Entfernung der beiden Striche

wird mit einem Okularmikrometer oder einer ähnlichen Vorrichtung gemessen. Die Genauigkeit der Methode beträgt bei zwei vom Vf. selbst präparierten Objektträgern 0,0016—0,0034. — Eine noch einfachere Methode zur Best. des Brechungs-exponenten einer Fl. ist folgende. Gläser von bekanntem Brechungsvermögen (SCHOTT UND GEN., Jena) werden fein gepulvert und in ausgezogenen Reagensgläsern aufbewahrt. Ein wenig Glaspulver gibt man zu der zu untersuchenden Fl. und beobachtet mkr. die Verschiebung der BECKE'schen Linie. So kann man den Brechungs-exponenten der Fl. zwischen zwei benachbarte und bekannte von zwei Glassorten einschließen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 351—55. 4/4.*)

W. A. ROTH-Greifswald.

Georges Meslin, *Über die Polarisation durch seitliche Diffusion.* (Vgl. S. 397.) Schickt man einen Strahl natürlichen Lichtes durch eine durchsichtige Fl., wie W., A. etc., und prüft sie in senkrechter Richtung zum Lichtstrahl, so beobachtet man eine seitliche Erleuchtung. Man kann feststellen, daß das so zurückgeworfene Licht polarisiert ist, und daß die Polarisationsebene bestimmt wird durch den einfallenden Lichtstrahl und die Gerade, in welcher man seitlich das Lichtbündel beobachtet. Wenn aber in der Fl. krystallinische Partikelchen suspendiert sind, so zeigt sie eine Erscheinung von Diffusion, welche die Menge des seitlich zurückgeworfenen Lichtes vergrößert u. die Menge an polarisiertem Licht im allgemeinen verringert, während die Polarisationsebene noch mit der Diffusionsebene zusammenfällt. Von dieser Regel machen diejenigen Fl. eine Ausnahme, welche *Borsäure* enthalten u. einen über 1,42 liegenden Brechungsindex besitzen. Prüft man diese Fl. senkrecht zum einfallenden Licht, so zeigt es sich, daß das so zurückgeworfene, teilweise polarisierte Licht eine Polarisationsebene besitzt, welche senkrecht zur Diffusionsebene (negativer Dichroismus) liegt. Außerdem zeigen die meisten Fl. in Ggw. von *Borsäure* spontanen Dichroismus. Die oben erwähnte Anomalie ist aber weder eine notwendige Folge von spontanem Dichroismus im allgemeinen, noch von spontanem, positivem Dichroismus. Die *Pyrogallussäure* nimmt die gleiche Ausnahmestellung wie die *Borsäure* ein, dagegen zeigt die *Gallussäure* die erwähnte Anomalie nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1095—97. [26/4.]) DÜSTERBEHN.

Edmond Bauer, *Über die Strahlung und die Temperatur der Flammen.* (Vgl. S. 497 und 1794.) Zur Erklärung der Emission von Linien- und Bandenspektren durch gefärbte Flammen nimmt man entweder an, daß eine rein thermische Erscheinung vorliegt, oder, mit PRINGSHEIM, daß chemische Lumineszenz die diskontinuierlichen Flammenspektren erzeugt und die Metallsalze durch die Flammengase reduziert werden. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der *Emission* und *Absorption* der Flammen des Bunsenbrenners für die aus CaF_2 restierenden Strahlen und für die D-Linie des Na. Die erhaltenen Resultate sprechen zugunsten der Erklärung als thermische Erscheinung. Die Temp. ist der Hauptfaktor bei der Emission der Linienpektren, wenigstens für die Hauptserien der Alkalimetalle. Innerhalb der Flamme existiert (abgesehen vielleicht vom blauen Kegel) keine Lumineszenz. Wenn auch, wie beim PRINGSHEIM'schen Vers., einige chemische Rkk. zur Emission der D-Linie erforderlich sind, so ist ihr Einfluß doch nur indirekt, indem sie Lichtzentren erzeugen. Die Emissionszentren sind entweder Metallatome oder positive Ionen (nach LENARD und STARK).

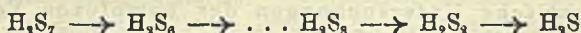
FREDENHAGENS Theorie (Ann. der Physik [4] 20. 133; C. 1906. II. 158), nach welcher der Sauerstoff zur Erzeugung der Oxydationsspektren darstellendes Flammenspektren nötig sei, wird vom Vf. nicht gebilligt. Er bemerkt dazu folgendes: Die Konzentration des O im Innern der Flamme ist minimal. Im äußeren Konus, in dem sich die Oxydationsvorgänge am intensivsten abspielen, ist die Differenz zwischen der Emissionstemp. der D-Linie ebenso groß wie in der Mitte der Flamme.

Wenn Chlordämpfe, den Brenngasen der Bunsenflamme beigemischt, die Emission der Linienspektren der Metalle hemmen, so spricht dies nicht für die Notwendigkeit des O, sondern nur die Schädlichkeit des Cl, das die Reduktion der Metallsalze verhindert. (Le Radium 6. 110—16. April. [16/4.] Paris. Lab. de Phys.; École de Phys. et de Chim.)
BUGGE.

Pietro Falciola, *Neue kryoskopische Untersuchungen über Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten.* (Gaz. chim. ital. 39. I. 398—405. — C. 1908. II. 1802.) ROTH-Cöthen.

Anorganische Chemie.

G. Bruni und A. Borgo, *Über Wasserstoffpersulfide.* In Fortführung ihrer Arbeit haben Vf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 745; C. 1908. I. 595) nach der Methode von BLOCH und HÖHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1961. 1971. 1975. 1980; C. 1908. II. 218. 219. 220. 221) Hydrotri- und -disulfid dargestellt und die Angaben der genannten Forscher vollständig bestätigen können. Hydrotrisulfid ergab, wie bereits SCHENCK u. FALCKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2600; C. 1908. II. 1009) für diese Verb. gefunden, in Bromoform die Mol.-Geww. 91,1, 94,6, 96,8, ber. für H_2S_3 98,2, Hydrodisulfid 67,1, ber. für H_2S_2 66,1. Wie bereits BLOCH angenommen, bildet weder das Hydrotrisulfid bei Zusatz von Schwefel die höheren Polysulfide zurück, noch auch das Disulfid das Trisulfid. Der allmähliche Abbau der verschiedenen Wasserstoffpersulfide:



ist also kein umkehrbarer Vorgang. Die Wasserstoffpersulfide sind bei gewöhnlicher Temp. metastabile Verbb, die durch indirekte Rkk. entstehen, deren Zers., einmal begonnen, allmählich vorschreiten, aber niemals wieder umgekehrt werden kann. Vf. verfahren bei diesen Unterss. in der Weise, daß sie H_2S_3 und H_2S_2 in Berührung mit S ließen und, wenn davon etwas gel., die erhaltene Fl. analysierten, die kryoskopische Erniedrigung in Bromoform bestimmten und mit der verglichen, welche zu erwarten war, wenn der S gebunden oder auch nur gel. im Hydrotri-, bezw. -disulfid wäre. Außerdem verfahren Vf. noch in der Weise, daß sie H_2S_3 , bezw. H_2S_2 in Bromoform lösten, die EE. der Lsgg. bestimmten, Schwefel hinzufügten u. die dadurch bedingte Erniedrigung ermittelten. Alle diese Verss. sprachen gegen eine Wiedervereinigung von Hydrotri- und -disulfid mit S.

Vf. wenden sich schließlich noch gegen die Kritik von PATERNÒ (S. 425) unter Hinweis auf die Arbeit von BORGO und AMADORI (S. 1142), die die Genauigkeit der Formel S_8 und der von den Vfn. angenommenen kryoskopischen Konstante für Bromoform bestätigt hat. Bei den von PATERNÒ mitgeteilten Versuchsergebnissen weisen Vf. mehrere Rechenfehler nach, u. zeigen, daß, wenn man bei den PATERNÒschen Verss. von den ungenaueren Zahlen mit $\Delta > 3^\circ$ absieht, die Differenz statt $-6,8\%$ im Mittel nur $-1,3\%$ beträgt. Verss. von den Vfn. mit den von PATERNÒ angewandten Substanzen CS_2 und S bestätigten auch im wesentlichen die früheren Ergebnisse. Ferner ist entgegen PATERNÒ ein eigentlicher Gegensatz zwischen den Ergebnissen der Vf. und denen von BLOCH und HÖHN, sowie von SCHENCK und FALCKE nicht vorhanden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 355—61. 4/4. Padua. Allgem. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

F. D. Chattaway, *Über die Entdeckung des Broms.* Der Vf. schildert die Geschichte der Entdeckung des Broms durch ANTOINE JÉRÔME BALARD (um 1826),

welche im Vergleich zu derjenigen der anderen Halogene am wenigsten Aufregung hervorbrachte. (Chem. News 99. 205—6. 30/4.) BLOCH.

F. D. Chattaway, *Über die Entdeckung des Jods*. Die Geschichte des Jods zeigt, daß COURTOIS diesen Körper entdeckte (1812) u. in reinem Zustand herstellte, daß COURTOIS, welcher seine Arbeit der industriellen Darst. von Salpeter widmete, u. dessen Freunde DESORMES u. CLEMENT sich nur kurz mit ihm beschäftigten, daß auf ihren Wunsch GAY-LUSSAC den Körper gründlich untersuchte, seine nahe Verwandtschaft zu Chlor u. seine elementare Natur feststellte u. ihm den Namen gab. Der 6. Dez. 1813, der Tag, an welchem GAY-LUSSAC vor dem Institut Imperial de France sprach, darf als die Zeit gelten, von welcher die genauere Kenntnis des Jods datiert. DAVY tat wenig mehr, als diese Entdeckungen in England bekannt zu machen (11. Dez. 1813). (Chem. News 99. 193—95. 23/4.) BLOCH.

P. Pascal, *Beitrag zur Kenntnis der komplexen Verbindungen*. (Chemische und magnetische Untersuchungen.) (Forts. von S. 1738.) (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1908. II. 578. 842. 1911.) Nachzutragen ist folgendes. Setzt man die Oxydationsgeschwindigkeit des Ferrosulfats (1,94 g Fe pro l) bei $0^\circ = 1$, so ist diejenige des Ferrometaphosphats = 450, des Ferrooxalats = 5500, des Ferropyrophosphats = 7000. Jeder Zusatz zu diesen Lsgg., welcher die komplexe Gruppe $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ zerstört (SS. oder Natronlauge), verringert die Oxydierbarkeit, während alle Zusätze, welche die Dissoziation dieses Komplexes verhindern (Pyrophosphat oder NH_3) die Oxydierbarkeit erhöhen. Ebenso wächst die Oxydationsgeschwindigkeit bei gleichbleibender Konzentration, sobald die Temp. steigt.

III. Magnetische Untersuchungen der komplexen Verbindungen. Die Bestst. der magnetischen Empfindlichkeit wurden mit Hilfe des QUINCKE'schen U-Röhrenapp. an mehr als 100 Lsgg. ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Unters. lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen. In allen Fällen, wo in Lsg. das metallische Ion eines Salzes mit seiner Valenz in ein komplexes Ion oder ein Kolloid übergeht, verliert das Metall in der neuen Verb. einen Teil oder die Gesamtheit der magnetischen Eigenschaften, welche es in seinen normalen Salzen besitzt. Diese Abschwächung der magnetischen Eigenschaften kann selbst bis zur Umkehrung führen. In einer Reihe von komplexen Salzen kann man die Abnahme der analytischen Merkmale und magnetischen Eigenschaften eines Metalles vergleichsweise verfolgen und feststellen, daß die *chemischen und magnetischen Eigenschaften* eng miteinander verbunden sind, so daß jede Veränderung der ersteren eine Verschiebung der letzteren im gleichen Sinne zur Folge hat. (Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 520—74. April.) DÜSTERBEHN.

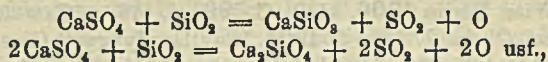
Herbert Edmeston Watson, *Über die Wellenlängen der Linien im sekundären Spektrum des Wasserstoffs*. Der Vf. gibt einleitend einen Überblick über die Entw. der Kenntnisse von den beiden Spektren des Wasserstoffs. Er hat unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln eine Neubest. der Wellenlängen der Linien des sekundären H-Spektrums vorgenommen. Die Platten wurden 16 Stdn. lang exponiert. Die Messungen wurden mittels Rowland-Konkavgitter ausgeführt. Über dem H-Spektrum wurde auf jeder Platte das Spektrum des Fe-Bogens aufgenommen. Die Werte für die Wellenlängen und die relativen Intensitäten der Linien werden tabellarisch mitgeteilt und mit den Messungen HASSELBERG'S und anderer Autoren verglichen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 189—204. 6/5. [11/3.*] London.) BUGGE.

Camille Matignon, *Gleichgewicht zwischen flüssigen und festen Phasen im System $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Schmelzen des Schnees*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 476—79. 20/5. — C. 1909. I. 1384.) BLOCH.

W. H. Schramm, „*Sal armonicum*“ mit der Bedeutung *Solmiak*. (Vgl. v. LIPPMANN, S. 1226.) In einem 1532 bei PETER JORDAN in Meintz (Mainz) gedruckten Büchlein über die Reinigung der Kleider von Flecken etc. steht: „Grün zu färben. Zwey theyl Grünsapan/eyn. dritteyl Salarmonicum/reyb es gantz wol miteynander/leg es in starcken Essig/inn dissen essig leg das Holtz/Beyn/oder Horn/deck es fest zue/und lass darin ligen biss es grün genüg wirt.“ Das *Sal armonicum* hat also hier die Bedeutung *Salmiak*. Die kleine Druckschrift wurde für die Geschichte der Färberei und der chemischen Wäscherei bisher fast gar nicht verwertet. (Chem.-Ztg. 33. 529. 18/5. Montanist. Hochschule. Leoben.) BLOCH.

H. O. Hofman und W. Mostowitsch, *Das Verhalten des Calciumsulfats allein und in Gegenwart von Kieselsäure, Eisenoxyd und Bleioxyd bei hohen Temperaturen*. Gips hat in letzter Zeit als sulfurierender oder basischer Zuschlag für das Verblasen von oxydischen Nickelerzen im Konverter, beim CARMICHAEL-BRADFORDschen Prozeß als Zusatz zu sulfidischen Bleierzen im Konverter etc. an Bedeutung gewonnen. Die Vff. studierten deshalb sein Verhalten beim Erhitzen, indem sie chemisch reines Material in einem Platinschiffchen, das sich in einem Quarzrohr befand, mittels des HERAEUSSchen Widerstandsofens in einem Strome gereinigter und getrockneter Luft erhitzen. An das Rohr waren Absorptionsgefäße mit Jodkaliumstärkelsg., mit HCl angesäuertem BaCl₂-Lsg. und schließlich mit Br-Dämpfen gesättigter BaCl₂-Lsg. angefügt. — Die Ergebnisse der Vff. sind die folgenden:

Wasserhaltiges CaSO₄ (mit 20,25% H₂O) verliert bei 500° 19,87% des W., ist jedoch erst bei 900° völlig wasserfrei. — Wasserfreies CaSO₄ bleibt, bei Atmosphärendruck im trockenen Luftstrom erhitzt, bis 1200° unverändert und beginnt dann zu zerfallen in CaO und SO₂, welch letzteres weiter dissoziiert in O u. SO₂. Der Grad der Zers. des CaSO₄ hängt ab von der Dauer der Erhitzung und der Temp., bei 1360° beginnt es unter Zers. zu schm. Die bei 1400° resultierende emailleartige Schmelze besteht aus einem Gemisch von CaSO₄ und CaO, deren Mengenverhältnis mit den genannten Faktoren variiert; z. B. betrug der Gewichtsverlust nach 20 Min. Erhitzen auf 1400° 42,1%. — Die Zers. des CaSO₄ durch SiO₂ beginnt bei 1000° und ist bei 1250° beendet. Das Zersetzungsprod. enthält nur CaO und SiO₂; die Rkk. dürften sein:



je nach dem Molekularverhältnis der Mischung. Die *Bildungstemp. der Calciumsilicate* muß unterhalb ihrer Schmelzpunkte liegen. — Reines Eisenoxyd bleibt beim Erhitzen auf 1500° chemisch unverändert und sintert nur zusammen. Die Zers. des CaSO₄ durch Fe₂O₃ beginnt bei 1100° und ist bei 1250° beendet. Das neben SO₂ + O gebildete *Calciumferrit*, CaO·Fe₂O₃, ist bei 1250° fl. u. hat die Neigung, CaSO₄ aufzulösen u. zu zers., was auf die Existenz calciumreicherer Ferrite schließen läßt. Die Verb. CaFe₂O₄ ist von SS. nur schwer angreifbar. — *Reines PbO übt auf CaSO₄ keine zersetzende Wrkg. in der Hitze aus.*

An die B. des Calciumferrits knüpfen die Vff. folgendes an: Ein basisches Ofenfutter wird um so rascher verschlackt, je basischer, d. h. hier je eisenreicher eine Schlacke ist, wogegen *Schlacken* mit einem mittleren Kieselsäuregehalt das Futter weniger rasch zerfressen. Die Ursache hierfür beruht eben in der B. von leicht schmelzbarem Calciumferrit. Dagegen bildet sich Magnesiaferrit viel weniger leicht, jedenfalls erst oberhalb 1500°, d. h. ein Magnesitfutter wird durch Eisen oder Eisenoxyd viel schwerer angegriffen als ein Kalksteinfutter, was auch die Erfahrung in der Praxis beim basischen Stahlprozeß bestätigt. (Bullet. of the Americ. Inst. of

Min. Ing. 1909. 51; Sprechsaal 42. 219—20. 15/4. Massachus. Inst. of Technol. Boston. Mass.) BLOCH.

J. D'Ans, *Untersuchungen über Calciumalkalisulfate*. Experimentell bearbeitet mit O. Schreiner. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1776; C. 1908. II. 19 und frühere.) Die Vff. haben die Existenzgebiete u. einige Bildungstemp. für alle Alkali-calciumsulfate bestimmt im Temperaturintervall von 0—100°, nämlich für die Verb. $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$, $(NH_4)_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$, $Rb_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$, $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$, $Rb_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$, $Cs_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$, $K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$, $(NH_4)_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$, Glauberit ($Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$) und ein labiles Doppelsulfat des Na u. Ca. Weder bei Tl, noch bei Li konnten Andeutungen der Existenz von Doppelsulfaten gefunden werden. Na nimmt eine gesonderte Stellung in der Reihe der Alkalisulfate ein. Die übrigen Elemente geben Verb., die sich von drei Typen ableiten lassen. Welches Doppelsulfat das Alkalisulfat von den drei Verbindungstypen bildet, hängt vom Atomgew. (besser vom Molekularvolumen des Alkalisulfats) ab, NH_4 steht in dieser Reihe zwischen K und Rb. Es hat den Anschein, als ob das *umfangreichere Molekül* des Alkalisulfats *krystallwasserfreie Salze* vorziehe; teilweise kann diese Wrkg. durch Temperaturerniedrigung aufgehoben werden.

Natrium-Calciumsulfate. *Glauberit*. Ein Grenzpunkt Gips-Glauberit wurde bei 60° bestimmt; 1000 g Lsg. enthielten 1,35 Mol. Na_2SO_4 und 0,027 Mol. $CaSO_4$; 1000 Mol. H_2O , 30,2 Mol. Na_2SO_4 u. 0,604 Mol. $CaSO_4$. — *Labiles Calcium-Natriumsulfat*. Das nach FEITZSCHE (Ztschr. f. prakt. Ch. 72. 291 [1857]) in sauren Lsgg. dargestellte nadelförmige Salz ist identisch mit dem stabilen sauren Salz von D'ANS (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 419; C. 1907. II. 18). Dieses Salz entsteht zuerst da, wo die B. von Glauberit zu erwarten wäre, und die Umwandlung in den stabilen Glauberit kann außerordentliche Verzögerungen erleiden, aber es wandelt sich stets beim Impfen mit Glauberit in diesen nach kürzerer oder längerer Zeit um. Dem Salz kommt die Formel $CaSO_4 \cdot 2NaSO_4 \cdot 2H_2O$ zu, u. es dürfte identisch sein mit dem Salze von VAN'T HOFF (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 478; C. 1905. II. 71) und CAMERON, BELL und ROBINSON (Journ. of Physical Chem. II. 409; C. 1907. II. 1010). — Kalium-Calciumsulfate. Syngenit-Gips. Für 25°: 1000 g Lsg. : 0,173 Mol. K_2SO_4 : 0,012 Mol. $CaSO_4$, bzw. 1000 Mol. H_2O : 3,22 Mol. K_2SO_4 : 0,223 Mol. $CaSO_4$ in guter Übereinstimmung mit VAN'T HOFF, WILSON (Sitzungsber. Kgl. Akad. Wiss. Berlin 1900. 1142; C. 1901. I. 418) u. CAMERON, BREAZEALE (Journ. of Physical Chem. 7. 335; C. 1904. II. 501). Syngenit-Gips Grenzpunkt 0°: 1000 g Lsg. : 0,119 Mol. K_2SO_4 : 0,0064 Mol. $CaSO_4$, 1000 Mol. H_2O : 2,1 Mol. H_2SO_4 : 0,113 Mol. $CaSO_4$. Aus dem Diagramm ergibt sich, daß von 31,8° an mit steigender Temp. das Pentasalz ein immer größer werdendes Konzentrationsintervall einnimmt. Unterhalb 31,8° ist nur Syngenit existenzfähig. Ein Umwandlungspunkt gemäß: $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 2H_2O + K_2SO_4$ ist nur unterhalb des kryohydratischen Punktes zu erwarten.

Ammonium-Calciumsulfate. Als oberste Grenze für die $(NH_4)_2SO_4$ -Konzentration ist die Kurve für gesättigte Ammoniumsulfatlsgg. anzunehmen, die durch die Sättigung von Gips nicht bedeutend verschoben wird. Bei niederen Temp. ist in relativ konz. Lsgg. der *Syngenit* beständig, der auch unter 0° wohl beständig ist. Bei sinkender $(NH_4)_2SO_4$ -Konzentration wird bei diesen Temp. nach dem Syngenit sofort das Gipsfeld zu erwarten sein. Steigt die Temp., so schiebt sich zwischen Syngenit und Gips das Pentacalciumsulfat. Bei noch höherer Temp. (83°) ist das wasserfreie Dicalciumsalz zu erwarten, das zuerst zwischen Syngenit und Pentasalz auftreten wird. Grenzls. Gips-Syngenit bei 0°: 1000 g Lsg. : 2,28 Mol. $(NH_4)_2SO_4 + CaSO_4$, 1000 Mol. H_2O , 58,7 Mol. $(NH_4)_2SO_4 \cdot CaSO_4$; Grenzpunkte Gips-Pentasalz bei 25°: 1000 g Lsg. : 2,62 Mol. $(NH_4)_2SO_4$: 0,016 Mol. $CaSO_4$, bzw.

1000 Mol. H_2O : 72,2 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,44 Mol. CaSO_4 , bei 83° : 1000 g Lsg. : 1,57 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,02 Mol. CaSO_4 , bezw. 1000 Mol. H_2O : 35,7 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,45 Mol. CaSO_4 . Grenzpunkte Syngenit-Pentasalz bei 25° : 1000 g Lsg. : 2,63 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,017 Mol. CaSO_4 , bezw. 1000 Mol. H_2O : 72,7 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,47 Mol. CaSO_4 ; bei 60° : 1000 g Lsg. : 2,71 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,04 Mol. CaSO_4 , bezw. 1000 Mol. H_2O : 76,1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 1,12 Mol. CaSO_4 . Grenzpunkt Pentasalz-Dicalciumsalz bei 83° : 1000 g Lsg. : 2,45 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,029 Mol. CaSO_4 , bezw. 1000 Mol. H_2O : 65,3 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,53 Mol. CaSO_4 . Grenzpunkt Dicalciumsalz-Syngenit bei 83° : 1000 g Lsg. : 3,63 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,019 Mol. CaSO_4 , bezw. 1000 Mol. H_2O : 125,8 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,66 Mol. CaSO_4 . Untere Bildungstemp. des Pentasalzes 17° , des Dicalciumsalzes 76° . Syngenit dürfte in einer gesättigten Ammoniumsulfatlsg. bei 85 — 90° aus dem Diagramm verschwinden, Pentasalz bei etwa 105 — 110° in Anhydrit und Dicalciumsalz zerfallen. — Über die rationellen Vorschriften zur Darst. der Salze vgl. das Original.

Rubidium-Calciumsulfate. Beim Rb erwiesen sich der Syngenit und das Dicalciumsalz zwischen 0 u. 100° beständig, während die Vf. das Salz $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (DITTE, C. r. d. l'Acad. des sciences 86. 85) nicht beobachten konnten. Grenzpunkte Dicalciumsalz-Gips bei 25° : 1000 g Lsg. : 0,83 Mol. $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$, bezw. 1000 Mol. H_2O : 18,79 Mol. $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$; bei 50° : 1000 g Lsg. : 0,61 Mol. $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$, bezw. 1000 Mol. H_2O : 13,1 Mol. $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$. Syngenit-Dicalciumsalz bei 25° : 1000 g Lsg. : 1,03 Mol. $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + 0,02$ Mol. CaSO_4 , bezw. 1000 Mol. H_2O : 25,52 Mol. $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + 0,50$ Mol. CaSO_4 ; bei 40° : 1000 g Lsg. : 1,38 Mol. $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$, bezw. 1000 Mol. H_2O : 39,5 Mol. $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$. Grenzpunkt Syngenit-Gips bei 0° : 1000 g Lsg. : 0,75 Mol. $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$, 1000 Mol. H_2O : 16,9 Mol. $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$. Ein Pentasalz existiert wahrscheinlich nicht. Obere Bildungstemp. des Syngenits aus Dicalciumsalz und Rb_2SO_4 42° ; untere Bildungstemp. des Syngenits aus $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Rb_2SO_4 liegt ziemlich weit unter 0° . — Caesium-Calciumsulfate (vgl. C. 1908. II. 19); Grenzlgg. Dicalciumsalz-Gips bei 25° : 1000 g Lsg. : 0,667 Mol. $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$, bezw. 1000 Mol. H_2O : 14,0 Mol. $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$, bei 60° : 1000 g Lsg. : 0,607 g $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$, bezw. 1000 Mol. H_2O : 12,4 Mol. $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$. Ein Syngenit konnte nicht gefunden werden.

Die Vf. untersuchten auch die *Löslichkeitsbeeinflussung von Syngenit* durch verschiedene Elektrolyte und Rohrzucker bei 25° . Es zeigte sich, daß K-Salze die SO_4 -Konzentrationen erniedrigen. Der Einfluß nimmt mit der Konzentration des K-Salzes zu. Der Punkt, bei welchem $\text{Ca} = \text{SO}_4$, von welchem ab also K-Salze mit Gips durch doppelten Umsatz Syngenit zu bilden vermögen, liegt bei 12 Mol. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$, bei 18 KCl , 17,2 $\text{KBr}(\text{KJ})$ u. 26 KNO_3 auf 1000 Mol. H_2O . Die Reihenfolge der „Wirksamkeiten“ ist für Na-Salze und für SS. dieselbe, für K-Salze die entgegengesetzte. Die angetroffenen Regelmäßigkeiten in der Wrkg. verschiedener Elektrolyte sind ganz analog denjenigen, die bei der Löslichkeitsbeeinflussung des Gipses beobachtet werden. Rohrzucker verändert die SO_4 - und Ca-Konzentration kaum. (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 129—67. 17/4. [17/3.] Inst. f. allgem. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.)

BLOCH.

J. Morozewicz, *Gewinnung von seltenen Erden aus dem Mariupolit*. Die Mineralien, in denen sich die seltenen Elemente befinden, u. die einen Bestandteil einer der Gangvarietäten des Mariupolits bilden (vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1904. 485; C. 1905. I. 1428) sind *Beckelith*, dessen Menge ca. $0,3\%$ u. *Pyrochlor*, dessen Menge ca. $0,2\%$ des ganzen Gesteins beträgt; in ersterem befindet sich die Cer-, im letzteren die Tantal-Gruppe. Vf. hat in vorliegender Arbeit ein Verf. ausgearbeitet, nach dem man leicht die im Mariupolit vorkommenden Cer-Erden von

den stark überwiegenden Fe-, Al- und Ti-Oxyden quantitativ trennen kann. — Da der Nephelin und Beckelith II. in verd. HCl sind (vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 966; C. 1908. I. 1084), läßt sich leicht eine Trennung in einen I. Teil, der die seltenen Erden aus der Cer-Gruppe enthält und einen unzersetzbaren Teil, in dem sich die aus der Tantalgruppe, sowie Zr und Ti finden, bewerkstelligen.

I. Ausscheidung von Cer, Lanthan, Didym, Yttrium und Erbium. Man verdampft die salzsaure Lsg., entfernt die ausgeschiedene SiO_2 , verdampft von neuem, fñhrt die Chloride in Sulfate über, erwärmt so lange, bis sich die ersten H_2SO_4 -Dämpfe zeigen, löst dann in k. W. und versetzt die klare Lsg. mit reinem NaOH in Stückchen und in genügender Menge, um den sich anfangs bildenden Tonerdeniederschlag wieder in Lsg. zu bringen. Der zurückbleibende schwere, flockchenartige Nd. besteht dann aus Hydroxyden der Cermetalle, die mit Eisenhydroxyd verunreinigt sind. Man löst dann das Gemisch in HCl, verd. mit W., schlägt mit Ammoniak nieder, um die geringe Kalkmenge zu entfernen, löst die gereinigten Hydroxyde endgültig in HNO_3 , befreit sie auf dem Wasserbade von überschüssiger S., verd. die schwach sauren Nitate mit W. auf 50 ccm, erwärmt die klare Fl. u. gießt sie tropfenweise in einen großen Überschuß von konz. h. Oxalsäurelsg.; es scheiden sich dann die Oxalate der seltenen Erden als flaumiger, weißer, mit einem Stich ins Violette, kleinschuppiger Nd. aus. — Dieses Verf. gibt gute übereinstimmende Resultate und man kann schon am zweiten oder dritten Tag die seltenen Erden gewinnen. Aus an Beckelith reichern Mariupolit werden 0,21%, aus armen 0,06—0,07% (Ce, La, Di, Y, Er) $_2\text{O}_3$ gewonnen. Die beschriebene Methode ist sehr ähnlich der von DITTRICH (vgl. S. 467) für die Best. des Ce etc. angegebenen.

II. Ausscheidung von Niob- und Tantalsäure. Zu diesem Zweck werden zu je 10 g des in schwacher HCl unzers. gebliebenen Gesteinspulvers 200 ccm W. und 10 ccm reine konz. H_2SO_4 (D. 1,845) zugefügt, die Mischung in einer Pt-Schale auf dem Wasserbade erwärmt und mit HF portionsweise so lange behandelt, bis alle Mineralien (Albit, Ägirin, Magnetit, Pyrochlor, Flußspat) mit Ausnahme des Zirkons zersetzt erscheinen, was je nach der Feinheit und Menge des Pulvers 10—12 Stdn. bis 2—3 Tage dauert; dann treibt man die überschüssige HF und H_2SO_4 aus, nimmt mit 200 ccm W. auf und erwärmt; dabei bleibt nur das krystallinische Zirkonpulver und die milchweißen Flöckchen von Tantal- und Niobsäure ungelöst. Den Zirkon trennt man von den beiden SS. durch Zusatz einiger Tropfen konz. H_2SO_4 u. HF und Abfiltrieren mittels eines Platintrichters. Aus dem Filtrat gewinnt man die Tantal- und Niobsäure durch Austreiben von HF, Verdünnen mit W. und starkes Kochen als milchweißer Nd. Da beim ersten Abfiltrieren der Sulfate ein kleiner Teil von Niobsäure in die Lsg. übergehen kann, so behandelt man die Sulfatmasse mit festem NaOH, filtriert den entstandenen Eisenniederschlag mit eventueller Beimischung der seltenen Erden ab, glñht, schmilzt mit Kaliumpyrosulfat, und laugt mit k. W. aus; dabei geht die Niobsäure nicht in Lsg., wenn man die in der Kälte erhaltene Lsg. $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die von WARREN (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 24; C. 1907. I. 1153) gegen diese Methode gerichteten Einwände sind wohl insofern unbegründet, als er das Auslaugen in k. W. ausführte. — Auf diesem Wege werden 0,15—0,16% Niobsäure aus dem Mariupolit ausgeschieden.

III. Ausscheidung von Zirkonerde (ZrO_2). Bei der Ausscheidung von Niobsäure blieb immer nach Zerstörung anderer Mineralien das krystallinische Pulver von Zirkon ZrSiO_4 übrig, u. Mk. Krystallbruchstücke mit scharfen Kanten ohne Zersetzungs- oder Zernagungsmerkmale; die Menge betrug bei, an Zirkon reicheren Mariupolitpartien 1,70—1,80%. Um zu untersuchen, ob die Zirkonerde nicht in die Lsg. übergegangen war, wurde ihr Nachweis bei Ti nach Entfernung des Fe versucht; mittels der Ammoniumsaliicylatmethode (vgl. DITTRICH, Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 344; C. 1908. I. 293) konnten sehr kleine Mengen (0,03%), die aber nicht nur

von Zirkon, sondern auch von Pyrochlor etc. stammen konnten, nachgewiesen werden. Daraus folgt, daß man den Zirkon aus den Silicatgesteinen vermittels H_2SO_4 und HF beinahe quantitativ ausscheiden kann, besonders wenn man die Operation rasch und ohne zu große Überschüsse von SS. ausführt. — Um aus dem auf diese Weise gewonnenen Zirkon die Zirkonerde zu gewinnen, wird derselbe mit Soda geschmolzen, mit W. ausgelaugt und die ungel. gebliebene Zirkonerde getrennt. Der im großen Sodaüberschuß und in der starken Hitze auf dem Gebläse geschm. Zirkon wandelt sich stets in die in W. unl. Zirkonerde und das l. *Natriumorthosilicat* um nach der Gleichung: $ZrSiO_4 + 2Na_2CO_3 = ZrO_2 + Na_4SiO_4 + 2CO_2$; dabei entsteht die hexagonale Modifikation des ZrO_2 (optisch einachsigt u. negativ), die früher MICHEL-LÉVY und BOURGEOIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 94. 812. [1882]) unter ähnlichen Bedingungen erhalten haben. Die krystallinische Zirkonerde entsteht demnach bei der Zers. des Zirkons schon in der Schmelze und nicht erst beim Laugen durch hydrolytische Spaltung von Na_4ZrO_4 , wie z. B. TREADWELL (Lehrbuch der analyt. Chemie I. 425. 6. Aufl. 1908) erläutert. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 207—13. [1/2.*] Krakau. Mineralog. Inst. d. Jagell. Univ.) BUSCH.

G. Pellini und D. Meneghini, *Beitrag zur Kenntnis der Bildung der echten Peroxyde des Eisens*. Vff. haben die Einw. von H_2O_2 auf a) das Ferrohdroxyd, b) alkoh. Lsgg. von Ferrochlorid, c) das Ferrihydrat, d) alkoh. Lsgg. von Ferrichlorid studiert u. dabei eine Substanz mit den charakteristischen Eigenschaften der echten Peroxyde isoliert. Sie ist von hellroter Farbe, hat ein weniger kolloidales Aussehen als niedergeschlagenes Ferrihydrat und ist sehr unbeständig. Ihre Zus. ließ sich nicht sicher bestimmen, einmal wegen ihrer Unbeständigkeit, dann aber auch wegen der Ggw. schwankender Mengen von Ferrihydrat und wegen der Verunreinigungen durch Alkalichlorid bei den durch Alkali aus Ferro- u. Ferrichloriden erhaltenen Ndd. Nach MANCHOT (Ztschr. f. anorg. Ch. 27. 420; LIEBIGS Ann. 325. 105; C. 1901. II. 331; 1903. I. 377 und JUST, Ztschr. f. physik. Ch. 63. 385; C. 1908. II. 847) kann das Verhältnis Fe:O nicht mehr als 1:3 u. nicht weniger als 1:2 betragen. Die erhaltenen Prodd. konnten eine Mischung von den möglichen Peroxyden und Fe_2O_3 darstellen, doch wurde nie das Verhältnis 1:2 überschritten. Bei einem solchen Verhältnis hätte das Eisenperoxyd die Zus. Fe_2O_4 oder Fe_2O_4 , bezw. die Konstitution: $Fe \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ oder $Fe \begin{matrix} \diagup O & O \\ \diagdown O & - O \end{matrix} Fe$. Die alkoh., grüngelb-

liche Lsg. von Ferrosalz nimmt durch starke Abkühlung leicht an Intensität ab; die entsprechende gelbbraune Lsg. von Ferrisalz wird durch Abkühlung ebenfalls ersichtlich abgeschwächt. Die Lsg. von Ferrosalz reagiert kräftig mit H_2O_2 unter starker Wärmeentw. und die intensive braune Färbung zeigt bei Abkühlung keine nennenswerte Abschwächung. Die Lsg. von Ferrisalz reagiert nicht oder sehr schwach mit H_2O_2 , die Farbe ist nur wenig von der der Ferrisalze für sich allein verschieden und nimmt durch Abkühlung an Intensität ab. Zwischen Ferrosalz u. H_2O_2 findet nach Vff. jedenfalls eine chemische Verb. statt, während Ferrisalz eine solche Verb. nicht oder nur sehr langsam einzugehen vermag. Das in diesem Falle sich bildende Ferriperoxyd entsteht durch Einw. von H_2O_2 auf Ferrihydroxyd in statu nascendi und nicht durch eine vorher bestehende Peroxydverb., wie es beim Ferrosalz der Fall zu sein scheint. (Gaz. chim. ital. 39. I. 381—98. 27/4.; Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 203—17. 14/5. 1909. [Sept. 1908.] Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

S. Tanatar, *Über Superoxyde*. Anlässlich einer von PELLINI und MENEGHINI veröffentlichten Abhandlung über das „echte Nickelperoxyd“ (vgl. S. 14 und 985)

gibt Vf. ergänzende Mitteilungen zu seinen früheren Arbeiten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 205; C. 1900. I. 453). — Man löst 0,5–1,0 g Nickelnitrat in 50 ccm eiskaltem W., fällt mit NaOH das Nickelhydroxyd und gibt dann eine kalte Lsg. von Natriumhypobromit zu. Das gebildete *Nickelperoxyd* wird durch Dekantieren und Waschen mit kaltem W. gereinigt. — Zur Darst. von H_2O_2 wird dieses Nickelperoxyd in eine Lsg. von KCN u. HCN (dargestellt durch Zersetzen der Hälfte von KCN in wss. Lsg. mit H_2SO_4) eingetragen, wobei es sich leicht löst. Beim Anfüllen fällt Nickelhydroxyd aus, und H_2O_2 kann in der Lsg. nachgewiesen werden. — *Silberperoxydnitrat* löst sich auch in KCN + HCN, aber H_2O_2 kann nicht nachgewiesen werden. — *Kobaltperoxyd* und *Bleiperoxyd* lösen sich ebenso schwer wie in H_2SO_4 auf. — Vf. hält das „echte Nickelperoxyd“ von PELLINI u. MENEGHINI für eine Molekülverb. von Nickelhydroxyd mit H_2O_2 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1516–17. 8/5. [14/3.] Odessa. Chem. Lab. d. Neuruss. Univ.) FRÖHLICH.

B. E. Moore, *Der Zeemaneffekt bei den Linien des Thoriumspektrums*. Anlässlich einer früheren Arbeit (Ann. der Physik [4] 25. 309; C. 1908. I. 1024) hat der Vf. die magnetische Zerlegung der Thoriumlinien bestimmt; das Material ist jetzt durchgearbeitet. Die beiden Feldstärken, bei denen beobachtet ist, unterscheiden sich nur um 20%, so daß nicht ganz sicher entschieden werden kann, ob die bei einzelnen Linien beobachteten Unsymmetrien der Feldstärke oder ihrem Quadrat proportional sind; doch scheint ersteres der Fall zu sein. Die Resultate werden ausführlich tabellarisch zusammengestellt. — Linien mit 6 und mehr Komponenten sind beim Th selten; ihre Zerlegungen sind meist Multipla kleinerer Werte. Zahlreiche Linien sind hinsichtlich der Zerlegung wie der Intensität und Schärfe unsymmetrisch. Die stärkere Komponente ist stets die weniger verschobene. Bei einigen wenigen Linien ist die Anzahl der Komponenten rechts und links von der Nulllage ungleich. Manche Linien ändern ihr Aussehen im Magnetfeld, ohne zerlegt zu werden; sie schwingen in den zwei Hauptrichtungen verschieden stark. (Physikal. Ztschr. 10. 297–307. 1/5. [Februar.] Nebraska. Univ. Brace Lab.)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. Ritz, *Über einige anomale Zeemaneffekte im Spektrum von Thorium*. (Vgl. vorst. Referat.) Der Vf. wendet seine einfachen Formeln über die Änderung der Schwingungszahlen im Magnetfeld (Ann. der Physik [4] 25. 660; C. 1908. I. 1600) auf MOORES Beobachtungen an. (Physikal. Ztschr. 10. 307–8. 1/5. [Febr.] Göttingen.)

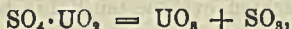
W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Hauser und F. Wirth, *Löslichkeitsstudien an den Oxalaten der seltenen Erden und der diesen analytisch nahestehenden Elemente*. II. *Über die Löslichkeit des Manganoxalats in Wasser, in Ammoniumoxalatlösungen, in Schwefelsäure und Oxalsäure variabler Konzentration, sowie in Gemischen dieser beiden*. (Vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 1908. 389; C. 1908. II. 669.) Wegen der Verwendung von Mangansalzen zur Abtrennung des Cers und zur Isolierung des *Samariums*, *Neodyms* und *Praseodyms* ist die Löslichkeit des Manganoxalats von besonderem Interesse. — *Manganoxalat* fällt aus den Lsgg. konz. oder mäßig verd. Mangansalze auf Zusatz von Oxalsäure. Über die Zus. dieses Nd. gibt es verschiedene Arbeiten. Die Vff. finden, daß zwei Hydrate existieren: ein rosa gefärbtes Trihydrat, $Mn(COO)_3 \cdot 3H_2O$ (gut ausgebildete Prismen), das, auch bei gewöhnlicher Temp. u. in trockenem Zustand, leicht spontan in das rein weiße Dihydrat, $Mn(COO)_3 \cdot 2H_2O$, das einzige stabile Hydrat des Manganoxalats, übergeht. Beide Hydrate stehen zueinander offenbar im Verhältnis der Monotropie. Das Trihydrat besitzt kein durch einen scharfen Umwandlungspunkt gegen das Dihydrat abgegrenztes Existenzintervall, sondern scheint sich als weniger stabile Form bei der Fällung in wss. Lsg. stets zuerst zu bilden, um sich dann (schnell in W., langsamer trocken) in das weiße Salz

umzubilden. Für die Löslichkeit kommt daher nur das Dihydrat in Betracht. In 1 l reinem W. lösen sich bei 25° 0,3120 g = 0,00218 Mol. Überschüssige Oxalsäure erhöht die Löslichkeit des Manganoxalats nicht unerheblich: 1 l einer Lsg. von 0,49 Grammol. Oxalsäure löst bei 25° 2,081 g = 0,0145 Mol. Ähnlich wirkt Ammoniumoxalat. Näheres muß aus den Kurven im Original ersehen werden. Bodenkörper war bei allen diesen Verss. Manganoxalaldihydrat. Die in der Literatur vorhandenen Angaben über Doppelsalze sind zu streichen, mit Ausnahme des Salzes $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Mn}, 2\text{H}_2\text{O}$, das aber nur bei höherer Temp. beständig ist und mit k. konz. Ammoniumoxalatlg. in seine Bestandteile zerfällt.

Schwefelsäure erhöht die Löslichkeit des Manganoxalats sehr stark, und ein Zusatz von freier Oxalsäure zur Schwefelsäure wirkt nur wenig löslichkeitsvermindernd. Andere starke Mineralsäuren wirken ganz ähnlich. Die hier gewonnenen Kurven zeigen, daß die möglichst günstige Trennung von Mangan und den Cererden erzielt wird, wenn man die Oxalate aus einer Lsg. von ca. 2,5 Säurenormalität mit einem großen Überschuß von konz. Oxalsäurelg. fällt. Zum Schluß heben die Vf. hervor, daß die fraglichen Verhältnisse durch die vorliegenden Verss. noch nicht völlig geklärt sind. Man kann nicht, wie man nach den sehr bedeutenden Löslichkeitsdifferenzen erwarten sollte, Mangan in zwei Fällungen von den Erden trennen; es muß daher ein Teil des Manganoxalats im Nd. in einer vom Dihydrat verschiedenen Form vorliegen, wenn derselbe zusammen mit Erdoxalaten erzeugt worden ist. Unterss. hierüber sind im Gange. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 358—68. 2/4. Charlottenburg. Anorg. Lab. d. Hochschule.) POSNER.

W. Oechsner de Coninck, *Über einige Uranverbindungen*. Der Vf. hat reines *Uranoxydul*, UO_2 , dargestellt durch Reduktion des orangefarbigem Uranoxydhydrats, $\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mit H bei Dunkelrotglut. Das so dunkelbraun erhaltene UO_2 geht mit H_2O_2 (11 Vol-%) allmählich in das Hydrat $\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ über, das sich oxydiert zu $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; daneben bildet sich eine geringe Menge des zeisiggelben Dihydrats, $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Erhitzt man Uranoxydul mit H_2O_2 bis nahe zum Kp., so verläuft die Oxydation rascher, u. das Dihydrat herrscht vor. — Mit sehr verd. HNO_3 gibt UO_2 Hydratisierung, bei gelindem Erwärmen löst es sich auf, ohne sich zu oxydieren. — *Uranylsulfat*, $\text{SO}_4(\text{UO}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, gibt beim Erhitzen auf 105—110° zuerst $2\text{H}_2\text{O}$ ab und verliert bei höherer Temp. etwas H_2SO_4 : $\text{SO}_4\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Erhitzt man das wasserfreie Salz, so tritt bei Dunkelrotglut die Rk.:



bei lebhafterer Rotglut die Rk.: $\text{SO}_4 \cdot \text{UO}_2 = \text{UO}_3 + \text{SO}_3 + \text{O}$ ein, das Uranoxydul oxydiert sich allmählich weiter zu grünem Oxyd: $3\text{UO}_2 + 2\text{O} = \text{U}_3\text{O}_5$, und die M. wird glühend. Mit H stark erhitzt, zerfällt es in schwarzes, braunstichiges UO_2 nach: $\text{SO}_4 \cdot \text{UO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{UO}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Wird *Uranosulfat* erhitzt, so oxydieren sich die oberen Schicht bei beginnender Rotglut zu Uranisulfat, die unteren Schichten verlieren SO_3 nach: $(\text{SO}_4)_2\text{U} = \text{UO}_3 + 2\text{SO}_3 + 2\text{O}$, und Uranoxydul verwandelt sich bisweilen in dunkelgrünes U_3O_5 , bisweilen in schwarzes U_4O_{10} . — *Uranacetat* gibt bei der trockenen Dest. CO_2 und ein Gemisch von Aceton, W. u. Essigsäure, im Rückstand bleibt schwarzes, pyrophorisches Uranoxydul, welches sich an der Luft unter Glühen in schwarzes, intermediäres Oxyd umwandelt. An der Luft erhitzt, hinterläßt das Acetat schwarzes, nicht pyrophorisches Oxyd.

Erhitzt man *Uranisulfat* mit *Tricalciumphosphat* einige Minuten auf Rotglut, so wird ein Teil des Sulfats zers. in H_2SO_4 , welche das Tricalciumphosphat zum Teil in CaSO_4 verwandelt. Ein Uranphosphat wird nicht gebildet, wohl aber etwas schwarzes, intermediäres Oxyd. — *Calciumcarbonat* gibt mit Uranisulfat ebenfalls CaSO_4 u. schwarzes, intermediäres Oxyd, bei genügend langer Dauer des Erhitzens

bildet sich ein wenig *Calciumuranat*, CaUO_4 . (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 992—95. [26/11.* 1908.] Chem. Inst. Montpellier.) BLOCH.

W. Oechsner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis der Uranate*. Uranylchlorid und Alkalien reagieren im allgemeinen im Sinne der Gleichung:



schm. man indes ein Gemisch von Uranylchlorid mit Alkali bei Luftzutritt, so bilden sich *Peruranate*: $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{K}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{KCl} + \text{UO}_5\text{K}_2$. Dieselben sind rot gefärbt und gehen beim Erhitzen unter Abgabe von O in Uranate über; außer K-Peruranat wurden Na-Peruranat, Na_2UO_6 , und Ca-Peruranat, CaUO_6 , dargestellt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 173—75. 15/3. [9/1.*] Montpellier.) HENLE.

W. Oechsner de Coninck, *Über Analogien zwischen Uran und anderen Elementen*. Zwischen den Salzen des Urans und denen des Chroms besteht ein bemerkenswerter Parallelismus. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 175—76. 15/3. [9/1.*] Montpellier.) HENLE.

Sidney Russ und Walter Makower, *Die Ausstoßung der radioaktiven Materie bei den radioaktiven Umwandlungen*. Wenn sich die Radiumemanation unter Aussendung eines α -Teilchens in Radium A umwandelt, muß das Atom des letzteren einen *Rückstoß* in einer der Bahn des α -Teilchens entgegengesetzten Richtung erhalten. Bei gewöhnlichem Luftdruck wird der auf diese Weise zurückgelegte Weg bis zum Zusammenstoß mit einem Luftmolekül nur einen Bruchteil eines mm betragen. Es ist anzunehmen, daß bei geringem Druck das Ra-A-Atom ohne Hindernis eine größere Strecke zurücklegen kann u. an dem die Emanation enthaltenden Gefäß, an der gegenüberliegenden Wand, zu finden ist. Diese Rückstoßtheorie ist von RUTHERFORD für die B. von RaB aus RaA angenommen worden. HAHN und MEITNER haben gezeigt, daß diese Erscheinungen noch deutlicher sind, wenn eine negativ geladene Platte über der aktiven Oberfläche sich befindet; ihre Unterss. beziehen sich auf RaC, Aktinium und Thorium. Die Vf. weisen eine durch Rückstoß des Restatoms zu erklärende Strahlung von aktiven Teilchen nach, wenn Radiumemanation, die sich im Gleichgewicht mit ihren Zerfallsprodd. befindet, am Boden einer in fl. Luft getauchten evakuierten Röhre kondensiert wird. Sie untersuchen ferner das Absorptionsgesetz dieser Strahlung in Luft und Wasserstoff. Die Strahlung, die eine in einer bestimmten Entfernung von der kondensierten Emanation befindliche Fläche erreicht, ist eine Exponentialfunktion des Gasdrucks. Aus dem Betrage der Abnahme der Aktivität, die auf einer der Strahlung ausgesetzten Fläche sich ansammelt, ergibt sich, daß wahrscheinlich das RaA und RaB diese Fläche erreichen. Von einer vorher durch Radiumemanation induzierten Oberfläche werden im Vakuum sowohl RaB als RaC fortgeschleudert. Nimmt man an, daß RaB nur β -Teilchen aussendet, so muß die Strahlung von RaC durch einen bei Aussendung von β -Partikeln erfolgenden Rückstoß verursacht werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 205—24. 6/5. [25/3.*] Manchester. Univ.)

BUGGE.

A. Debierne, *Über die Abscheidung der induzierten Radioaktivität des Radiums*. Der Vf. untersucht die Abscheidung der induzierten Aktivität auf parallelen Metallplatten in verschiedenem Abstand in Luft mit gleichmäßigem Gehalt an Emanation. Um die Wrkg. der Schwere auszuschalten, wurden die Platten vertikal gestellt oder die Aktivität der unteren Fläche von horizontal angeordneten Platten untersucht. Bei der ersten Versuchsreihe handelte es sich um lange Expositionen (24

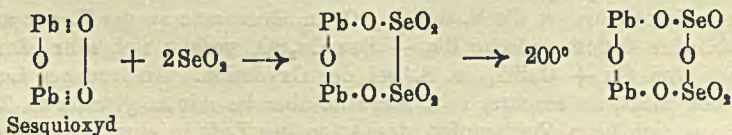
bis 48 Stdn.), bei einer zweiten wurden die Platten viel kürzere Zeit in Berührung mit der Emanation gelassen. Es zeigte sich, daß die Abscheidung der induzierten Aktivität nicht genau so erfolgt, wie man aus theoretischen Überlegungen erwarten könnte. Die theoretische Kurve für den Nd. des *Radiums A* wurde erhalten unter der Annahme, daß der Diffusionskoeffizient des Ra A derselbe ist wie derjenige der Emanation, was nur angenähert richtig ist.

Auch der Einfluß der Konzentration spielt eine Rolle und erklärt vielleicht den Unterschied zwischen den theoretisch und experimentell erhaltenen Kurven. — Die Ggw. von Feuchtigkeit hat im allgemeinen keinen Einfluß auf die Aktivierungskurven.

Die vorliegenden Verss. wurden mit relativ hoher Konzentration der Emanation ausgeführt. Möglicherweise fallen die beobachteten Abweichungen von der Theorie fort, wenn geringe Konzentrationen angewandt werden. Ob die Anzahl der nicht geladenen Partikeln zunimmt, wenn die Konzentration stärker wird, könnte durch das Studium der Einw. eines elektrischen Feldes entschieden werden. (Radium 6. 97—106. April. [19/4.] Paris. Fac. des sciences. Lab. CURIE.) BUGGE.

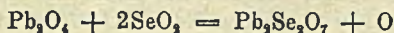
L. Marino, *Über einen neuen Typus von Sesquioxiden. Selenit des Bleisesquioxids und Thallselenit.* Die Verb. $Pb_2Se_2O_7$, (Atti. R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 858; Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 450; C. 1908. II. 1009) ist als ein wahres Salz des Sesquioxids anzusehen, das auch aus Bleisesquioxid und seleniger S. erhalten werden kann. Zu den Verss. diente *Bleisesquioxid*, das nach WINKELBLECH (LIEBIGS Ann. 21. 21; Journ. f. prakt. Ch. [1] 10. 234; vgl. auch HAUSMANN, LIEBIGS Ann. 91. 235) bereitet wurde, bezw. zu dessen Darst. 30 g der Verb. $Pb_2Se_2O_7$, in der kleinstmöglichen Menge 15%ig. NaOH-Lsg. unter Vermeidung jeder Erwärmung gel. wurden, worauf die nötigenfalls filtrierte Lsg. mit einer zur völligen Neutralisation ungenügenden Menge 3%ig. HNO_3 gefällt wurde. Das leicht abgepreßte Sesquioxid (9 g) wird noch feucht in eine konz. Lsg. von Selenigsäureanhydrid (8 g) in 15—20 ccm W. gegeben und fast zum Sieden erhitzt. Das so erhaltene Prod. entspricht der Zus. $Pb_2Se_2O_7$ und liefert z. B. beim Erhitzen auf 200° die isomere weiße Verb. (l. c.). Nach den Verss. vom Vf. tritt die selenige S. mit Bleisesquioxid zu einer Verb. zusammen, aus der die beiden Komponenten unverändert zurück-erhalten werden können, so daß die Ansicht DEBBAYS, der das von WINKELBLECH und HAUSMANN erhaltene gelbrote Pulver für ein Gemisch von Bleioxid u. -dioxid erklärt, ungerechtfertigt ist. — *Thalliumselenit*, $Tl_2(SeO_3)_2$, wurde in der Weise bereitet, daß Thallosulfat, aus metallischem Thallium in H_2SO_4 gewonnen, in W. suspendiert, durch einen langsamen Cl-Strom in Thallsalz verwandelt, das überschüssige Cl durch Kochen entfernt, die Lsg. in überschüssiges, gut gekühltes NH_3 eingegossen und mit überschüssiger konz. Lsg. von seleniger S. gekocht wurde. Die Verb., unl. in W., l. in verd. HNO_3 , wird durch HCl und H_2SO_4 leicht zers. und liefert mit Alkalien Sesquioxid und selenige S. — Mit Zinnesquioxid ließ sich bisher keine analysenreine Substanz gewinnen.

Im Anschluß an frühere Erörterungen (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 233; C. 1908. I. 608) bespricht Vf. die Konstitution der Dioxyde und stellt die folgenden Formeln für das Verhalten des Bleisesquioxids gegen selenige S. auf:

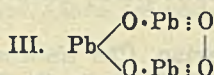
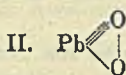
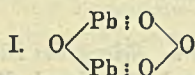


Für das Dioxyd kommen die Formeln I. und II. in Betracht, da sich das Blei-

dioxyd verschieden gegen Reduktionsmittel verhält. Mit schwefliger S. findet eine weitgehende Zertrümmerung des Moleküls statt: $\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 = \text{PbSO}_3 + \text{O}$, bei schwächer reduzierender S. wie seleniger S. tritt Salzbildung:



ein. Danach hat man anzunehmen, daß bei gewöhnlicher Temp. und hinreichender Konzentration das Bleidioxyd in Doppelmolekülen vorhanden ist, während die einfachen Moleküle nur bei Ggw. von ziemlich energischen Reduktionsmitteln und bei geeigneter Verdünnung existieren. Für diese Hypothese spricht auch, daß, wenn die Konzentration der selenigen S. kaum ausreicht, um die Reduktion einzuleiten, hauptsächlich, analog wie beim Sulfit, das gewöhnliche Bleiselenit entsteht. Wenn letzteres im Falle mittlerer Konzentration der selenigen S. in Mischung mit dem Sesquioxidselenit auftritt, so beweist dies, daß gleichzeitig die polymere Form neben der gewöhnlichen bestehen kann. Das Bleimetaplumbat von FRÉMY, $\text{Pb}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, betrachtet Vf. im Anschluß an Unterss. von BELLUCCI und PARRAVANO (Gaz. chim. ital. 35. II. 500; C. 1905. I. 1552) als das Bleisalz einer komplexen Hexaoxyblei-



säure, $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{Pb}$ u. die *Mennige* nach der Formel III. (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 173—82. 14/5. [9/2.] Florenz. Lab. di chimica generale del R. Ist. di Studi Superiori.)

ROTH-Cöthen.

A. Recoura, *Über Cuprosulfat*. Daß Cuprosulfat bisher nicht isoliert werden konnte, liegt daran, daß es von W. sofort u. vollständig zers. wird. Die Isolierung gelang dem Vf., indem er die B. in nicht wss. Mittel vollzog, nämlich durch doppelte Umsetzung zwischen Cuprooxyd und neutralem *Dimethylsulfat*:



Überschüssiges Dimethylsulfat reagiert weiter auf Cuprosulfat und führt es in Cuprisulfat über. Diese sekundäre Rk. tritt aber erst nach Beendigung der primären ein und verläuft bei bestimmter Temp. nur langsam, weshalb es leicht ist, Cuprosulfat zu erhalten. In einem kleinen Kolben, aus welchem ein Ableitungsrohr zu einer Quecksilberwanne führt, erhitzt man 2 g zerriebenes (CuO -freies) Cuprooxyd und 20 ccm sehr reines Dimethylsulfat bei 160° unter häufigem Schütteln. Das Cu_2O wird hellgrau, und es entwickelt sich *Methyläther*. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stde. hört die Gasentw. auf, u. im Ableitungsrohr zeigt sich eine Neigung zur Absorption. Man hört dann mit dem Erhitzen auf, da sonst die sekundäre Rk. eintreten würde. Man dekantiert das Dimethylsulfat, wäscht mehrmals mit wasserfreiem Ä. und läßt den Ä. im Vakuumexsiccator verdunsten. Alle diese Operationen können an der Luft ausgeführt werden, wenn man eine dünne Schicht Ä. über dem Cu_2SO_4 beläßt. Das Prod. verändert sich leicht an der Luft im Moment, da der Ä. vollständig verdunstet. — Cu_2SO_4 ist ein hellgraues Pulver, welches sich mit W. sofort und vollständig zers. nach: Cu_2SO_4 (fest) + $\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4$ (gel.) + Cu (gefällt) + 21 Cal. Da die Lösungswärme des wasserfreien CuSO_4 15,8 Cal. beträgt, werden bei der Umwandlung von Cu_2SO_4 in CuSO_4 und Cu 5,2 Cal. frei, die Rk. ist eine exothermische. Umgekehrt ist die B. des Cu_2SO_4 im Gegensatz zu der B. der anderen Cuproverbb. eine endothermische Rk. — Das Cu_2SO_4 verhält sich sehr häufig wie ein Gemisch von $\text{Cu} + \text{CuSO}_4$, z. B. bei der Oxydation. An trockner Luft verändert es sich nicht, an feuchter sehr langsam, aber im mit Ä. getränkten Zustand verwandelt es sich beim Verdampfen des Ä. an der Luft in eine rußschwarze M., welche mit W. sofort zerstört wird zu gel. CuSO_4 und einem schwarzen Oxyd,

welches die Eigenschaften des *Oxyds* Cu_2O von RÖSE (unl. in NH_3 , Übergang mit feuchter Luft in gelbes, in NH_3 l. $Cu_2O \cdot H_2O$) zeigt. Beim Erhitzen zers. sich Cu_2SO_4 leicht, bei 200° nimmt es 1 Atom O auf und geht in ein braunschwarzes Gemisch von $CuO + CuSO_4$ über. Konz. HCl und NH_3 lösen es sofort zu Cuprolsgg., Eg. löst es in geringer Menge zu einer intensiv violetten Fl., welche sich an der Luft rasch oxydiert zu einer blauen Fl., aus welcher sich Krystalle von saurem Cupriacetat absetzen.

Ersetzt man Dimethylsulfat durch Diäthylsulfat, so entsteht Cu_2SO_4 ebenfalls neben Äthyläther; aber das Ende der Rk. ist schwerer festzuhalten. Aus $CuCl$ u. Dimethylsulfat konnte es der Vf. nicht erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1105—8. [26/4.*]) BLOCH.

A. Bouzat, *Über das Cuprosoammoniumsulfat*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1908. I. 1031.) Nachzutragen ist folgendes. Die zur Darst. des Cuprosoammoniumsulfats, $Cu_2SO_4 \cdot 4NH_3$, benutzte Methode ermöglicht auch die Herst. von Lsgg. anderer Cuprosoammoniumsalze. So löst sich das Cu_2O leicht in den ammoniakalischen Lsgg. des Ammoniumnitrats, -carbonats, -phosphats u. -oxalats, vor allem wenn etwas mehr als die theoretische Menge des Ammoniumsalzes genommen wird. Die resultierenden Fll. sind nur schwach grün gefärbt; SS. fällen aus denselben rotes Cu, Kali- und Natronlauge gelbes Cu_2O . Eine Abscheidung von festem Cuprosoammoniumsalz durch Fälln. mit A. gelang dagegen bis jetzt nicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 355—58. 20/4.) DÜSTERBEHN.

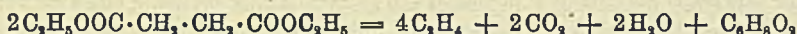
Organische Chemie.

E. Connerade, *Zwei Jahre Fortschritts in organischer Chemie*. (Vgl. S. 634.) Bericht über Arbeiten auf dem Gebiet der aromatischen Verb. (Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 148—70. März. 202—14. April. 226—52. Mai.) HENLE.

W. Plücker, *Die Darstellung reinen Äthylalkohols*. Der Rohspiritus wird von den meisten Verunreinigungen durch Rektifikation befreit; von höheren Alkoholen u. Acetaldehyd sind nur noch ganz geringe Mengen vorhanden, Furfurol u. Ester fast nie mehr; stets ist natürlich W. zugegen. Von allen Verff. zur Entfernung von Aldehyd ist die Behandlung mit KOH am einfachsten und sichersten; Vf. fügt zu dem A. 6—7% KOH, kocht 8—10 Stdn. am Rückflußkühler und destilliert ab. Zum Nachweise von Aldehyd wird ammoniakalische Ag-Lsg., besser nach WINDISCH (Ztschr. f. anal. Ch. 27. 514. [1888]) m-Phenylendiaminchlorhydrat angewendet, mit dem Aldehyd noch in einer Verdünnung 1:200 000 nachzuweisen ist. Die Entwässerung des A. geschieht entweder unter Umgehung wasserentziehender Mittel nach YOUNG (Proceedings Chem. Soc. 18. 104; C. 1902. I. 1317) oder unter Verwendung von BaO , CaO , Al- oder Mg-Amalgam oder von metallischem Ca; letzteres ist hierzu am geeignetsten. 20 g davon (im geraspelten Zustande von E. MERCK, Darmstadt, zu beziehen) genügen für 1 l käuflichen absol. A.; man erwärmt damit zunächst einige Stdn. am Rückflußkühler bis zum Aufhören der H-Entw. u. destilliert ab; der gewonnene A. ist in der Regel 99,9%ig. Zur Entfernung der letzten Spuren W. genügt eine nochmalige Behandlung mit wenig Ca. Bei Verwendung von CaO empfiehlt Vf. den von ihm konstruierten App., in dem der A. nach dem Passieren einer CaO -Schicht durch Filz filtriert; es wird hiernach ein 99,5—99,9%ig. A. erhalten, der je nach Bedarf dem App. entnommen werden kann. Die Löslichkeit des CaO in absol. A. ist so gering, daß der A. für die meisten chemischen

Zwecke ohne weiteres verwendbar ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 17. 454—58. 15/4. [17/2.] Solingen.) RÜHLE.

J. B. Senderens, *Molekulare Kondensationen durch Katalyse. Neue Methode zur Darstellung der Alkoholoxyde und Ketone.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 908. 1855.) Nachzutragen ist folgendes. *Äthylformiat* wird durch *Tonerde* bei 200—250° in CO, H₂O und Äther zerlegt, welch letzterer bei höherer Temp. in Äthylen und W. zerfällt. — Bei der Einw. von *Thorerde* auf Ester entsteht kein Keton. — Auch die Ester zweibasischer SS. gehen unter dem Einfluß der Tonerde in Ketone über. So liefert *Bernsteinsäureäthylester* bei 400° im Sinne der Gleichung:



Tetrahydrochinon. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 480—86. 20/5.) DÜSTERBEHN.

W. Tschelinzew und W. Konowalow, *Ätheroxoniumdibromide.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1531—40. — C. 1909. I. 1640.) FRÖHLICH.

Paul Gaubert, *Über flüssige Krystalle einiger neuer Cholesterinverbindungen und über diejenigen des Ergosterins.* Die Verb. wurden durch Erhitzen ihrer Komponenten direkt auf dem Objektträger dargestellt, wobei innerhalb weniger Minuten die Reaktion soweit vorschreitet, daß beim Abkühlen die fl. Krystalle erscheinen. Cholesterinverbindungen. Fl. Krystalle wurden durch Zusammenbringen des Cholesterins mit Glykol-, Glycerin- u. Citronensäure, ferner mit Glykol, Glycerin u. Orcin erhalten. Die doppeltbrechenden Fl. sind ziemlich viskos, beim Ergosterin noch mehr als beim Cholesterin und in ihrem Verhalten einander recht ähnlich. *Cholesteringlykolat*, nach 30 Minuten langem Erhitzen erhalten und in Bromoform mehrmals umkrystallisiert, bildet weiße perlmutterglänzende Nadeln, optisch positiv und zweiachsig. Die Doppelbrechung nimmt von 110° an ab, dann wird die Substanz einachsig positiv und erweist sich als bereits geschmolzen. Bei weiterem Erhitzen wird die Fl. isotrop. Beim Abkühlen kann man die Entstehung der anisotropen Fl. besonders gut beobachten, nimmt man die Glykolsäure reichlich, so halten sich die fl. Krystalle selbst bis zu gewöhnlicher Temp., nehmen nur eine teigartige Beschaffenheit an. — *Cholesterin und Glycerin* geben nach langem Erhitzen eine Verb., die bei 145° schmilzt und isotrop wird, die beim Abkühlen entstehenden fl. Krystalle ordnen sich wie beim Glykolat parallel der optischen Achse, sind größer und stärker doppeltbrechend als bei letzterem, dabei aber zäher fl. und erstarren bei 115° zu Sphärolithen. — Ähnliches Verhalten zeigen die Verb. des Cholesterins mit der Glycerinsäure, dem Glykol und der Citronensäure. Der mit Elaidinsäure entstehende Äther zeigt die beiden anisotropen fl. Phasen, die von den Äthern der Fettsäuren bekannt sind. — *Verb. Cholesterin u. Orcin* zeigt gleichfalls eine doppeltbrechende fl. Phase, aus einer Mischung von Bromoform u. Äther entstehen trikline, denen des Cholesterins ähnliche Krystalle, die nach einer sie abplattenden Fläche leicht spaltbar sind und bei 130° zu einer anisotropen Fl. schmelzen. — *Ergosterinpropionat* besitzt eine schwer bemerkbare fl. doppeltbrechende Phase. Beim 2. der nahe zusammenliegenden FF. (ca. 150°) sieht man vereinzelt, fl., zusammenfließende, sehr leicht ihre rhombische Gestalt ändernde Krystalle, die bei wenig niedrigerer Temperatur zu Sphärolithen erstarren. — Beim *Ergosterinacetat* ist die fl. Phase schwer zu sehen, da die isotrope Fl. sehr leicht erstarrt. — *Ergosterinbutyrat* läßt die fl. Krystalle gut sehen, da sie als kleine, stark doppeltbrechende Rhomben bei 128° erscheinen, ihre Form, falls nicht Druck ausgeübt wird, nicht ändern und erst bei 100° zu Sphärolithen erstarren. Die Salze

mit der Caprin-, Capryl-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Elaidinsäure verhalten sich dem Butyrat entsprechend. — Das *Ergosterincitrats* bildet fl. Krystalle, welche mit denen des Cholesterincitrats identisch sind, gleiches gilt für die Verb. des Ergosterins mit dem Orcin. Beim Ergosterinformiat kamen fl. Krystalle nicht zur Beobachtung. Die *Fungisterin*verb. zeigten entsprechend denen des Ergosterins fl. Krystalle. — Das Glykolat, Glycerylat u. andere Verb. des Cholesterins sowie die Ergosterinäther färben sich als isotrope Fl. prachttvoll mit Malachitgrün, scheiden die Farbe aber fast vollständig aus, wenn die krystalline fl. Phase erscheint. Bezüglich optischer Anomalien und Unregelmäßigkeiten bei der Spärolithbildung sei auf das Original verwiesen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 62—77. März—April.)

ETZOLD.

Charles Dorée, *Beiträge zur Chemie des Cholesterins und Koprosterins*. I. Das Vorkommen einer zweiten ungesättigten Bindung der Cholesterinmolekel. Die Feststellung MOLINARI und FENAROLIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2785; C. 1908. II. 1245), daß aus der *Ozonzahl* des Cholesterins auf die Anwesenheit zweier Doppelbindungen im Cholesterin zu schließen sei, gab Veranlassung, einige Derivate des *Cholesterins* und *Koprosterins* in der gleichen Weise zu untersuchen, wobei Resultate erhalten wurden, die diese Annahme zu bestätigen scheinen. So addiert Cholesterin $2O_3$ und β -Cholestanol, sein Dihydroderivat, $1O_3$; auch Koprosterin, dem die Vinylgruppe des Cholesterins fehlt, addiert $1O_3$, und zwar wahrscheinlich an der Stelle der Molekel, die der zweiten Doppelbindung des Cholesterins entspricht. Nun läßt aber das Verhalten der *zweibasischen Säure* $C_{27}H_{44}O_4$ (DIELS, ABDERHALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3092; C. 1904. II. 1534) gegen Ozon mit der Möglichkeit rechnen, daß die zweite Doppelbindung erst durch Oxydation gebildet wird; denn während das Monoozonid der S. unter Anlagerung von O_3 an die bekannte Doppelbindung schnell entsteht, verläuft die B. von $C_{27}H_{44}O_4 \cdot O_3$ als Ozonid einer zweifach ungesättigten, zweibasischen S. nur sehr träge. β -Cholestanon und *Koprostanon* addieren ebenfalls je $2O_3$, die dazu gehörigen Alkohole aber nur $1O_3$; auch hier scheint eine Oxydation einzutreten, denn die beiden Ketone addieren kein Brom, sondern werden substituiert. Unter allen untersuchten Derivaten ist allein das α -Cholestanol gegen Ozon indifferent; diese Beobachtung könnte so erklärt werden, daß bei seiner B. aus Cholestanon durch Einw. von Natriumamylat auch die zweite Doppelbindung hydriert worden ist, wenn nicht auf der anderen Seite β -Cholestanol, das seiner Bildungsweise nach gegen Natriumamylat beständig sein müßte, doch ein Monoozonid lieferte. Sind aber die Beobachtungen von HAUSMANN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 567; C. 1905. II. 334) und ABDERHALDEN und LE COUNT (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 2. 199; C. 1905. II. 1460) über die antitoxische Wrkg. der Cholesterine gegen hämolytische Gifte so zu deuten, daß für die entgiftende Kraft dieser Körper die unveränderte Hydroxylgruppe und die ungesättigte Gruppe der Cholesterinmolekel bedingend sind, so scheint es doch recht bemerkenswert zu sein, daß nach Verss. von WINDAUS (S. 536) die gesättigten Verb. β -Cholestanol und Koprosterin Digitonin binden, nicht aber das α -Cholestanol, das doch die Hydroxylgruppe ebenfalls noch enthält.

Experimentelles. Die untersuchten Verb. (ca. 1 g) wurden, in reinem Chlf. gelöst, mit ozonisiertem O behandelt, wobei ohne besondere Kühlung in sehr gedämpftem Licht gearbeitet wurde; das Vertreiben des Chlf. nach der Sättigung wurde entweder nach MOLINARI oder, wenn dies nicht zum Ziele führte, durch Erhitzen in einem hohen Vakuum bis zur Gewichtskonstanz bewirkt; hierbei kann man bis 80—85° erhitzen, da die Ozonide bei dieser Temp. noch nicht zers. werden. Alle Ozonide sind ll. in Essigester und werden aus dieser Lsg. durch PAe. wieder gefällt. Die Ozonide von Verb., die die Vinylgruppe enthalten, entwickeln bei

der Zers. durch W. reichliche Mengen von CO_2 ; zu Beginn der Zers. dieser Ozonide tritt allgemein ein angenehmer Geruch auf, dessen Ursache noch unbekannt ist. Der verwendete Ozonisator lieferte 5,5—6 l ozonisiertem O mit 1% O_3 pro Stunde.

Beim Einleiten von ozonisiertem O in die Suspension der S. $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{O}_4$ in Chlf., bis eben völlige Lsg. eingetreten ist, entsteht das *Ozonid* $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{O}_4\cdot\text{O}_3$, weiße, bröckelnde M., die beim Kochen mit W. CO_2 entwickelt; bei 106-stdg. Einw. des ozonisierten O scheidet sich ein neues swl. *Ozonid* $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{O}_4\cdot\text{O}_3$ ab, swl. in Chlf., Bzl., ll. in Aceton. — Das Cholestanon bildet das *Ozonid* $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{O}\cdot\text{O}_7$ (vgl. DORÉE, GARDNER, Journ. Chem. Soc. London 93. 1328; C. 1908. II. 676), das beim Erhitzen im Vakuum auf 45—50° als weiße, schaumige M. erhalten wird; bei 70—80° erhält man aber eine braune, mit Gasblasen erfüllte, glasige M., die nun die Zus. $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{O}\cdot\text{O}_4$ hat; beim Kochen mit W. entsteht wieder CO_2 . — β -Cholestanolozonid, $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{O}\cdot\text{O}_3$, sehr schwach bräunliches Glas, aus β -Cholestanol bei 60-stdg. Ozonisieren. — β -Cholestanonozonid, $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{O}\cdot\text{O}_6$, weißer, bröckelnder Schaum, entsteht in 70 Stdn. — Koprosterin (Journ. Chem. Soc. London 93. 1625; C. 1908. II. 1500) liefert in 50 Stdn. das *Ozonid* $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{O}\cdot\text{O}_3$, glasige Substanz, die sich bei 85° zu zers. beginnt; beim Zersetzen mit W. läßt sich neben dem erwähnten Geruch auch der der Isobuttersäure wahrnehmen, CO_2 entsteht nicht. — ψ -Koprosterin-ozonid, $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{O}\cdot\text{O}_6$, scheidet sich aus Chlf. ab und bildet nach dem Erhitzen auf 70° ein bräunliches Glas; liefert mit W. kein CO_2 . — *Koprostanonozonid*, $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{O}\cdot\text{O}_7$, bräunliches Glas, entsteht in 24 Stdn. — β -Cholestanon reagiert mit ca. 2 Br_2 in Chlf., wobei unter HBr-Entw. verschiedene Prodd. entstehen; ein Prod. bildet weiße Nadeln aus PAe., F. 188° (Zers.), swl. in A., ein anderes weiße Kugeln aus A., F. 139—140°, sl. in PAe.; außerdem entstehen amorphe Substanzen. — *Koprostanon* entfärbt Br in Chlf. sofort unter HBr-Entw.; nach eingetretener Sättigung fällt man das Prod. aus Aceton mittels A.; *Verb.* $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{OBr}_2$ bildet Prismen aus Aceton, F. 127—128°, zers. sich bei ca. 150°. Beide Ketone reagieren nicht mit HÜBLscher Jodlsg. — *Phytosterin* bildet ein Ozonid, das beim Kochen mit W. CO_2 entwickelt.

II. Die Reaktion zwischen Koprostanon und Phenylhydrazin. Es war früher beobachtet worden, daß Koprostanon mit Phenylhydrazin in Eg. in anormaler Weise (Journ. Chem. Soc. London 93. 1629; C. 1908. II. 1500) reagiert, indem unter Abspaltung von NH_3 ein Prod. mit nur 1N erhalten wird. Dieses ist nun sehr wahrscheinlich das aus dem zuerst entstehenden Phenylhydrazon sofort hervorgehende *Koprosterylcabaol*, $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{N}$ (vgl. hierzu BORSCHKE, LIEBIGS Ann. 359. 49; C. 1908. I. 1548), weiße Krystalle, F. 191°, ll. in Ä., Aceton, Chlf., l. in Bzl., wl. in Eg., PAe., A.; absorbiert Br in Chlf.; bildet die *Nitrosoverb.* $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{ON}_2$, derbe Tafeln aus Bzl. + PAe., F. 158° (Zers.), sintert unter Rotwerden bei 148° (Journ. Chem. Soc. London 95. 638—55. April. London. Univ. Physiol. Lab.)

FRANZ.

John Francis Mac Key, *Einige Ester des Antimontrioxyds*. *Alkylester der antimonigen Säure* entstehen in ähnlicher Weise wie die der arsenigen S. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1364; C. 1908. II. 849), wenn man Alkohole mit Antimontrioxyd in einem Kolben, der einen mit wasserfreiem CuSO_4 gefüllten Soxhlet trägt, 15 Sdn. lang kocht, doch sind die Ausbeuten stets beträchtlich geringer als bei der arsenigen S. Zur Analyse wurde ca. 1 g Ester mit 5 ccm konz. HCl zers. und das Sb nach Zusatz von 50 ccm einer wss. Weinsäurelsg. durch H_2S als Sb_2S_3 gefällt und als Tetroxyd gewogen; alle Ester erwiesen sich als der Formel $(\text{RO})_3\text{Sb}$ entsprechend zusammengesetzt. — *Methylantimonit*, farblose Fl., Kp. 65°, D. 1,025. — *Äthylantimonit*, farblose Fl., Kp. 115—120°. — *Propylantimonit*, gelbe Fl., Kp.₂₀ 143°, D. 1,042, zers. sich unter gewöhnlichem Druck bei 200°. — *Isobutylantimonit*, gelbe Fl., Kp.₂₀ 144°, D. 1,058, zers. sich bei 250°. — *Amylantimonit*, gelbe Fl.,

Kp.₈₀ 170°, D. 1,079. — *Isoamylantimonit*, gelbe Fl., Kp.₈₀ 163°, D. 1,081, zers. sich bei 250°. Diese Ester sind ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. u. werden durch W. sofort zers.

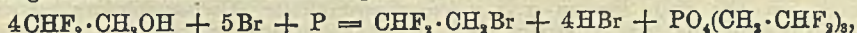
Dasselbe Verf. kann auch zur Darst. von *Phenolestern* benutzt werden, doch lassen sich beim Kochen eines Phenols mit Sb₂O₃ in Ggw. von Calciumspänen in viel kürzerer Zeit bessere Ausbeuten erzielen. Die Ester werden durch Schütteln mit wasserfreiem Bzl. von gel. Sb₂O₃ befreit u. durch Fraktionieren gereinigt. Der Sb-Gehalt dieser Ester wird wie bei den Alkylestern ermittelt; aus der zur B. der Trijodphenole und zur Oxydation der antimonigen S. verbrauchten Menge Jod läßt sich der Phenolgehalt berechnen. — *Phenylantimonit*, (C₆H₅O)₃Sb, hellbraune Krystalle, F. 13°, Kp.₈₀ 250°, D. 1,621, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.; wird durch W. zers. — *o-Tolylantimonit*, (CH₃·C₆H₄O)₃Sb, dunkelbraune, krystallinische M., F. 16°, Kp.₈₀ 352°, D. 1,480. — *m-Tolylantimonit*, gelbe Fl., Kp.₈₀ 300°, D. 1,475. — *p-Tolylantimonit*, dunkelbraune Krystalle, F. 14°, Kp.₈₀ 345°, D. 1,495. (Journ. Chem. Soc. London 95. 604—10. April. Toronto. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Fréd. Swarts, *Über die Bildungswärme einiger organischer Fluorverbindungen*. III. Mitteilung. In Fortsetzung früherer Arbeiten (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 415; 27. 119; 1906. II. 1567; 1908. I. 1046) wurden Verbrennungs- u. Bildungswärme des *Difluoräthylamins*, CHF₂·CH₂NH₂, des *Tetrafluordäthylamins*, NH(CH₂·CHF₂)₂, des *Trifluor-m-toluidins*, CF₃·¹C₆H₄·³NH₂, und seines Acetylderivats, des *Fluoracetamids*, CH₂F·CO·NH₂, *Difluoracetamids*, CHF₂·CO·NH₂, und des *Difluoracetanilids*, CHF₂·CO·NH·C₆H₅, bestimmt; die Resultate sind in folgender Tabelle mitgeteilt:

	Verbrennungswärme bei konstantem Druck in Cal	Bildungswärme in Cal.
Difluoräthylamin	326,01	66,69
Tetrafluordäthylamin	566,04	116
Trifluor-m-toluidin	830,7	83,5
Acetyltrifluor-m-toluidin	1042,81	128,99
Fluoracetamid	249,55	92,8
Difluoracetamid	208,39	115,11
Difluoracetanilid	944,82	82,7

Difluoracetamid wurde durch Behandlung von Difluoressigsäureäthylester mit gesättigter NH₃-Lsg. bei 0° erhalten; es krystallisiert aus Bzl. in Prismen vom F. 51,8°, hat Kp.₈₅ 108,63° u. ist wl. in Chlf., Bzl., ll. in W., A., Ä. — Die Darst. des Difluoracetanilids geschah durch Erhitzen von Difluoressigsäure mit Anilin im Rohr auf 170°; es wird aus äth. Lsg. durch PAe. in Plättchen ausgefällt, hat F. 52,4°, Kp. 259,8° und ist wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. — Monofluoracetamid schm. bei 108°. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 26—42. 15/3. [9/1.*] Gent. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.) HENLE.

Fréd. Swarts, *Über Difluoräthylbromid und Tetrafluordäthylphosphorsäure*. Unterwirft man *Difluoräthylalkohol*, CHF₂·CH₂OH, der Einw. von Br und P, so erfolgt Rk. im Sinne der Gleichung:



und man erhält neben Difluoräthylbromid vom Kp.₇₄ 56,5° *Difluoräthylphosphat*, sirupöse Fl., Kp. 253—255°. Durch Behandlung mit überschüssiger, gesättigter NH₃-Lsg. wird diese Verb. partiell verseift unter B. von *Tetrafluordäthylphosphorsäure*, PO(OH)(OCH₂·CHF₂)₃. — NH₄-Salz, NH₄·C₄H₈O₄F₄P, weiße Plättchen, aus alkoh. Lsg. durch Ä. fällbar, ll. in W., A., unl. in Ä. — Ba-Salz, Ba(C₄H₈O₄F₄P)₂,

Krystallbüschel, aus alkoh. Lsg. durch Ä. fällbar, ll. in W., h. A. — Mercurosalz, weißer, krystallinischer Nd. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 60—65. 15/3. [9/1.*]) HENLE.

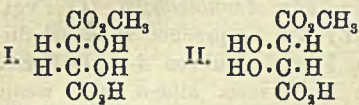
William Jackson Pope und Stanley John Peachey, *Die Alkylverbindungen des Platins*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.; C. 1907. II. 30.) *Trimethylplatinijodid*, $C_3H_9PtJ = (CH_3)_3PtJ$, bernsteingelbe, quadratische Tafeln aus Bzl., welche Krystallbenzol enthalten u. dieses leicht verlieren, ll. in h. Bzl., Chlf., ll. in k. C_2H_5Br , CH_3J , swl. in Ä., A., Aceton, PAe., unl. in W.; ist gegen Brom, Jod, konz. SS. und Alkalien, Alkalisulfid in der Kälte beständig; zers. sich unterhalb 250°. — *Diamminotrimethylplatinijodid*, $C_3H_9N_2PtJ = (CH_3)_3PtJ(NH_2)_2$, aus dem Jodid beim Erhitzen mit einem Gemisch von Bzl., A. u. konz. NH_3 auf dem Wasserbade und Eindampfen der Lsg., weiße Blättchen, sl. in A., Essigester, Aceton, wl. in Bzl., Ä., swl. in W., unl. in Chlf., PAe.; h. KOH entwickelt NH_3 . — *Trimethylplatinhydroxyd*, $C_3H_9OPt = (CH_3)_3Pt \cdot OH$, fast farblose Rhombendodekaeder aus A., Chlf., l. in Ä., A., Aceton, Essigester, Chlf., Bzl., unl. in W., PAe.; unl. in Alkali u. in k. Mineralsäuren. — *Trimethylplatinisulfat*, $[(CH_3)_3Pt]_2SO_4$, aus dem Jodid beim Kochen mit der äquivalenten Menge Ag_2SO_4 , farblose, rechtwinklige Tafeln mit $2H_2O$ aus W., die ihr Krystallwasser erst bei beginnender Zers. verlieren, ll. in W., A., Aceton, unl. in Bzl., PAe., Ä., Chlf.; zers. sich explosionsartig beim Erhitzen. — *Trimethylplatinichlorid*, $(CH_3)_3PtCl$, farblose Rhombendodekaeder aus Chlf., unl. in W., swl. in Aceton, A., Essigester, wl. in Bzl., Chlf. — *Trimethylplatinicyanid*, $(CH_3)_3Pt \cdot CN$, flockiger, amorpher Nd., unl. in W., swl. in organischen Fl. — *Kaliumtrimethylplatinicyanid*, $K[(CH_3)_3Pt] \cdot Pt(CN)_4$, grünlichgelbe, amorphe M., unl. in W. u. organischen Fl. (Journ. Chem. Soc. London 95. 571—76. April. Cambridge. Univ. Chem. Lab. Manchester. Univ. Municipal School of Technology.) FRANZ.

André Kling, *Einwirkung von Semicarbazid auf die chlorierten Aldehyde*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 412—15. 5/5. — C. 1909. I. 1229.) DÜSTERBEHN.

Gustaf Fr. Bergh, *Über die Darstellung des Acroleins*. Acrolein läßt sich am bequemsten darstellen, indem man 500 g Glycerin-Phosphorsäuremischung (aus 19 Tln. Glycerin vom D. 1,23 u. 1 Tl. Phosphorsäure vom D. 1,7) in einem ca. 4 l fassenden Destillationsgefäß aus Metall destilliert. Der hierzu verwendete App. ist im Original abgebildet. Ausbeute 28% der Theorie. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 351 bis 357. 2/4. Stockholm. Pharm. Inst.) POSNER.

H. Gault, *Untersuchungen über die zweibasischen Ketosäuren*. II. α -Oxalglutarsäureester. α -Keto adipinsäure. (Vgl. BLAISE und GAULT, S. 914.) Der α -Oxalglutarsäureester, $C_2H_5OOC \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, entsteht durch Kondensation gleicher Mol. Oxalester und Glutarsäureester in äth. Lsg. in Ggw. von Na-Äthylat u. wird durch Auflösen in Pottaschelsg. und Zers. der Lsg. durch verd. H_2SO_4 gereinigt. Ausbeute 80—85%. Schwach gelbliche Fl., deren alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ kirschrot gefärbt wird. Zerfällt bei der Dest. selbst unter 11 mm Druck, in CO und *Propan- α, α, γ -tricarbonsäureester* (*Carboxylglutarsäureester*), $(COOC_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, $Kp_{11} 161^\circ$, $Kp_{770} 283^\circ$. Liefert beim Auflösen in k. konz. HCl und Kochen der nach einigen Tagen mit W. verd. Lsg. α -Keto adipinsäure, $COOH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, Krystalle aus Ä. oder Ä. + PAe., F. 124°, wl. in Ä., ll. in A. und W.; Ausbeute 70—75%. Oxim, F. 150° unter Zers., zerfällt beim Kochen der wss. Lsg. in CO_2 , W. und *Glutarsäuremononitril*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1113—15. [26/4.*]) DÜSTERBEHN.

W. Marokwald und L. Karczag, *Über die optisch-aktiven Monomethylester der Weinsäuren*. Vff. haben die sich von der *i*-Weinsäure ableitenden optisch-aktiven Methylestersäuren (I. und II.) dargestellt. Außerdem berichtigen und ergänzen sie die bisher veröffentlichten Daten über den sich von der *d*-Weinsäure ableitenden



Methylester. — *d*-Weinsäuremonomethylester, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$; B. durch Kochen von Weinsäure mit Methylalkohol (vgl. GUÉRIN, Ann. d. Chemie 22. 248 [1837]) als Sirup, der beträchtliche Mengen unveresterter S. u. des Neutralesters

enthält; ein Teil der Rohsäure wurde in das Ba-Salz übergeführt und dieses mit H_2SO_4 zers.; aus dem Filtrat wurden Krystalle der Methylweinsäure erhalten und hiermit die Hauptmenge geimpft; läßt sich aus Aceton oder Essigäther umkrystallisieren; wird ganz rein aus W. (darin sl.) erhalten; die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser u. wurden von TANNHÄUSER (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 183; C. 1908. II. 582) gemessen. Die Angabe von WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. 8. 474; C. 92. I. 3), daß sich die Säure nicht alkalimetrisch bestimmen lasse, konnten Vff. nicht bestätigen. In wss. Lsg. zeigte sie $[\alpha]_{\text{D}}^{16,5} = +14,56^\circ$ (c = 35); $[\alpha]_{\text{D}}^{17,6} = +16,05^\circ$ (c = 21); $[\alpha]_{\text{D}}^{16,5} = +18,41^\circ$ (c = 10,5); $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +18,71^\circ$ (c = 6,3). (Über Drehungsvermögen hinsichtlich Einflusses der Konzentration und hinsichtlich der Rotationsdispersion vgl. auch KARCZAG, Diss. Berlin 1908.) — $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, Krystalle, ll., gibt das Krystallwasser bei Zimmertemp. im Vakuumexsiccator vollständig ab; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +17,80^\circ$ (c = 22,5); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +18,56^\circ$ (c = 10,1); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +17,32^\circ$ (c = 5,06).

Bei der Veresterung von Mesoweinsäure durch 6–7-stdg. Kochen mit Methylalkohol am Rückflußkühler wurde ein Gemenge von unveresterter S., Mono- und Dimethylester erhalten; aus der verd. wss. Lsg. scheidet sich beim Neutralisieren mit CaCO_3 das unl. *i*-weinsäure Ca ab; aus der Lsg. erhält man nach starker Konzentration das *r*-methylmesoweinsäure Ca, $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; l. in ca. 18 Tln. W. bei Zimmertemp., sl. in h. W.; gibt bei 118° das Krystallwasser nicht ganz ohne Zers. ab. Der durch Umsetzen mit Oxalsäure erhaltene freie *r*-Mesoweinsäuremonomethylester, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, krystallisiert aus W. wasserfrei, F. 82° ; sl. in W.; ist rein nicht hygroskopisch. — Aus der Mutterlauge des Ca-Salzes der Estersäure krystallisiert beim weiteren Einengen der neutrale Mesoweinsäuredimethylester, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$, aus; glänzende Nadeln, aus Chlf., F. 111° , ll. in den meisten Lösungsmitteln.

Zur Spaltung der rac. Estersäure in die optisch-aktiven Bestandteile versetzt man das rac. Ca-Salz in w. konz. Lsg. mit Strychninoxalat in h., konz., wss. Lsg.; das Strychninsalz des *l*-Mesoweinsäuremonomethylesters ist swl., F. 118 – 119° ; aus der Mutterlauge gewinnt man nach starker Konzentration das ll. Salz der *d*-Säure, F. 97° . — Die Ammoniumsalze bilden in W. sl. Krystalle, unl. in Methylalkohol; bei ihrer B. durch Behandlung der Strychninsalze mit Ammoniak tritt eine geringe Verseifung der Estersäure ein; das durch Neutralsalz verunreinigte rechtsdrehende Salz $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\cdot\text{NH}_4$ zeigte $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +13,28^\circ$ (c = 30); $= +17,08^\circ$ (c = 12); $= +18,09^\circ$ (c = 6); das linksdrehende zeigte $[\alpha]_{\text{D}} = -20,83^\circ$ (c = 6). — Die aus den Ammoniumsalzen gewonnenen Cu-Salze, $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2$, bilden weiße Krystalle $+ 4\text{H}_2\text{O}$: wl. in k. W.; zers. sich bei höherer Temp.; l. bei Zimmertemp. in 15 Tln. W.; $[\alpha]_{\text{D}} = +6,7^\circ$ (c = 6), bezw. $= -7,3^\circ$ (c = 5). — Die aus dem rechtsdrehenden Ca-Salz mittels Oxalsäure erhaltene freie Säure lieferte nach dem Konzentrieren der Lsg. einen Sirup; die wss. Lsg., deren Konzentration alkalimetrisch ermittelt wurde, erwies sich als linksdrehend, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -5,43^\circ$ (c = 9,2); durch Neutralisation mit Ammoniak wurde das rechtsdrehende NH_4 -Salz zurückgewonnen; beim Kochen mit Alkali im Überschuß wurde sie in-

folge Verseifung unter Rückbildung der i-Weinsäure inaktiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1518—22. 8/5. [16/4.] Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

W. Marckwald und E. Nolda, *Über einige Abkömmlinge des optisch-aktiven und des zugehörigen d,l-Amylalkohols (V. Abhandlung über Amylalkohole)*. (IV.: vgl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1038; C. 1904. I. 1247.) Vff. besprechen zunächst die verschiedenen möglichen Schmelzpunktskurven von Mischungen von d- und l-Form, wenn dieselben inaktive Konglomerate oder eine Racemverb. bilden oder wenn Pseudoracemie vorliegt, worunter man nach KIPPING u. POPE (Proceedings Chem. Soc. 1896/97. 135; C. 97. II. 404) den Fall versteht, daß zwei optische Antipoden Mischkrystalle miteinander bilden. Die Vermutung der Vff., daß sich bei den krystallisierten Abkömmlingen des d- u. l-Amylalkohols Fälle von Pseudoracemie auffinden lassen würden, wurde durch Verss. bestätigt. — Es wurden die Beziehungen zwischen den Derivaten des d-Amylalkohols u. des synthetischen d,l-Amylalkohols ermittelt; dieser wurde nach FREUNDLER u. DAMOND (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 830; C. 1906. I. 130) erhalten; für die aktiven Derivate diente als Ausgangsmaterial ganz reiner aktiver Amylalkohol und ca. 95% ig. (von KAHLBAUM).

d,l-1-Amyl-3-nitrophthalsäureester, B. wie die entsprechende opt.-akt. Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 488; C. 1901. I. 667), F. wie diese 116°; Mischungen beider Ester zeigten stets den gleichen F.; aus der Lsg. scheiden sich Mischkrystalle in demjenigen Mischungsverhältnis ab, in welchem die Bestandteile in der Lsg. enthalten sind. — *d,l-2-Amyl-3-nitrophthalsäureester*, B. wie die des d-Esters (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1604; C. 1902. I. 1269); der F. beider wie auch beliebiger Mischungen liegt gegen 155°, nicht ganz scharf, weil sie bereits bei der Schmelztemp. unter B. von A. und Säureanhydrid zerfallen. — *d,l-Phenylcarbaminsäure-amylolester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot COO \cdot C_5H_{11}$, B. wie die des akt. Esters (l. c.); F. beider und ihrer Mischungen 31°. Mit dem *Phenylcarbaminoisoamylolester* bildet er Mischkrystalle, deren FF. mit den entsprechenden Mischungen des Iso- u. d-Esters übereinstimmen (vgl. l. c.), wo sich die Beziehung zwischen Zus. und Schmelzbarkeit durch eine Hyperbelfunktion darstellen ließ. — *d,l-Amylschwefelsaures Barium*, $Ba(SO_4 \cdot C_5H_{11})_2$, B. wie das aktive Salz (l. c.); beide Salze enthalten $2H_2O$; bei der Abtreibung des Krystallwassers bei 95° trat bei beiden geringe Zers. ein; im Exsiccator über $CaCl_2$ verlieren beide 1 Mol. H_2O ; sie sind in W. von 20,5° l. im Verhältnis 29,1:100, bilden in allen Verhältnissen Mischkrystalle, welche die gleiche Löslichkeit zeigen. Mit *Isoamylolester* bildet es ebenso wie das d-Sulfat eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, deren Löslichkeit in der gleichen Weise (vgl. l. c.) von ihrer Zus. abhängt.

Während die bisher angeführten d,l-Amylalkoholderivate vollkommene Übereinstimmung in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden Derivaten des d-Amylalkohols zeigten und die Schmelz- u. Löslichkeitskurven geradlinig verliefen, zeigen die *Carbaminsäureamylolester*, $NH_2 \cdot COO \cdot C_5H_{11}$, ein anderes Verhalten; der E. der d-Verb. (vgl. l. c.) wurde jetzt zu 62,2° bestimmt; das ebenso dargestellte d,l-Amylurethan schm. bei 51,3°; trotzdem bilden auch hier die d- u. l-Verb. untereinander, bzw. mit einer etwa vorliegenden Racemverb. (vgl. ADRIANI, Ztschr. f. physik. Ch. 33. 453; C. 1900. II. 6) eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, deren Schmelzpunktskurve, die recht kompliziert verläuft und sich weder durch eine Parallel-, noch durch eine Hyperbelfunktion darstellen läßt, aus dem Original zu ersehen ist. Ein Erstarrungsintervall ließ sich qualitativ nachweisen, aber wegen zu geringen Umfanges nicht quantitativ verfolgen. — Um zu prüfen, ob auch bei den *Capronamiden* die Schmelzpunktskurve einen ähnlichen Verlauf nimmt, wurden diese dargestellt; hier stimmten jedoch die FF. aller beliebigen Gemische des d- u. l-Capronamids überein. Zur Darst. des d-Capronamids gingen Vff. vom *d-Amyljodid*

aus; B. durch Kochen von d-Amylalkohol mit unzers. sd. HJ (vgl. NORRIS, Amer. Chem. Journ. 38. 627; C. 1908. I. 368); durch 15stdg. Kochen mit KCN in wenig W. in der 4fachen Menge A. wurde es in *d*-Amylcyanid (*d*-Capronitril), $C_6H_{11}\cdot CN$, übergeführt; Kp. 152° ; $d^{16,5}_4 = 0,8077$; $[\alpha]_D = +8,06^\circ$ (für reines Nitril berechnet). — Durch Lösen des Nitrils in dem 10fachen Gewicht rauchender HCl, Gießen in W. unter Kühlung nach zweitägigem Stehen und Neutralisieren mit kristallisierter Soda wurde das *d*-Capronsäureamid, $C_6H_{11}\cdot CO\cdot NH_2$, erhalten; weiße Krystalle aus h. W., F. 126° ; $[\alpha]_D = +6,65^\circ$ ($c = 10$; in wss. Lsg.) oder unter Berücksichtigung der geringen Beimischung von Isocapronsäureamid $[\alpha]_D = +7,0^\circ$. — In analoger Weise wurde auch das d,l-Amid dargestellt. — Das *Isocapronamid*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$, B. aus ganz reinem Isoamylalkohol über das Nitril, F. 119° , bildet mit dem d,l-Capronsäureamid eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, deren FF. sich durch die Parabelformel $y = 126 - 0,1069x + 0,000359x^2$ berechnen lassen.

Durch 10stdg. Erhitzen von d-Capronitril mit dem Fünffachen seines Gewichts 70% ig. H_2SO_4 auf 110° wurde die *d*-Capronsäure, $C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, erhalten; sie erwies sich als völlig identisch mit der von VAN ROMBURGH (Rec. trav. chim. Pays-Bas 5. 222 [1886]) durch Oxydation des opt.-akt. Hexylalkohols aus Römisch-Kamillenöl erhaltenen; $[\alpha]_D = +8,86^\circ$ (vgl. auch NEUBERG u. REWALD, Biochem. Ztschr. 9. 404; C. 1908. I. 1925); HARDIN und SIKORSKY (Journ. de Chim. physique 6. 179; C. 1908. I. 2142) dagegen fanden für die S. $[\alpha]_D^{25} = +6,97^\circ$; offenbar ist bei ihrer Synthese Racemisierung eingetreten.

Gelegentlich der mitgeteilten Unters. begegnete den Vf. eine *Racemisationserscheinung*, die durch ihre Eigenart theoretisches Interesse bietet. — Aus käuflichem d-Amylalkohol mittels PBr_3 bereitetes *d*-Amylbromid zeigte ein etwas höheres Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = +4,25^\circ$, auf reines bezogen) als das früher (l. c.) aus reinem d-Amylalkohol und HBr gewonnene Prod. Im letzteren Fall mußte also entweder ein gewisser Teil racemisiert oder isomerisiert sein, was auch bei der Einw. des PBr_3 , nur in geringerem Maße, eingetreten sein konnte. Um dies zu entscheiden, wurde das Bromid durch $11\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Silberacetat auf 150° und Verseifung durch 22stdg. Kochen mit 22% ig. NaOH in den Alkohol zurückverwandelt; derselbe zeigte jetzt $\alpha_D = -1,08^\circ$, während das Ausgangsmaterial $= -2,29^\circ$ zeigte. Diese weitgehende Racemisierung konnte bei der B. des Bromids oder bei dessen Umwandlung in das Acetat oder endlich bei dessen Verseifung eingetreten sein. Daß letzteres nicht der Fall war, konnte durch Esterifizierung von d-Amylalkohol mit Essigsäure und Wiederverseifung festgestellt werden, wobei der Alkohol mit unverändertem Drehungsvermögen zurückgewonnen wurde. Daß vielmehr die Racemisierung bei der Einwirkung des Silberacetats erfolgt, während sich das d-Bromid glatt bildet, konnte dadurch nachgewiesen werden, daß das Bromid zunächst durch 18stdg. Kochen mit NaJ in absol. A. in das *d*-Amyljodid, das unter Berücksichtigung der 5% ig. Beimischung von Isoamyljodid $[\alpha]_D = +5,84^\circ$ zeigte, übergeführt, und dieses dadurch in den Amylalkohol vom ursprünglichen Drehungsvermögen zurückverwandelt wurde, daß es durch sehr langes Kochen mit Kaliumacetat in A. in den Essigester übergeführt, und dieser dann verseift wurde. Wurde das Jodid mit Silberacetat anstatt mit Kaliumacetat in das Amylacetat verwandelt und verseift, wurde dagegen ein beträchtlich racemisierter Alkohol gewonnen. — Auch bei der Verwandlung des Amyljodids durch Einw. von feuchtem Silberoxyd auf dem Wasserbade in den Alkohol, dem in diesem Fall beträchtliche Mengen Diamyläther beigemischt waren, trat Racemisierung ein, indem der gewonnene Alkohol $\alpha_D = -1,49^\circ$ anstatt $-2,29^\circ$ zeigte. — Mit diesem Ergebnis steht eine Angabe von KLAGES und SAUTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 649; C. 1904. I. 937), die aus d-Amyljodid

durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd reinen d-Alkohol zurückgewannen, in einem gewissen Widerspruch, der bisher nicht aufgeklärt werden konnte. — Das völlig verschiedene Verhalten des Silberoxyds und -acetats einerseits und des Kaliumacetats andererseits erinnert ein wenig an gewisse Beobachtungen bei der WALDENschen Umkehrung (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 489; C. 1907. I. 876). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1583—94. 8/5. [22/3.* 23/4.] Berlin. Physik.-chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

Joseph Lemaire, *Über die Einwirkung von Mesoxalsäureester auf Magnesiumalkylhalogenide und über die Synthese des Malonsäurepinakons*. Unterwirft man Mesoxalsäureäthylester, $\text{CO}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Kp. 208—210°), in äth. Lsg. der Einw. von Mg-Methylbromid, so entsteht Tetramethylidioxyacetone, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, Nadeln aus b. Ä., F. 117—118°, Kp.₇₅₅ 238—240°, l. in W., A., wl. in Ä.; die gleiche Verb. wird auch aus Triketopentan, $\text{C}_5\text{H}_8(\text{CO})_3\cdot\text{CH}_3$, und Mg-Methylbromid erhalten. — Mit Mg-Äthylbromid reagiert Mesoxalsäureester unter B. von Diäthylxybrenztraubensäureäthylester, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, gelbe Fl., Kp. 230—232°, D^{20} 1,037, $n_D = 1,44335$, wl. in W., l. in A., Ä.; daneben erhält man geringe Mengen einer Verb. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$ vom Kp.₇₅₅ 140—150° und einer Verb. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ vom Kp.₇₅₅ 190—200°. Letztere stellt eine goldgelbe Fl. dar, gibt ein Semicarbazone von F. 142° und ist möglicherweise Triketoheptan, $\text{C}_7\text{H}_8\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

Läßt man auf β -Chlorisovaleriansäureäthylester, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Mg-Methylbromid einwirken, so entsteht 2,4-Dimethyl-2-chlorpenten-4, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, Fl. von campherartigem Geruch, Kp.₄₀ 45—48°, Kp. 126—128°, unl. in W. — Behandelt man Tetramethylallylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, mit konz. HCl und destilliert das Reaktionsprod. unter einem Druck von 40 mm, so resultiert 2,3,4,5,6,7-Hexamethyl-octatrien-2,4,7, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$, Fl., Kp.₄₀ 142°, Kp.₇₅₅ 215°, D^{20} 0,8533, $n_D = 1,4838$, l. in Ä., wl. in A., unl. in W. — Isobutylenchlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, reagiert in alkoh. Lsg. mit KCN unter B. von β -Oxyisovaleriansäurenitril, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, farblose Fl., E. —12°, Kp.₈₀ 130—132°, Kp.₇₅₅ 210—212°, D^{20} 0,96762, $n_D = 1,42911$, wl. in W., l. in A., Ä. — Acetat, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, Kp.₅₅ 115—120°, Kp.₇₅₅ 198—200°, D^{18} 0,9951, $n_D = 1,4193$, unl. in W., l. in A., Ä. — Behandelt man β -Oxyisovaleriansäurenitril mit PCl_5 und dest. das Reaktionsprod. unter einem Druck von 40 mm, so resultiert Dimethylvinylcyanid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CN}$, Kp. 140—145°. Mit Mg-Methylbromid reagiert β -Oxyisovaleriansäurenitril unter B. von Mesityloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, u. Diacetonalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, welch letztere Verb. indes bequemer nach dem Verf. von HEINTZ (LIEBIGS Ann. 178. 342) aus Diacetonamin erhalten wird. Sie reagiert mit Mg-Methylbromid unter B. von Malonsäurepinakon, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, Fl., Kp.₅₅ 113°, E. —2°, D^{20} 0,9206, $n_D = 1,4375$, wl. in W., l. in A., Ä. Durch Dest. unter Atmosphärendruck wird Malonsäurepinakon unter H_2O -Abspaltung in 2,4-Dimethylpenten-4-2-ol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, Kp. 130—135° (FRANKE u. KOHN, Monatshefte f. Chemie 28. 997; C. 1907. II. 1599), übergeführt. — Dichlormalonsäureäthylester, $\text{CCl}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, reagiert mit Mg-Methylbromid unter B. einer Cl-haltigen Verb. vom Kp.₇₅₅ 215—216°, welche D^{20} 1,1911 zeigt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 83—159. 15/3. [9/1.*] Löwen. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

H. Finger, *Oxydation des Glykokollesters mit Quecksilberoxyd*. (Vorläufige Mitteilung.) Beim Schütteln von Lsgg. des salzsauren Glykokollesters mit Quecksilberoxyd entstehen unter Abscheidung von Kalomel u. Quecksilber tiefrote Lsgg. Die entstehende rote Verb. läßt sich durch Ausschütteln mit Chlf. und Fälln mit PAA.

als Sirup isolieren u. liefert rote Salze, konnte aber noch nicht aufgeklärt werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 368.)

POSNER.

Emil Fischer und Otto Gerngross, *Synthese von Polypeptiden. XXX. Derivate des l-Cystins.* (XXIX. vgl. S. 1804.) Von Cystin sind bisher nur symm. Tripeptide, die Diglycyl-, Dialanyl- und Dileucylverb., bekannt (E. FISCHER, SUZUKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4575; C. 1905. I. 223), welche mittels inaktiver α -Brompropionsäure und α -Bromisocapronsäure dargestellt wurden, und deren Einheitlichkeit in stereochemischer Beziehung zweifelhaft ist. Die Vf. haben daher die Synthese des Dileucylcystins mit optisch-aktiver d,α -Bromisocapronsäure wiederholt und nun ein krystallinisches Prod. gewonnen, das *Di-l-leucyl-l-cystin*, dessen sterische Einheitlichkeit kaum zweifelhaft ist. Dieses Präparat wird selbst aus verd., wss. Lsg. durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefällt und kann mithin als *Albumose* bezeichnet werden. Es ist dies das erste krystallisierte, künstliche Polypeptid dieser Art. Bei der Kupplung des l-Cystins mit Halogenacylchlorid in alkal. Lsg. entsteht neben dem Dihalogenacylderivat auch ein Monohalogenacylderivat, das besser erhalten wird, wenn vom Cystin ein Überschuß zur Anwendung kommt. Ferner haben die Vf. untersucht die schön krystallisierenden Mono- d,α -bromisocapronyl- und Monochloracetylverb. Beide werden durch NH_3 in die entsprechenden Dipeptide verwandelt, welche die Vf. bisher jedoch nicht in ganz reinem Zustand erhalten konnten. — Das Mono- d,α -bromisocapronyl-l-cystin läßt sich mit d,α -Brompropionylchlorid zu einem krystallisierenden Prod. kuppeln. Auf diesem Weg können wohl gemischte Dihalogenacylcystine und daraus gemischte Tripeptide des Cystins gewonnen werden.

Di-d, α -bromisocapronyl-l-cystin, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2$ (Mol.-Gew. 594,29) = $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHBrCO}\cdot\text{NHCH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{NH}\cdot\text{COCHBrC}_4\text{H}_9$; aus 6 g Cystin, gel. in 5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH, mit 11,7 g d,α -Bromisocapronylchlorid u. 62,5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH in 8 Portionen unter Kühlung und Schütteln (Anwendung von Glasperlen; meist zu Sternen oder kugligen Aggregaten vereinigte, zugespitzte, harte Prismen (aus 10 Tln. Essigester + P.Ae.), $f. 121-123^\circ$ (korr.) unter Gasentw.; swl. in h. W., ll. in A., Aceton, Essigester, Pyridin, wl. in Ä., fast unl. in P.Ae.; $[\alpha]_D^{21}$ in 10% ig. Lsg. in absol. A. (0,1512 g gel. zu 1,5012 g) = $-133,7^\circ$; gibt (5 g), mit 50 ccm wss. NH_3 von 25° bis zur klaren Lsg. gelinde erwärmt und 6 Tage bei 25° aufbewahrt, *Di-l-leucyl-l-cystin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$ (466,42) = $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{NH}\cdot\text{COCH}(\text{NH}_2)\text{C}_4\text{H}_9$; körniger Nd. (aus k. W. + Aceton), färbt sich gegen 200° gelb, zers. sich bei höherer Temp. immer mehr, ohne zu schm.; l. in 6—7 Tln. h. W.; unl. in Aceton, A. und Ä.; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{2}$ -n. HCl (0,0132 g gel. zu 0,5159 g) = $-136,6^\circ$; die wss. Lsg. färbt sich beim Kochen mit CuO rein blau; die alkal. Lsg. färbt sich mit sehr wenig CuSO_4 in der Kälte rotviolett, mit mehr CuSO_4 blaviolett, dann reinblau; beim Kochen wird die Farbe dunkel, es tritt eine Zers. des Peptids ein, ähnlich der Zers. des Cystins durch h. Alkali; die mit H_2SO_4 versetzte wss. Lsg. gibt mit Phosphorwolframsäure einen amorphen Nd. Kleine, unangenehm u. schwach bitter schmeckende Prismen des Körpers erhält man, wenn man in möglichst wenig h. W. löst, mit der 3-fachen Menge Methylalkohol verd. und Aceton oder Ä. bis zur Trübung zusetzt, oder man löst 0,1 g Pikrinsäure in ca. 3 ccm Methylalkohol, fügt 0,1 g Tripeptid hinzu, das sich beim Umschütteln klar löst, fügt dann in kleinen Portionen feingepulvertes Tripeptid zu bis zur Trübung und filtriert; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{2}$ -n. HCl (0,0124 g krystallisierte Verb. gel. zu 0,5043 g) = $-141,4^\circ$; wahrscheinlich enthält das körnige Prod. eine Beimengung, die durch Pikrinsäure in Lsg. gehalten wird.

Mono-d, α -bromisocapronyl-l-cystin, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_2\text{BrS}_2$ (417,26) = $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHBrCO}\cdot\text{NHCH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$; entsteht in kleiner Menge bei der Darst.

der Dibromverb.; zur Darst. löst man 10 g Cystin in 153 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH u. setzt bei 0° gleichzeitig 3 g d, α -Bromisocapronylchlorid und 16,5 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH im Laufe einer Stde. zu (Glasperlen); farblose Plättchen (aus Methylalkohol), Nadelchen (aus wss. Pyridin); schm. gegen 194° unter Bräunung und Aufschäumen; wenig l. oder unl. in indifferenten organischen Fl.; ll. in Alkalien und NH₃; zwl. in sehr verd. k. HCl, ll. in h. verd. oder k. konz. HCl; $[\alpha]_D^{21}$ (0,1515 g gel. in 0,75 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH u. 2 ccm W. zu 2,9825 g) = -130,2°; gibt (4 g) mit 20 ccm wss. NH₃ von 25% nach 6 Tagen *Mono-l-leucyl-l-cystin*, C₁₁H₂₃O₈N₃S₂ (353,33); farbloses, lockeres Pulver; färbt sich von 165° an, wird bei höherer Temp. immer dunkler; sl. in W., swl. in absol. A., fast unl. in Aceton, Ä. und Essigester; die konz. wss. Lsg. gibt mit überschüssiger gesättigter Lsg. von (NH₄)₂SO₄ bei guter Abkühlung einen ziemlich starken klebrigen Nd.

Monochloracetyl-l-cystin, C₈H₁₈O₈N₂ClS₂ (316,69) = ClCH₂CO·NHCH(CO₂H)CH₂·S·S·CH₂CHNH₂CO₂H; aus 24 g l-Cystin, gel. in 200 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH und 5,6 g Chloracetylchlorid und 50 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH unter guter Kühlung und Schütteln in 10 Portionen innerhalb 15 Min.; farblose, meist rechteckig abgeschnittene, kleine Prismen oder langgestreckte, rechteckige Plättchen (aus 15 Tln. h. W. + Aceton); verschäumt bei raschem Erhitzen gegen 185—190°; swl. in absol. A., Aceton und Essigester, l. in Methylalkohol, ll. in Alkalien, NH₃, verd. Mineralsäuren und wss. Pyridin (Unterschied von Cystin); $[\alpha]_D^{21}$ in $\frac{1}{1}$ -n. HCl (0,0884 g gel. zu 1,9039 g) = -168,4; wird durch h. verd. HCl rasch hydrolysiert und läßt sich in alkal. Lsg. mit d, α -Bromisocapronylchlorid kuppeln; gibt (5 g) mit 50 ccm 25%ig. NH₃ bei 70° ($\frac{1}{2}$ Stde.) im verschlossenen Gefäß *Monoglycyl-l-cystin*, C₈H₁₆O₈N₃S₂ (297,26); dessen wss. Lsg. gibt mit AgNO₃ einen farblosen amorphen Nd., der sich beim Erwärmen der Fl. gelb färbt, mit HgCl₂ einen farblosen Nd. Sie wird nach dem Ansäuern durch Phosphorwolframsäure gefällt; verhält sich gegen Cu-Salze wie Dileucylcystin. — *Dichloracetyl-l-cystin*, C₁₀H₁₄O₈N₂Cl₂S₂ + H₂O (411,16) = ClCH₂CO·NHCH(CO₂H)CH₂·S·S·CH₂CH(CO₂H)NH·COCH₂Cl; entsteht als Nebenprod. bei der Darst. der Monochloracetylverb.; feine Nadeln (aus h. W.) mit 1 H₂O, sintern gegen 90°, die wasserfreie Substanz schm. bei 136°; $[\alpha]_D^{20}$ in alkoh. Lsg. (0,1521 g gel. zu 1,4965 g) = -120,3°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1485—95. 8/5. [30/3.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Emil Fischer und Karl Raske, *Synthese einiger Glucoside*. Durch Benutzung des bequemeren Verf. zur Darst. der β -Acetobromglucose (E. FISCHER, ARMSTRONG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2885; C. 1901. II. 981) ist es gelungen, die MICHAELSche Methode der künstlichen Darst. der Glucoside (Wechselwrkg. zwischen Phenol und Acetochlorglucose in alkal.-alkoh. Lsg.) so zu modifizieren, daß Kupplung und Verseifung des Acetylkörpers getrennt werden, und dadurch die Ausbeute, sowie die Sicherheit der Operation außerordentlich gesteigert werden. Mit der KÖNIGS-KNORRSchen Abänderung, Einw. von Acetohalogenglucose bei Ggw. von Ag₂CO₃, nicht von HCl, auf Alkohole (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 957; C. 1901. I. 1095), lassen sich manche Alkoholglucoside gewinnen, bei welchen die Salzsäuremethode versagt, z. B. die unten beschriebenen *Glucoside des Amylenhydrats, Menthols und Borneols*. Die beiden letzteren sind die *ersten künstlichen Glucoside der Terpen-gruppe*. Sie haben einige Ähnlichkeit mit den Glucuronsäurederivaten der Terpenalkohole, die aus Campher, Menthol etc. im tierischen Organismus entstehen. Auch das von TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1595) aus Coniferin gewonnene Glucosid des Vanillins, das *Glucovanillin*, haben die Vff. synthetisch dargestellt. Diese vier Glucoside werden sämtlich von Emulsin hydrolysiert, gehören also der β -Reihe an, wie nach der Synthese aus β -Acetobromglucose zu erwarten war. Bei

Anwendung von α -Acetohalogenglucose dürfte man die drei ersten Glucoside auch in der α -Form gewinnen können. Beim Glucovanillin wird das Verf. wahrscheinlich versagen, da die α -Acetohalogenglucose durch Alkali oder Alkalicarbonat in die β -Verb. umgewandelt wird. Das Amylenhydratglucosid ist das erste künstliche Glucosid eines tertiären Alkohols.

Tetraacetyl- β -amylenhydratglucosid, $C_{19}H_{30}O_{10}$ (Mol.-Gew. 418,23) = $C_6H_{11} \cdot O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_5O)_4$; aus 5 g Acetobromglucose, gel. in 50 g Amylenhydrat, bei 20-stdg. Schütteln mit frisch gefälltem und getrocknetem Ag_2CO_3 ; feine, glänzende Nadeln (aus verd. A., 70 ccm A. + 180 ccm W. oder aus h. W.), F. 122–123° (korr.); ll. in A., zll. in Ä., Aceton, Essigester und Bzl., fast unl. in PAe., swl. in k. W.; gibt (4 g), mit 16 g krystallisiertem $Ba(OH)_2$ in 240 g W. 20 Stdn. lang geschüttelt, *β -Amylenhydrat-d-glucosid*, $C_{11}H_{22}O_8$ (250,17) = $C_6H_{11} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$; bitterschmeckende Nadeln (aus h. Essigester), F. gegen 125–126° (korr.); sl. in A. und W., unl. in PAe.; 0,5 g lösen sich in ca. 400 ccm Ä.; krystallisiert aus Essigester (mit PAe.) auch mit 1 Mol. H_2O , welches schwer entweicht. Die wasserhaltige Verb. schm. bei 113°; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. (0,3204 g wasserfreie Substanz gel. zu 4,3357 g) = $-17,2^\circ$; wirkt nicht auf FEHLINGSche Lsg.; wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 rasch hydrolysiert, ist aber widerstandsfähiger gegen Emulsin. — *Tetraacetylmenthol-d-glucosid*, $C_{24}H_{38}O_{10}$ (486,29) = $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_5O)_4$; aus 6 g Acetobromglucose und 20 g Menthol, beide gel. in 50 ccm trockenem Ä., mit 6 g frischem Ag_2CO_3 nach zweitägigem Schütteln; feine, biegsame, farblose Nadeln (aus 50%ig. A.), F. 130° (korr.); ll. in Ä., Essigester, Aceton, Bzl. und Chlf., l. in A., swl. in W., fast unl. in PAe.; ist gegen wss. SS. recht beständig; reduziert erst nach 5 Minuten langem lebhaften Kochen mit Eg. und konz. HCl deutlich FEHLINGSche Lsg.; gibt (4 g), fein gepulvert, mit 16 g $Ba(OH)_2$ in 240 ccm W. und 75 ccm A. bei 5–6-stdg. Erwärmen auf 55–60° unter Umschütteln *Menthol-d-glucosid*, $C_{16}H_{26}O_6$ (318,23) = $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$; bitterschmeckende, meist viereckige Blättchen (aus W. im Vakuum) mit 1 Mol. Krystallwasser, welches es bei 100° im Vakuum über P_2O_5 verliert; dünne Prismen (aus Essigester + PAe.); das wasserhaltige Glucosid schm. unscharf bei 77–79° (korr.); swl. in W., ll. in A., weniger l. in Essigester, Ä. und Bzl., kaum l. in PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in alkoh. Lsg. (0,4925 g krystallwasserhaltige Substanz gel. zu 6,0176 g) = $-93,0^\circ$; wird durch Emulsin und durch Mineralsäuren ziemlich leicht hydrolysiert. — *Tetraacetylborneolglucosid*, $C_{24}H_{38}O_{10}$ (484,27) = $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_5O)_4$; dargestellt aus d-Borneol wie die Mentholverb.; feine Nadeln (aus 50%ig. A.), F. 119–120° (korr.); Eigenschaften ähnlich denen der Mentholverb. — *d-Borneol-d-glucosid*, $C_{16}H_{26}O_6$ (316,21) = $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$; dargestellt wie die Mentholverb. über das Barytsalz (feine Blättchen), welches durch CO_2 leicht zerlegt wird; farblose, bitterschmeckende Nadeln (aus 20 Tln. h. W.) mit 1 Mol. H_2O , das nur schwer vollständig zu entfernen ist, daher F. unscharf 134–136°; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. (0,2605 g gel. zu 3,2202 g) = $-42,1^\circ$; gleicht in mancher Beziehung dem Mentholglucosid; wird von verd. Mineralsäuren ziemlich leicht, von Emulsin verhältnismäßig schwer gespalten.

Tetraacetylglucovanillin, $C_{22}H_{28}O_{12}$ (482,20) = $C_8H_7O_2 \cdot O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_5O)_4$; aus 10 g Acetobromglucose, gel. in 75 ccm Ä. bei dreitägigem Schütteln mit einer Lsg. von 7,4 g Vanillin in 48,7 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH; farblose, glänzende, dünne Prismen (aus verd. A.; 70 ccm A. + 120 ccm W.), F. 143–144° (korr.); ll. in Essigester und A., l. in Ä., wl. in W., fast unl. in PAe.; gibt (5,4 g) mit 20 g $Ba(OH)_2$, gel. in 300 ccm W., nach 20-stdg. Schütteln *Glucovanillin (Vanillin-d-glucosid)*, $C_{14}H_{18}O_8$ (314,14); feine, meist büschel- oder sternförmig verwachsene, bittere Nadeln (aus h. trockenem Methylalkohol) mit 2 Mol. H_2O , F. 185–186° (188–189° korr.); zll. in h. W., l. in A., fast unl. in Ä.; die bei 78° im Vakuum über P_2O_5 wasserfrei erhaltene Substanz zieht ziemlich schnell wieder W. an; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. (0,1042 g

gel. zu 9,6679 g) = $-87,13^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1465—76. 8/5. [30/3.] Chem. Inst. der Univ. Berlin.) BLOCH.

Emil Fischer und Konrad Delbrück, *Über Thiophenolglucoside*. Die den synthetischen Glucosiden entsprechenden Thioverb. sind noch unbekannt. Da aber S-haltige Glucoside im Pflanzenreich häufig vorkommen, so haben die Vf. zwei Verb. des Thiophenols mit Traubenzucker und Milchzucker dargestellt. Wird eine äth. Lsg. von β -Acetobromglucose mit einer wss. Lsg. von Thiophenolnatrium geschüttelt, so entsteht ein schön krystallisierender Körper der Formel $C_{20}H_{24}O_8S$, welchen die Vf. als Tetraacetylderivat des Thiophenolglucosids betrachten. Durch Verseifung geht das Acetat in Thiophenolglucosid über. Dieses gleicht in seinen äußeren Eigenschaften und im Verhalten gegen FEHLINGsche Lsg. durchaus dem Phenolglucosid, zeigt auch in wss. Lsg. fast genau die gleiche Drehung des polarisierten Lichtes, ist aber gegen hydrolysierende Agenzien widerstandsfähiger; es wird von Emulsin in wss. Lsg. nicht, von h. verd. SS. viel langsamer hydrolysiert. Nach der Synthese gehört es wahrscheinlich der β -Reihe an, wofür auch die starke Linksdrehung spricht. — Auf gleiche Art haben die Vf. aus der Heptaacetylbromlactose das Thiophenollactosid bereitet, das ähnlich dem Milchzucker durch Emulsin oder kurzes Erwärmen mit verd. SS. eine Hydrolyse erfährt, bei welcher Zucker gebildet, aber kein Thiophenol abgespalten wird.

Tetraacetylthiophenolglucosid, $C_{20}H_{24}O_8S$ (Mol.-Gew. 440,24) = $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_7O_5 \cdot (C_2H_5O)_4$; entsteht bei 2-tägigem Schütteln von 24 g β -Acetobromglucose, gel. in 100 ccm Ä., mit 8 g Thiophenol, gel. in 15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH; Krystalle (aus h. verd. A.); kleine Prismen (aus 15 Tln. h. Ä.), F. 117° (118° korr.), zers. sich bei höherer Temp.; swl. in W.; wird deshalb von h. verd. Mineralsäuren schwer angegriffen; l. in weniger als 4 Tln. h. A.; sl. in h. Essigester; $[\alpha]_D^{20}$ in Toluol (0,3781 g gel. zu 7,5769 g) = $-40,1^\circ$; gibt (5 g), gel. in 100 ccm verd. A. (1:1 Vol.), beim Zusatz zu einer warmen Lsg. von 15 g krystallisiertem $Ba(OH)_2$ in 100 ccm A. (1:1) und 4-stündigem Erwärmen bei 60° *Thiophenolglucosid*, $C_{18}H_{16}O_8S$ (272,18) = $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_{11}O_5$; feine, meist rosettenförmig gruppierte, bitterschmeckende Nadeln (aus h. Essigester); F. 133° (135° korr.), zers. sich bei starkem Erhitzen und verbreitet einen an gebratene Zwiebeln erinnernden Geruch; sl. in W. (zum Unterschied von Phenolglucosid), ll. in h. A., l. in Essigester, swl. in Chlf. und Ä.; nur eine ziemlich konz. Lsg. gibt mit FEHLINGscher Lsg. einen schwachen Geruch nach Thiophenol und einen wenig gefärbten, feinen Nd. — *Heptaacetylthiophenollactosid*, $C_{22}H_{40}O_{17}S$ (728,36) = $C_6H_5 \cdot S \cdot C_{12}H_{14}O_{10} \cdot (C_2H_5O)_7$; bei 2-tägigem Schütteln einer Lsg. von 5 g Heptaacetylbromlactose in 50 ccm Bzl. mit einer Lsg. von 2 g Thiophenol in 6 ccm $\frac{3}{10}$ -n. NaOH; farblose, kleine Prismen (aus 24 Tln. h. A.), F. 164° (167° korr.); swl. in W., wird von verd. SS. u. Alkalien schwer angegriffen; swl. in k. A., l. zu 2% in Bzl. und Toluol, leichter l. in Chlf.; $[\alpha]_D^{20}$ in Chlf. (0,6787 g gel. zu 14,0242 g) = $-17,7^\circ$; gibt bei der Verseifung mit $Ba(OH)_2$ *Thiophenollactosid*, $C_{18}H_{20}O_{10}S$ (434,26) = $C_6H_5 \cdot S \cdot C_{12}H_{11}O_{10}$; bitter schmeckende Krystalle (aus 50—60 Tln. h. A.), F. 216° (korr. 221°); sl. in k. W., swl. in Ä., Essigester u. Chlf.; wird durch verd. SS. schnell partiell hydrolysiert zu Galaktose und (vielleicht durch α -Thiophenolglucosid verunreinigtes) β -Thiophenolglucosid. Mit Emulsin entstehen 80% der theoretischen Menge Galaktose. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1476—82. 8/5. [30/3.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

Arthur Harden und William John Young, *Die Vergärung von Mannose und Lävulose durch Hefepreßsaft*. Mannose wird durch Hefepreßsaft etwa ebenso schnell, Lävulose erheblich rascher (1,2—1,8-mal so schnell) als Glucose vergoren. Bei Ggw. von Phosphaten bilden sich auch mit diesen Zuckerarten, ebenso wie mit Glucose

(Proc. Royal Soc. London Serie B. 80. 299; C. 1908. II. 1279) mit Magnesiamixtur nicht fällbare *Phosphorsäureverbb.*; gleichzeitig wird dadurch die Vergärungsgeschwindigkeit erhöht. Es existiert ein Optimum der Phosphatkonzentration, über das hinaus weitere Zusätze wieder Schädigung bewirken. Die quantitativen Beziehungen zwischen Mannose u. Phosphaten sind nahezu die gleichen wie bei der Glucose; dagegen bewirkt derselbe Phosphorsäurezusatz zur gärenden Lävuloselsg. etwa ein doppelt so starkes Ansteigen der CO_2 -Entw. Auch wird die Vergärung der Lävulose durch weiteren Phosphatzusatz erheblich weniger leicht behindert. Setzt man Lävulose zu einer Lsg. von Glucose oder Mannose in Preßsaft, in der die Gärung durch einen großen Phosphatüberschuß nahezu zum Stillstand gebracht ist, so ruft sie eine rasche Gärung hervor, welche bei weitem mehr CO_2 entwickelt, als sich aus der zugefügten Lävulose allein ergeben würde. (Proceedings Chem. Soc. 24. 115—17. 7/5. [18/5.*] 1908.) MEISENHEIMER.

Eugène Fouard, *Die kolloidalen Eigenschaften der Stärke in Beziehung zu ihrer chemischen Konstitution.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 381—86. — C. 1909. I. 1091.) GUGGENHEIM.

John Traquair, *Herstellung und Eigenschaften einiger Stärkeester.* Die Unters. bezweckte die Überführung von Stärke in ein physikalisch homogenes, lösliches Prod., das haltbare, nicht gerinnende Lsgg. liefert, und betrifft hauptsächlich die Einw. von Ameisen- u. Essigsäure, bezw. deren Anhydrid, auf Stärke. — Stärkeformiate: Stärke quillt beim Mischen mit dem $1\frac{1}{2}$ —2-fachen Gewicht 99% ig. Ameisensäure in der Kälte binnen 3 Min. zu einer Paste auf. Erhitzt man dann 15—20 Min. auf dem Wasserbad, so entsteht eine klare, gummiartige, fadenziehende Lsg.; u. Mk. erscheinen dann die Stärkekörner in eine weiche Gallerte verwandelt. Beim Eingießen in W. flockt die Lsg. aus; der Nd. ist erst plastisch, wird aber beim Waschen mit W. körnig und leicht filtrierbar. Weißes, stärkeähnliches Pulver, Ausbeute 120% der Stärke. Durch weiteres, 5 Min. langes Erhitzen der obigen, mit dem gleichen Vol. 90% ig. Ameisensäure verd., gummiartigen Lsg. und Eingießen in W. erhält man ein Prod., das plastisch bleibt, sich zu kunstseideähnlichen Fäden ausziehen läßt und zu einer klaren, gummiähnlichen M. eintrocknet. Der Ester ist aber unbeständig und zers. sich an der Luft oder im W. langsam unter B. von Ameisensäure u. Oxydation des Stärkerestes; er färbt sich mit Jod rötlichbraun u. regeneriert mit verd. Alkalien Stärke. Durch 30 Min. langes Erhitzen auf 90° entsteht ein Prod. von der Zus. eines *Monoformiats* (auf C_6), durch 30-stdg. Erhitzen mit dem doppelten Gewicht Ameisensäure ein *Triformiat*. Letzteres leitet sich indes von einem Hydrolyseprod. der Stärke ab; nach der Verseifung erfolgt mit J keine Blaufärbung mehr.

Stärkeacetate. Die früheren Angaben über die sukzessive Acetylierung von Stärke mit h. Eg. (vgl. CROSS, BEVAN, TRAQUAIR, Chem.-Ztg. 29. 527; C. 1907. II. 36) werden ergänzt. Die aufgenommene Menge Essigsäure (Tabelle im Original) erreicht bei 74-stdg. Erhitzen auf 90° 33,4%. Der Acetylgehalt der Prodd. steigt nicht sprunghaft (entsprechend Mono-, Di- etc. -Acetat), sondern stetig an. Alle diese Körper sind l. in k. W., unl. in A., während die mit Essigsäureanhydrid entstehenden Prodd. in W. unl. sind. Die Löslichkeit der obigen Körper ist wohl auf Hydrolyse durch die in der getrockneten Stärke und dem Eg. enthaltene geringe Menge W. zurückzuführen. — Höhere Fettsäuren, wie Propion- und Buttersäure, ferner Milchsäure, wirken nur wenig auf Stärke ein. — Acetylderivate der Stärke sind als „Feculose“ in die Technik eingeführt. Bezüglich der Ausführungen über technische Herst. und Anwendung dieses Prod. sei auf das Original verwiesen. Feculose enthält 1—4% Essigsäure und unterscheidet sich im Aussehen wenig von

gewöhnlicher Stärke. Mit sd. W. entsteht eine homogene, klare, beim Stehen nicht gerinnende Lsg. Die durch Eintrocknen auf Glas entstehenden Films sind klar, biegsam und denen aus bester Gelatine gleich. Die Lsg. reduziert FEHLINGSsche Lsg. nicht und gibt die gewöhnliche blaue Jodrk. Durch A. und konz. Lsgg. gewisser Salze wird sie wie die von l. Stärke gefällt; mit Diastase reagiert sie unter den gewöhnlichen Bedingungen rasch. Die meisten Reagenzien wirken rascher auf Feculose ein als auf Stärke. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 288—91. 31/3.) HÖHN.

Carl G. Schwalbe, *Über die Bildung von Hydrocellulose mittels Schwefelsäure*. Vf. weist gegenüber BÜTTNER und NEUMANN (S. 1471) nach, daß bei Cellulose und ihren Hydraten nur für den Fall eines sehr kleinen Mol.-Gew. die Unterschiede in den Prozentzahlen groß genug wären, um mittels der Elementaranalyse Entscheidungen über die Zus. zu ermöglichen. Auch der Beweis dafür, daß bei den „Hydrat-cellulosen“ tatsächlich jeder Gehalt an Konstitutionswasser ausgeschlossen ist, dürfte elementaranalytisch kaum zu führen sein. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 929—31. 14/5. [6/5.]) HÖHN.

W. A. Roth, *Über die Lösungsgeschwindigkeit von Gasen in Wasser*. Im Anschluß an die Arbeit von JUL. MEYER (S. 1751) publiziert der Vf. eine Reihe von eigenen, älteren Vers., die ebenfalls die Anwendbarkeit der monomolekularen Reaktionsformel auf den Lösungsvorgang von Gasen (Kohlensäure, Stickoxydul, Wasserstoff) in W. zeigen. Bei der Best. von Lösungswärmen und Gefrierpunkterniedrigungen von N_2O in W. wurde der zeitliche Verlauf des in Lsg. Gehens thermometrisch verfolgt. Das W. wurde mit H_2 gesättigt, dieses durch N_2O (oder CO_2) vertrieben und der Wasserstoff nochmals durch N_2O verdrängt. — Die Größe der Konstanten hängt ceteris paribus von dem Druck, unter dem die Gase eingeleitet werden, der Zahl und Größe der Gasblasen ab, ferner von der Diffusionsgeschwindigkeit der Gase. Da erstere Größen meist approximativ dieselben waren, findet der Vf. meist für Wasserstoff größere Werte als für Stickoxydul und Kohlensäure. Neben diesen thermischen Vers. wird ein elektrischer angeführt, bei dem die aus der Luft gel. CO_2 des destillierten W. bei 0° durch N_2O verdrängt wird; auch bei diesem infolge der erschwerten Diffusion sehr langsam verlaufenden Vers. ergibt sich eine befriedigende monomolekulare Konstante. Das gleiche gilt für einen Vers. von RAOULT (Ztschr. f. physik. Ch. 27. 651; C. 99. I. 333), bei dem die Auflösung von Sauerstoff in W. von 0° analytisch verfolgt wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 328—31. 15/5. [25/4.] Greifswald. Chem. Institut der Universität.)

W. A. ROTH-Greifswald.

E. Fröhlich, *Versuche zur Darstellung isomerer, asymmetrischer Ammoniumverbindungen*. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt (vgl. E. WEDEKIND, Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, 2. Auflage, unter Mitbearbeitung von E. FRÖHLICH), indem einmal Methyl-(1), bezw. Äthyljodid (2) und zweitens Dimethyl-(3), bezw. Diäthylsulfat (4) an verschiedene tertiäre Basen einer homologen Reihe angelagert wurden ($R =$ Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Ailyl, Benzyl):

1. $C_6H_5(C_2H_5)(R)N + CH_3J = C_6H_5(C_2H_5)(R)(CH_3)N \cdot J.$
2. $C_6H_5(CH_3)(R)N + C_2H_5J = C_6H_5(CH_3)(R)(C_2H_5)N \cdot J,$
3. $2 C_6H_5(C_2H_5)(R)N + (CH_3O)_2SO_2 = [C_6H_5(C_2H_5)(R)(CH_3 \cdot N \cdot O)_2] \cdot SO_2.$
4. $2 C_6H_5(CH_3)(R)N + (C_2H_5O)_2SO_2 = [C_6H_5(CH_3)(R)(C_2H_5 \cdot N \cdot O)_2] \cdot SO_2,$

Die entstandenen Ammoniumjodide waren nach 1. und 2. vollkommen identisch in allen Fällen. Bei 3. und 4. verlief die Reaktion nicht in gewünschtem Sinne, sondern es entstanden alkylschwefelsaure Ammoniumsalze, indem bloß eine Molekel Tertiärbase sich anlagerte (5):

5. $C_6H_5(C_2H_5) \cdot RN + (CH_3O)_2SO_2 = (CH_3O)_2C_6H_5(C_2H_5)(R)(CH_3)NO \cdot SO_2.$

Bei der Reaktion (3) wurde außerdem eine Ausweichreaktion beobachtet, indem gegenseitige Verdrängung von Radikalen stattfand.

Äthylbutylanilin aus Äthylanilin und Butyljodid; Öl, Kp_{780} 237—242°. *Äthylisobutylanilin* aus Äthylanilin und Isobutyljodid; Öl, Kp_{770} 228—231°. — *Methylisopropylphenyläthylammoniumjodid*, Tafeln, F. 160°. — *Methylbutylphenyläthylammoniumjodid*, Prismen, F. 142°. — *Äthylschwefelsaures Methyläthylphenylbenzylammonium*, $(C_2H_5O)[C_6H_5 \cdot (CH_2C_6H_5)_2 \cdot (CH_3)NO] \cdot SO_2$, kleine Warzen, F. 140°; l. in W., A., Aceton. — *Methylschwefelsaures Methyläthylphenylbenzylammonium*, Prismen, F. 120°; ll. in W., A. und Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1561—65. 8/5. [13/4.] Riga. Synthet. Lab. d. Polytechn. Inst.) FRÖHLICH.

Fréd. Swarts, *Über die Bildungswärme des Anilins und einiger seiner Derivate*. Es wurden Verbrennungs- und Bildungswärme des *Anilins*, *o*-, *m*- und *p*-*Toluidins* und der Acetyl-derivate des *o*-, *m*- und *p*-*Toluidins* bestimmt; die Resultate sind in folgender Tabelle mitgeteilt:

	Verbrennungswärme bei konstantem Druck in Cal.	Bildungswärme in Cal.
Anilin	816,76	—9,46
<i>o</i> -Toluidin	969,93	0,7
<i>m</i> -Toluidin	965,72	4,9
<i>p</i> -Toluidin fest	969,31	—2,9
<i>p</i> -Toluidin flüssig	973,5	1,3
Acetyl- <i>o</i> -toluidin	1174,61	53,6
Acetyl- <i>m</i> -toluidin	1174,72	53,5
Acetyl- <i>p</i> -toluidin	1174,31	53,9

(Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 43—59. 15/3. [9/1.*] Gent. Univ.-Lab. f. allg. Chemie.) HENLE.

Hans Th. Bucherer und S. Wolff, *Zur Kenntnis der Diazolösung für Pararot*. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 731—37. 16/4. [15/3.] — C. 1909. I. 1400.) HÖHN.

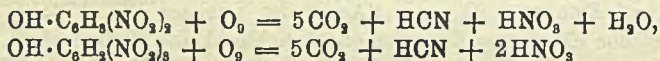
P. Carré, *Untersuchungen über die Magnesiumderivate der Xylylbromide*. Nach Tiffeneau und Delange (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 573; C. 1903. II. 1117) tritt bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Formaldehyd eine molekulare Umlagerung unter B. von *o*-Toluylalkohol ein. Die Xylylmagnesiumbromide rufen eine derartige Umlagerung nicht hervor. Die Einw. des Mg auf die äth. Lsgg. der Xylylbromide führt in der Hauptsache zu Ditolyläthanen; nur das *m*-Xylylbromid bildet ein Mg-Derivat in nennenswerter Menge. Trägt man Mg in kleinen Portionen in eine Lsg. von 185 g *m*-Xylylbromid in 500 ccm Ä. ein, so lösen sich etwa 15 g (anstatt 24 g) auf. Erhitzt man diese Lsg. mit 20 g Trioxymethylea 10 Stdn. am Rückflußkühler u. zers. die M. mit angesäuertem Eiswasser, so erhält man neben *m*-Ditolyläthan, farblose Fl., Kp_{110} 163°, u. 2—3 g Xylol 8—10 g *m*-Tolyläthylalkohol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, farblose, angenehme riechende Fl., Kp_{110} 112 bis 113°, liefert bei der Oxydation *m*-Phthalsäure. *Acetat*, farblose Fl., Kp_{118} 115 bis 116°. — In analoger Weise entstehen bei der Kondensation mit Acetaldehyd u. Aceton die folgenden Alkohole. *m*-Tolylisopropylalkohol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp_{118} 119—120°; *Acetat*, farblose Fl., Kp_{120} 116—117°; *Benzoat*, Kp_{113} 188—190°. *Tert. m*-Tolylbutylalkohol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, farblose, terpineolartige riechende Fl., Kp_{110} 107—108°; *Acetat*, farblose Fl., Kp_{116} 119—120°.

Die *o*- und *p*-Xylylbromide liefern nur sehr geringe Mengen eines Mg-Derivats

und bilden hauptsächlich *o*-Ditolyläthan, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, farblose, prismatische Tafeln aus Lg., F. 66,5°, Kp.₂₀ 177—178°, bezw. *p*-Ditolyläthan, farblose, prismatische Tafeln aus Lg., F. 82—83°, Kp.₁₈ 178°. Aus *o*-Xylylmagnesiumbromid und Aceton entsteht *tert. o*-Tolylbutylalkohol, farblose Fl., Kp.₂₂ 125—126°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1108—10. [26/4.*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 486—89. 20/5.) DÜSTERBEHN.

A. Seyewetz und L. Poizat, *Über die Bildung von Cyanwasserstoff bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Phenole und Chinone*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 997.) Nachzutragen ist folgendes. Die bei der Einw. von HNO_3 auf die Phenole u. Chinone entstehende HCN-Menge schwankt sehr mit der Natur des Ausgangsmaterials. Während mit den einfachen oder wenig substituierten Mono- oder Polyphenolen ziemlich viel HCN erhalten wird, nimmt dessen B. in dem Maße ab, wie der saure Charakter des Mol. steigt. So liefert das Resorcin etwa 5,8% HCN. α - u. β -Naphthol reagieren zwar heftig mit der sd. HNO_3 , bilden aber keine nennenswerten Mengen von HCN, während die Naphtholsulfosäuren wiederum merkliche Mengen dieser S. liefern. Die Naphthylamine und deren Sulfosäuren, sowie die Polyoxyanthrachinone bilden nur geringe Mengen von HCN. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 489—92. 20/5.) DÜSTERBEHN.

A. Seyewetz und L. Poizat, *Über die Oxydation der aromatischen Nitro- und Nitrosoderivate durch Ammoniumpersulfat*. (Vgl. S. 997.) Ammoniumpersulfat oxydiert in wss. neutraler, saurer oder alkal. Lsg. eine große Anzahl von Nitro- oder Nitrosoderivaten unter B. von Cyanwasserstoff. Diejenigen aromatischen Nitro- u. Nitrosoderivate, deren *p*- oder *o*-Stellung frei oder durch eine Phenolgruppe substituiert ist, entw. beträchtliche Mengen von HCN, wenn ihre wss. Lsgg. mit Ammoniumpersulfat gekocht werden, und zwar ist die Rk. eine weit vollständigere, wenn die *p*- oder *o*-Stellung durch ein Phenolhydroxyl besetzt ist, und mehrere Nitrogruppen im Mol. vorhanden sind. So verwandeln *o*- u. *p*-Nitrophenol nur einen geringen Teil ihres N in HCN, während der größere Teil des N beim *o*-Derivat als HNO_3 , beim *p*-Derivat in Form einer gelben, in W. unl. Verb. abgespalten wird. Das 2,4-Dinitrophenol und vor allem die Pikrinsäure scheinen dagegen im Sinne der Gleichungen:

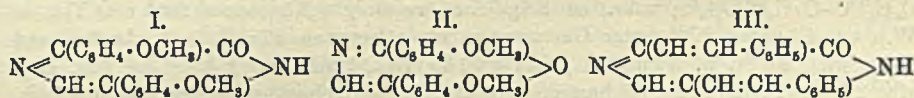


oxydiert zu werden. Ein Teil des HCN wird indessen in Ameisensäure und NH_3 zerlegt. — Vf. erklären die B. von HCN bei der Einw. des Ammoniumpersulfats auf die Nitrokörper durch die Annahme, daß letztere zunächst in Isonitrosoderivate übergehen, worauf der O des N zum ν . C-Atom wandert unter B. eines Chinonoxims mit Phenolcharakter, welches darauf unter B. von HCN oxydiert wird. Nitrokörper, welche keine Phenolgruppe enthalten, dürften bei der Einw. des Ammoniumpersulfats zunächst ein O-Atom in *o*- oder *p*-Stellung zur Nitrogruppe fixieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1110—13. [26/4.*]) DÜSTERBEHN.

Léo Vignon, *Über die färbenden und Farbstoffeigenschaften der Pikrinsäure*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 492—95. 20/5. — C. 1909. I. 1754.) DÜSTERB.

Hamilton Mc Combie und Ethel Parry, *Kondensationen von Cyanhydrinen*. Teil I. *Kondensationsprodukte aus Anisaldehydcyanhydrin und Zimtaldehydcyanhydrin*. MINOVICI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2206; C. 99. II. 651) erhielt aus Benzaldehydcyanhydrin bei der Einw. von HCl eine Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_2$, die später

von JAPP und KNOX (Journ. Chem. Soc. London 89. 701; C. 1905. II. 236) als 3-Keto-2,5-diphenyl-3,4-dihydro-1,4-diazin aufgefaßt wurde, aus Anisaldehydcyanhydrin aber eine Verb. $C_{17}H_{16}O_3N$. Die auffällige Differenz im N-Gehalt der Kondensationsprodd. aus den beiden so nahe verwandten Verbh. gab Veranlassung, den Verlauf der Kondensation von *Anisaldehydcyanhydrin* durch HCl genauer zu untersuchen. Hierbei wurde gefunden, daß beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. des Cyanhydrins p-Methoxymandelsäureamid erhalten wird, wenn nicht alles W. sorgfältig ausgeschlossen ist. Aus reinem Cyanhydrin entsteht beim Arbeiten mit völlig trockenem Ä. und HCl ein Gemisch einer Verb. $C_{16}H_{14}O_3N$ und des Chlorhydrats des 3-Keto-2,5-di-p-methoxydiphenyl-3,4-dihydro-1,4-diazins (I), des Analogons der aus Benzaldehydcyanhydrin entstehenden Verb.; enthält aber das Cyanhydrin noch Anisaldehyd, so entsteht nun die von MINOVICI beobachtete Verb. $C_{17}H_{15}O_3N$, die aber nichts anderes ist als das von MINOVICI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2100) selbst beschriebene 2,5-Di-p-methoxydiphenyloxazol (II). Aus *Zimtaldehydcyanhydrin* wurde 3-Keto-2,5-distyryl-3,4-dihydro-1,4-diazin (III.) erhalten.



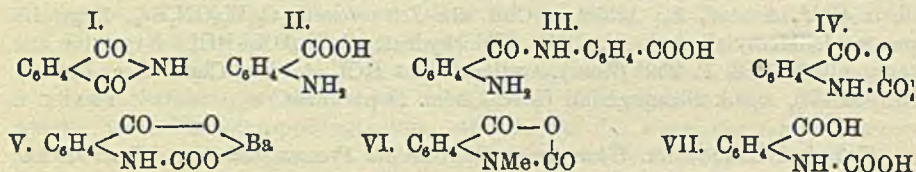
Experimentelles. Zur Darst. von reinem *Anisaldehydcyanhydrin*, Krystalle aus einem Gemisch von Bzl. und PAe., F. 67°, fügt man 30 g gepulvertes KCN u. 33 g HCl (D. 1,185) abwechselnd in kleinen Mengen zu 50 g Anisaldehyd, der sich in einer Kältemischung befindet, zieht nach beendeter Rk. mit Ä. aus u. schüttelt die äth. Lsg. mit konz., wss. NaHSO_3 . — Läßt man die unter Kühlung mit einer Kältemischung bereitete Lsg. von 10 g Anisaldehydcyanhydrin in 250 ccm einer vollkommen trockenen, gesättigten äth. Lsg. von HCl längere Zeit stehen, so scheidet sich eine weiße, feste M. aus, aus deren Lsg. in möglichst wenig Methylalkohol Verb. $C_{16}H_{14}O_3N$, gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 156°, all. in Ä., Eg., Essigester, auskrystallisiert. — Beim Sättigen der methylalkoh. Mutterlauge mit HCl scheidet sich 3-Keto-2,5-di-p-methoxydiphenyl-3,4-dihydro-1,4-diazinhydrochlorid, $C_{16}H_{14}O_3N_2 \cdot \text{HCl}$, Krystalle aus konz., alkoh. HCl, F. 223° (Zers.), das an der Luft, schneller bei 150°, HCl verliert. — Das so erhaltene freie 3-Keto-2,5-di-p-methoxydiphenyl-3,4-dihydro-1,4-diazin, $C_{16}H_{14}O_3N_2$ (I), bildet Krystalle aus Bzl., F. 217°, l. in Bzl., Methylalkohol, wl. in Ä., Aceton, unl. in Chlf., CCl_4 . — *Pikrat*, $C_{16}H_{14}O_3N_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, hellgelbe, grün fluoreszierende, hexagonale Krystalle mit $2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ aus Eg., F. 131°; das bei 90° von der Krystallessigsäure befreite Salz schm. bei 183°. — 3-Keto-2,5-distyryl-3,4-dihydro-1,4-diazin, $C_{20}H_{16}ON_2$ (III.), Krystalle aus Aceton, all. in Chlf., Aceton, Ä.; bildet in Chlf. ein *Tetrabromid*, $C_{20}H_{16}ON_2\text{Br}_4$, Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 183°. Chlorhydrat, $C_{20}H_{16}ON_2 \cdot \text{HCl}$. Krystalle aus konz., alkoh. HCl, F. 259° (Zers.), verliert leicht HCl. (Journ. Chem. Soc. London 95. 584—90. April. Birmingham. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

Tokuhei Kametaka, *Über einige Derivate der Protocatechusäure*. Der Vf. hat auf Veranlassung von E. FISCHER mittels der Chloride der Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren (vgl. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2875; C. 1908. II. 1428 und S. 1238) die *Kombinationen der Protocatechusäure mit Glykokoll und p-Oxybenzoesäure*, nämlich 3,4-Dioxyhippursäure und Protocatechuyl-p-oxybenzoesäure, dargestellt. — 3,4-Dioxyhippursäure, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5\text{N}$ (Mol.-Gew. 211,08) = $(\text{HO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; man gibt zu einer gekühlten Lsg. von 4,8 g Glykokollester in 30 ccm trockenem Ä. im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stunde unter Schütteln eine Lsg. von 5,7 g Dicarbomethoxyprotocatechuylchlorid in 320 ccm Ä.; man erhält einen farblosen Sirup, der zum größten Teil aus Dicarbomethoxyprotocatechuyläthylester be-

steht. Diesen verseift man mit 140 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH durch 4-stündiges Schütteln unter Ausschluß der Luft; farblose Prismen (aus 5 Tln. h. W.); schm. gegen 228° (korr.) unter Schäumen und Rotfärbung; ll. in h. Essigester, wl. in h. Ä., swl. in h. A.; die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 ähnliche Färbungen wie die Protocatechusäure; die alkal. Lsg. wird an der Luft rot. — *Dicarbomethoxyprotocatechuyll-p-oxybenzoesäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ (390,11) = $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$; man gibt zu einer gekühlten Lsg. von 1,6 g wasserhaltiger p-Oxybenzoesäure in 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH und 10 ccm W. in 1 Stunde in 5 Portionen abwechselnd eine Lsg. von 2,6 g Dicarbomethoxyprotocatechuyllchlorid in 30 ccm Bzl. und 9 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH unter Schütteln; mkr. biegsame Nadelchen (aus Aceton + h. W. oder aus Methylalkohol + W.), erweicht von ca. 165° an, sintert bei 180° zu einer blasigen M., die erst bei 185° ($187,5^{\circ}$ korr.) klar geschm. ist; sl. in k. Aceton und Essigester, zll. in h. Methylalkohol und A., wl. in h. Chlf., fast unl. in Bzl. und PAe. — Na-Salz; wl. — 1 g der Carbomethoxysäure gibt mit 13 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NH_3 nach 3–4 Stdn. unter Durchleiten von H *Protocatechuyll-p-oxybenzoesäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (274,08) = $(\text{HO})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$; mkr., zu Kügelchen vereinigte Nadelchen (aus 680 Tln. h. W.); schm. gegen 270° unter Gasentw. zu einer braunen Fl.; ll. in k. Aceton und Essigester, wl. in h. A. und Ä., fast unl. in Bzl., Chlf. und PAe.; die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 ähnliche Färbungen wie die Protocatechusäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1482–85. 8/5. [30/3.])

BLOCH.

Ernst Mohr, *Vierte Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion. Über das Verhalten des Isatosäureanhydrids gegen Alkalien und gegen Bariumhydroxyd.* (Gemeinschaftlich mit Fr. Köhler und H. Ulrich.) (Fortsetzung von Journ. f. prakt. Ch. [2] 73. 228; C. 1906. I. 1153.) Die Vff. haben die technische Darst. der *Anthranilsäure* (II.) aus dem Phthalimid (I.) näher untersucht. Sie hatten schon früher gefunden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1057; C. 1906. I. 1488), daß bei Anwendung einer ungenügenden Menge Natronlauge *Anthranoylanthranilsäure* (III.) und bei einer geringfügigen Abänderung der Versuchsbedingungen *Isatosäureanhydrid* (IV.) entsteht. Die Vff. versuchten nun zunächst den genetischen Zusammenhang dieser beiden Verbb. aufzuklären. Es ergab sich, daß die sauren Eigenschaften des Isatosäureanhydrids (l. in Soda; durch SS. unverändert fällbar) nicht auf Aufspaltung zu Isatosäure beruhen, sondern daß das Metall an die Imidogruppe tritt. Es leiten sich vom Isatinsäureanhydrid zwei verschiedene Salzreihen ab. Die eine Art liefert beim Ansäuern CO_2 und Anthranilsäure, die andere Isatosäureanhydrid. Löst man Isatosäureanhydrid in k. überschüssigem Barytwasser, so entsteht zweifellos das neutrale, *isatosäure* Barium (V.), das sich bei Zimmertemperatur relativ langsam,



beim Ansäuern sofort in CO_2 und Anthranilsäure, bezw. deren Salze, umwandelt. Ganz andere Salze entstehen, wenn man Isatosäureanhydrid in möglichst wenig Natronlauge oder Barytwasser bei niedriger Temp. löst. Diese Lsgg. liefern beim Ansäuern Isatosäureanhydrid, zeigen blaue Fluoreszenz und zers. sich in anderer Weise. Diese Salze haben offenbar die Formel VI. und sind Imidsalze. Die Lsgg. dieser Salze scheiden auch mit Chlorammonium oder mit Natriumbicarbonat Isatosäureanhydrid aus. Beim Stehen scheiden die Lsgg. ebenfalls Isatosäureanhydrid ab, indem durch teilweise Zers. Anthranilsäure und CO_2 entstehen, die als stärkere

SS. das noch vorhandene Anhydrid fällen. Daneben entstehen auch in mäßiger Menge Salze der *Anthranoylanthranilsäure* (III.), die aus Anthranilsäure und Isatosäureanhydrid in k., schwach alkalischer Lsg. leicht entsteht. Mit überschüssigem Alkali liefern die Isatosäureanhydridsalze ziemlich schnell die isatosauren Salze.

Experimenteller Teil. Es zeigte sich, daß Lsgg. von *isatosaurom* Barium um so beständiger sind, je mehr überschüssiges Bariumhydroxyd in der Lsg. vorhanden ist. Die Eigenhaften des *Isatosäureanhydridnatriums* (VI.), das nur in Lsg. untersucht wurde, sind schon in der Einleitung angeführt worden. Übergießt man 1,63 g *Isatosäureanhydrid* mit 50 ccm W. u. trägt bei Siedehitze ca. $\frac{1}{2}$ Mol. 1,5-n. Kalilauge langsam ein u. säuert nach dem Erkalten vorsichtig mit Eg. an, so fällt *Anthranoylanthranilsäure*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$ (III.), aus. Schwach citronengelbe Nadelbüschel. F. 200—201°. — *Isatosäureanhydridkalkum* (VI.) wird durch Lösen von 3,26 g Isatosäureanhydrid in 10,5 ccm eiskalter 2-n. Kalilauge und Fällern mit eiskalter, gesättigter Pottaschelsg. als weißer Nd. erhalten; wl. in absol. A.; ll. in W. Fluoresziert in verd. Lsg. blau. — *Isatosäureanhydridbarium*, $(C_8H_4O_3N)_2Ba + 2H_2O$ (analog VI.). Aus der Lsg. des Na-Salzes mit Chlorbarium. Weißer Nd. Die wss. Lsgg. fluoreszieren blau und scheiden beim Stehen $BaCO_3$ ab. — *Isatosäure* (VII.). Ihre Salze entstehen beim Lösen des Anhydrids in überschüssiger Lauge. — *Anthranoylanthranilsäure* (III.) wird dargestellt, indem man 8,15 g Isatosäureanhydrid mit 6,85 g Anthranilsäure innigst mischt, mit 10 ccm W. verrührt und bei 50° allmählich 71 ccm 1,15-n. Natronlauge zusetzt. Die klare Lsg. wird mit Eg. angesäuert. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 281—329. 2/4. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

P. Gelmo und W. Suida, *Über die Einwirkung aliphatischer Aldehyde auf aromatische Glycine*. Phenylglycin und Formaldehyd reagieren in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. nahezu quantitativ unter B. der amorphen, amphoteren Verb. $C_9H_9O_3N_2$ (im folgenden als *Aminosäure* bezeichnet). Die Einw. verläuft, unabhängig von den Mengenverhältnissen, stets in gleicher Weise, am besten bei dem Verhältnis 1 Mol. Formaldehyd : 2 Mol. Phenylglycin. Die Ggw. selbst geringer Mengen alkal. oder s. Mittel (mit Ausnahme von verd. Essigsäure) verhindert den Eintritt der Rk., ferner erfolgt dies durch andere Lösungsmittel als W., z. B. A.; im letzteren Fall entsteht der Körper erst dann, wenn man die alkoh. Lsg. der Komponenten entsprechend stark mit W. verd. — Zur Darst. mischt man eine Lsg. von 15 g Phenylglycin in ca. 300 ccm W. bei Zimmertemp. mit 4—5 g 40%ig. Formaldehydsg., wobei sich schon nach 10 Min. die Fl. milchig trübt, filtriert den grüngelben Nd. nach 24-stdg. Stehen unter öfterem Schütteln und wäscht mit W., A. und Ä. Chinolingelbähnliches, körniges Pulver, u. Mk. zum Teil kettenförmig angeordnete, kugelige Aggregate. Unl. in W., A., Ä., Chlf., Bzl., PAe., Phenol, Nitroblz., Naphthalin, ll. in verd. Mineralsäuren und Alkalien, NH_3 u. organischen Basen, wie Pyridin u. Anilin. Zers. sich unter CO_2 -Abspaltung bei 90—120° ohne F. und verkohlt schließlich. Mit $PtCl_4$ entsteht in salzsaurer Lsg. ein gelber, flockiger, sich rasch unter Dunkelfärbung verändernder Nd. Die s. Lsg. gibt mit $NaNO_2$ einen amorphen, gelben Nd.

Die Aminosäure, $C_{11}H_{12}O_3N_2$, ist eine zweibasische S., welche beim Erhitzen auf 120° ihre Carboxylgruppen abspaltet. — $Ba \cdot C_{11}H_{10}O_3N_2$, aus der ammoniakal. Lsg. mit $BaCl_2$; dicker, gelblichweißer, flockiger Nd. — $Cu \cdot C_{11}H_{10}O_3N_2$, dunkelgrüner, voluminöser Nd. — Durch mehrstdg. Erhitzen einer Lsg. in Eg. mit dem halben Gewicht Essigsäureanhydrid erhält man unter Austritt von 1 Mol. CO_2 und Eintritt von 2 Acetylgruppen die Verb. $C_{13}H_{14}O_6N_2$; braungelbes, amorphes Pulver, l. in Alkalien, unl. in SS. — Bei mehrstdg. Erhitzen der Aminosäure auf 120° hinterbleibt die Base $C_{11}H_{12}O_3N_2$ (Mol.-Gew. in sd. Eg. bestimmt), die völlig l. in

Chlf., etwas l. in anderen organischen Lösungsmitteln ist. Verkohlt beim Erhitzen; ist etwas tiefer gelb gefärbt als die Aminosäure, unl. in Alkalien, ll. in verd. Mineralsäuren. Die Lsg. des HCl-Salzes verliert beim Eindampfen die HCl vollständig. — *Tetraacetylverb.*, $C_{80}H_{40}O_8N_4$, durch mehrstdg. Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; zers. sich beim Erhitzen ohne F., dunkelbraun l. in A. u. Eg. und daraus durch W. wieder amorph fällbar. — Mit $NaNO_2$ u. HCl gibt die Base die *Dinitrosoverb.* $C_{81}H_{80}O_4N_6$; orangeroter, voluminöser Nd., unl. in organischen Lösungsmitteln, SS. und Alkalien. — Phenylhydrazin, PCl_3 und PCl_5 sind ohne Einw. Hydrolyse der Base durch verd. SS. oder Alkalien gelang nicht; durch Oxydation konnten keine einheitlichen Prodd. erhalten werden. Gegen Reduktion mit Zinkstaub und HCl ist die Base außerordentlich beständig.

Wie Phenylglycin verhalten sich gegen Formaldehyd noch Methylphenylglycin, o- und m-Tolylglycin, α -Naphthylglycin, Phenylglycinyphenylglycin und Phenyliminodiessigsäure, während p-Tolylglycin, Oxanilsäure, Phenylessigsäure, Phenoxylessigsäure und Hippursäure unter diesen Bedingungen nicht reagieren. — *Verb.* $C_{37}H_{40}O_6N_4$, aus *Methylphenylglycin* u. Formaldehyd, Blättchen (aus A., worin es zll. ist), zers. sich bei 75–80°. Tiefblau l. in w. Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1496–1502. 8/5. [15/4.] Wien. Lab. f. Technol. organ. Stoffe der Techn. Hochsch.) HÖHN.

Marcel Guerbet, *Einwirkung von Ätzkali auf Borneol und Isoborneol.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 415–19. 5/5. — C. 1909. I. 1562.) DÜSTERBEHN.

Marcel Guerbet, *Darstellung von Campholsäure.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 420–21. 5/5. — C. 1909. I. 1562.) DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler, *Durch Enzyme bewirkte asymmetrische Synthesen.* (Vgl. S. 375.) I. Einw. von Fremdkörpern auf die Reaktion Benzaldehyd-Blausäure-Emulsin. Äthylalkohol schädigt selbst in hohen Konzentrationen (75%) das σ -Emulsin (synthetisierendes Enzym) nur wenig, ebenso das δ -Emulsin (spaltendes Enzym). Versetzt man dagegen 1 Tl. der Emulsinlsg. mit nur 2 Tln. A. u. filtriert, so ist das Filtrat unwirksam; es wird also alles Enzym mit den Eiweißstoffen niedergeschlagen. Fällt man die wss. Enzymlsg. mit dem gleichen Volumen Alkohol, so behält das Filtrat einen Teil seiner Wirksamkeit. Setzt man die Blausäure vor der Fällung mit Alkohol zu, so bleibt mehr Enzym auf dem Filter zurück; die Verb. σ -Emulsin-Blausäure scheint in verd. A. schwerer l. zu sein, als das Enzym für sich. Chlf., Essigester, PAe. und Xylol schädigen die asymm. Synthese durch Emulsin, desgleichen stark verd. SS. und Alkalien; 5% Phenol hebt die Wrkg. auf, 1% Formaldehyd ist von geringem Einfluß. Fügt man Ammoniumsulfat zur Halbsättigung oder Magnesiumsulfat bis zur Sättigung hinzu, so verhält sich das Filtrat negativ gegenüber der Benzaldehyd-Blausäure-Rk., zerlegt aber noch Amygdalin; es läßt sich somit das δ -Emulsin auf diese Weise frei von σ -Emulsin erhalten. Umgekehrt ist in den Magnesiumsulfatfällungen das σ -Emulsin angereichert. H_2S wirkt auf σ -Emulsin nicht ein, von Schwermetallalzen zerstören Quecksilberchlorid vollständig, Kupfersulfat, Bleiacetat u. Mangansulfat in geringerem Maße; Ferrocyanwasserstoff fällt weder σ - noch δ -Emulsin. Pepsin und Trypsin in neutraler Lsg. schädigen in 24-stdg. Einw. bei 35° das σ -Emulsin; das letztere wird weiterhin durch Pikrinsäure und Gerbsäure gefällt und dialysiert nur äußerst langsam.

II. Einw. des Emulsins auf die Blausäureaddition mehrerer Aldehyde u. Ketone. Von den untersuchten aliphatischen u. aromatischen Aldehyden gaben weitaus die Mehrzahl optisch-aktive Nitrile; negativ verlief der Vers. mit allen Oxyaldehyden und mit Ketonen. Die Geschwindigkeit der Blausäureaddition

wird in allen 10 geprüften Fällen beschleunigt. Bei einigen Aldehyden (Benzaldehyd, Anisaldehyd, Zimtaldehyd) wird das Gleichgewicht der Blausäureaddition durch Emulsinzusatz unzweifelhaft stark nach der Nitrilseite verschoben; bei anderen Aldehyden u. Ketonen machten Zersetzungsvorgänge bisher die genaue Feststellung des Gleichgewichts unmöglich. — Die wahrscheinlichste Erklärung der bisher bekannten Tatsachen ist die, daß die B. der optisch-aktiven Nitrile auf der Wrkg. eines die asymm. Synthese herbeiführenden σ -Emulsins beruht. (Biochem. Ztschr. 17. 257—69. 23/4. [24/3.] Straßburg. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) MEISENHEIMER.

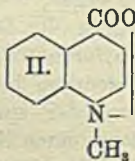
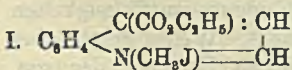
M. Padoa und G. Scagliarini, *Katalytische Wirkungen fein verteilter Metalle auf stickstoffhaltige Verbindungen.* (Gaz. chim. ital. 39. I. 378—81. — C. 1908. II. 614.)
ROTH-Cöthen.

Herman Decker und Percy Remfry, *Über Jodmethylate der Cinchoninsäureester und ihre Farbe.* Verss., aus dem Cinchoninsäurejodmethylat die entsprechende Dihydroverb. zu isolieren u. deren Übergang in eine Tetrahydroverb. zu studieren sind negativ verlaufen, haben aber nach anderer Seite hin folgende Ergebnisse ergeben. Es zeigte sich, daß man die Jodmethylate der Cinchoninsäureester mit außerordentlicher Leichtigkeit in das Jodmethylat des Cinchoninsäureamids überführen kann, ohne daß tiefergehende Umsetzungen Platz greifen. Dies erklärt die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 748; C. 1906. I. 1028) beobachtete Tatsache, daß das Jodmethylat des Phenylacridincarbonsäureesters durch NH_3 oder primäre Amine in Methylphenylacridanlactime verwandelt wird. Wie jetzt gefunden worden ist, geht hierbei die Estergruppe in die Säureamidgruppe über, während gleichzeitig die Ammoniumhydroxydgruppe sich zur Carbinolgruppe umlagert. Amid- u. Carbinolgruppe schließen dann den Fünfring des Lactims. In der hier untersuchten Chinolinreihe findet der Ringschluß wahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht statt, so daß das Jodmethylat des Säureamids isoliert werden kann. Ähnliche Verhältnisse zeigte das Verhalten der Säureesterjodmethylate gegen Alkalien; in der Chinolinreihe ist die Betainform beständig, in der Acridinreihe läßt sich die Betainform nur flüchtig in Lsg. beobachten und das endgültige Prod. ist das farblose Lacton.

Die Jodmethylate der Cinchoninsäureester zeigten die typischen Farberscheinungen der Cyclammoniumjodide in hervorragender Weise (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2938; C. 1904. II. 1143). Im Anschluß hieran wenden sich Vff. gegen eine kürzlich (S. 419) erschienene Publikation von HANTZSCH.

Experimenteller Teil. Zur Darst. von Cinchoninsäure werden 62 g Cinchoninsulfat in 1,5 l W. und 200 g H_2SO_4 siedend mit 134 g Kaliumdichromat allmählich versetzt und 4 Stdn. gekocht. Der beim Kochen mit NH_3 entstehende Nd. wird mit h. W. extrahiert. — Jodmethylat des Cinchoninsäureäthylesters, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NJ}$ (I). Aus 2 g Ester und 1,5 g Dimethylsulfat bei 100° beim Behandeln der mit NaHCO_3 neutralisierten wss. Lsg. mit KJ. Gelbe Krystalle aus W. mit 2 Mol. H_2O , die an der Luft das W. unter Rotfärbung verlieren. F. wasserfrei 63° ,

wasserhaltig 57° . Das rote Jodmethylat ist in W. hellgelb, in A. rötlich, in Chlf. prächtig rot l. — Pikrat des N-Methylcinchoninsäureäthylesters. Gelbe Krystalle aus der alkoh. Lsg. des Jodmethylats. F. 140° . Die Estergruppe des Jod-



methylats wird außerordentlich leicht verseift. Es entsteht schon in k. wss. Lsg. mit NaOH das Jodmethylat der freien Cinchoninsäure. — Jodmethylat des Cinchoninsäuremethylresters, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NJ}$, entsteht analog aus freier Cinchoninsäure (5 g) mit

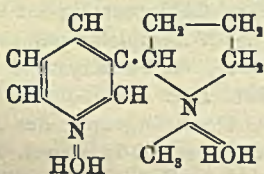
Dimethylsulfat (4 g) oder besser aus dem Na-Salz der S. Rote Nadeln. F. 178°; zll. in W. mit hellgelber, in Chlf. und Eg. mit roter Farbe, unl. in Bzl. und Ä. Die rote Chlf.-Lsg. wird beim Schütteln mit W. fast farblos, mit festem KJ wieder rot. — Dichromat, $C_{24}H_{24}O_{11}N_2Cr_2$. Hellgelbe Nadelchen aus W. Lichtempfindlich. — Pikrat des *N-Methylcinchoninsäuremethylesters*, $C_{15}H_{14}O_9N_4$. Gelbe Nadeln aus A. F. 146°. Auch die Derivate des Methylesters sind außerordentlich leicht verseifbar. — Pikrat der *N-Methylcinchoninsäure*. Gelbe Krystalle aus A. F. 226°. — *Betain* der *N-Methylcinchoninsäure*, $C_{11}H_9O_3N$ (II). Aus dem Jodmethylat mit frisch gefälltem Silberoxyd. F. 218°, nach vorheriger Sinterung bei 120° unter Wasserabgabe. — Chromat der *N-Methylcinchoninsäure*, $C_{22}H_{20}O_{11}N_2Cr_2$. Gelbe Nadeln die sich am Licht bräunen. Mit NH_3 liefert das Jodmethylat des Cinchoninsäureesters eine Lsg., die beim Ansäuern und Behandeln mit KJ das Jodid des *N-Methylcinchoninsäureamids*, $C_{11}H_{11}ON_3$, gibt. Gelbe Nadeln aus A. F. 233°. — Pikrat, $C_{17}H_{13}O_8N_5$. Gelber Nd. F. 198°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 339—51. 2/4.)
POSNER.

D. E. Tsakalotos, *Über das binäre System Nicotin und Wasser*. Das zu der vorliegenden Unters. benutzte Nicotin besaß die D_{20}^D 1,00194 und den $n_D^{20} = 1,52893$. Die gegenseitige Löslichkeit des Systems ist die folgende:

Nicotin %	Wasser %	Sättigungstemperatur	
		untere	obere
5,4	94,6	homogen	
6,5	93,5	92,7°	94,5°
15,3	84,7	64,3°	195°
33,4	66,6	60,8°	208°
49,6	50,4	62,7°	204°
66,7	33,3	71,8°	194°
71,7	28,3	75,8°	185°
79,2	20,8	86,1°	168°
84,5	15,5	homogen.	

Die völlig geschlossene Kurve der gegenseitigen Löslichkeit dieses Systems läßt sich entweder damit erklären, daß sie die vollständige Löslichkeitskurve eines binären Systems repräsentiert, oder daß sie auf der Existenz einer Molekularverb. zwischen dem Nicotin und W. beruht. Um diese Frage zu entscheiden, hat Vf. zunächst die Viscositätskoeffizienten des Systems bestimmt und gefunden, daß die Viscositätskurve bei einer Konzentration von 78%, die Dichtekurve bei einer solchen von 72% Nicotin ein Maximum zeigt. Hieraus ergibt sich die Existenz einer Molekularverb. zwischen Nicotin und W., doch läßt sich die Konstitution dieser Verb. aus diesen Werten nicht bestimmen, weil das Maximum der D. und der Viscosität nur in sehr seltenen Fällen der Konstitution der Molekularverb. entspricht.

Die Methode, durch welche die Konstitution dieser Verb. bestimmt werden könnte, das Studium der Schmelzkurve, ist hier nicht anwendbar. Daher wurde die Brechungskurve untersucht, wobei sich ergab, daß diese Kurve, wie auch diejenige des Systems Anilin + m-Kresol, nahezu eine Gerade bildet. Die Refraktion

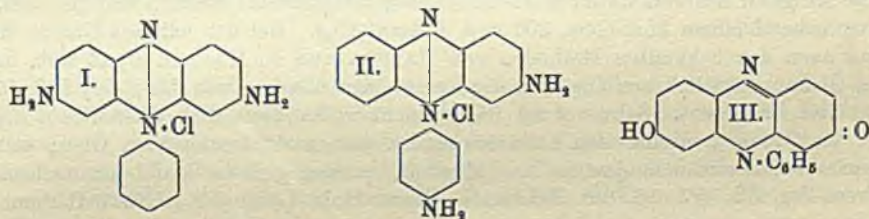


wird also durch die Verbindung von Flüssigkeiten nicht wesentlich beeinflusst. Weiter zeigte aber die Kurve der spezifischen Drehung der wss. Nicotinslgg. einen Knick, der etwa dem Maximum der D. u. Viscosität entspricht. — Die bei diesen Versuchen gewonnenen Resultate beweisen die Existenz eines *Nicotinhydrats* von der neben-

stehenden Konstitution einer Aquobase, die weiterhin in ihre Ionen zerfällt.

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 397—404. 5/5. [Februar.] Athen. Chem. Lab. der Univ.) DÜSTERBEHN.

John Theodore Hewitt, Sidney Herbert Newman und Thomas Field Winmill, *Studien in der Azinreihe*. Teil I. *Die Konstitution des Safranins*. Für das Phenolsafranin hat BERNTHSEN die s. Formel I. aufgestellt, während WITT annahm, daß nur eine Aminogruppe am Phenazinkern, die andere aber in der Phenylgruppe steht. Einen indirekten Beweis zugunsten der Formel I. haben nun KÖRNER u. SCHRAUBE erbracht (Chem.-Ztg. 17. 305), indem sie zeigten, daß aus a. Dialkyl-p-phenylendiamin und 2 Mol. Anilin oder aus je 1 Mol. p-Phenylendiamin, Anilin und Dialkylanilin identische Dialkylsafranine entstehen. Da aber BARBIER und SISLEY (Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 96; C. 1908. I. 965) angeben, bei der Oxydation von p-Phenylendiamin mit Anilin entstehe hauptsächlich das a. Phenosafranin II., das auch aus molekularen Mengen 2,4'-Diaminodiphenylamin und Anilin erhalten werden könne, neben einer geringen Menge der s. Verb., so mußte damit gerechnet werden, daß der indirekte Beweis hier nicht zulässig ist, u. daß event. die B. des nicht alkylierten Safranins anormal verläuft. In vorliegender Unters. wird nun ein Beweis für die Richtigkeit der s. Formel I. erbracht, indem gezeigt wird, daß das aus Safranin zu erhaltende Oxyaposafranon (das Safranol von NIETZKI, OTTO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1593) mit dem von JAUBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 273) aus Nitrosophenol u. m-Oxydiphenylamin dargestellten identisch ist; unter den drei Prodd. chinoider Konstitution, die nach der letzteren Rk. möglich sind, kann aber nur die Verb. der Formel III. auch aus Safranin erhalten werden; die Formel II. wird hinfällig, weil aus m-Oxydiphenylamin kein Oxyaposafranon mit einer ihr entsprechenden Konstitution abgeleitet werden kann.



Die Nachprüfung der diesem Ergebnis scheinbar widersprechenden Angaben von BARBIER und SISLEY macht es nun sehr wahrscheinlich, daß das von diesen Autoren aus o-Chlornitrobenzol und p-Phenylendiamin dargestellte 2,4'-Diaminodiphenylamin größere Mengen der 4,4'-Verb. enthielt, schon weil das beim Nitrieren von Chlorbenzol entstehende o-Chlornitrobenzol kaum vom p-Isomeren zu trennen ist. Es wurden daher die beiden Diaminodiphenylamine aus den entsprechenden Dinitroverb. dargestellt, die selbst aus p-Nitroanilin u. o- oder p-Bromnitrobenzol nach GOLDBERG (DRP. 185 663; C. 1907. II. 957) gewonnen wurden; die beiden Bromnitrobenzole wurden aus den Nitroanilinen nach SANDMEYER bereitet. Mit Hilfe der so erhaltenen reinen Präparate konnte nun gezeigt werden, daß 2,4'-Diaminodiphenylamin durch Chromsäure ausschließlich zu Aminophenazin oxydiert wird, gleichgültig ob Anilin dabei ist oder nicht; dagegen entsteht aus 4,4'-Diaminodiphenylamin und Anilin Phenosafranin.

Experimentelles. *Oxyaposafranon*, $C_{18}H_{13}O_3N_3$ (III.), erhält man in reinem Zustande, wenn man zu seiner w. Lsg. in Phenol A. setzt; beim Kochen mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid liefert es die *Acetylverb.*, $C_{20}H_{14}O_3N_3$, F. 271° (unkorr.) unter Zers. (O. FISCHER, HEPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 401; C. 97. I. 643). — 2,4'-*Dinitrodiphenylamin*, $C_{15}H_{10}O_2N_3$, Krystalle aus Eg., F. 218° (unkorr.), liefert bei

der Reduktion in Eg. mit Zinkstaub und Oxydation der verd. Lsg. des Prod. mit $K_2Cr_2O_7$, *Aminophenazin*, $C_{11}H_9N_3$, Krystalle aus verd. A., F. 265—268° (unkorr.); dasselbe entsteht auch in Ggw. von Anilin. — 4,4'-*Dinitrodiphenylamin*, $C_{12}H_9O_4N_2$, Krystalle aus Eg., F. 213° (unkorr.), liefert bei der Reduktion in Eg. mit Zinkstaub und Oxydation der verd. Lsg. des Prod. nach Zusatz von Anilin durch $K_2Cr_2O_7$, *Phenosafranin*, das das Chloroplatinat $(C_{18}H_{15}N_4)_2PtCl_6$ bildet. (Journ. Chem. Soc. London 95. 577—84. April. East London College.) FRANZ.

C. Neuberg und B. Brahn, *Notiz über Inosinsäure*. Polemik gegen HAISER und WENZEL (S. 1415), hauptsächlich bezüglich der Natur der Inosinsäurepentose. (Biochem. Ztschr. 17. 293. 23/4. Berlin. Chem. Abt. d. Patholog. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Physiologische Chemie.

Morten Stillesen, *Über das in den Früchten von Aesculus Hippocastanum enthaltene fette Öl*. Vf. hat bereits 1860 auf der skandinavischen Naturforscherversammlung in Kopenhagen über dieses Öl berichtet, das er neuerdings näher studiert hat. Die trockenen Kastanien enthielten 1,5—3% fettes Öl, das mit sd. Ä. aus den fein zerhackten, getrockneten Kastanien oder bequemer mit Bzn. extrahiert wurde. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels trat Senfölggeruch auf, doch ist der Gehalt der Kastanien an äth. Öl jedenfalls sehr gering. Das getrocknete, filtrierte gelbbraune Öl, E. —20°, bei —37° wachsartig fest, zeigt folgende Konstanten: D_{15}^{15} , 0,926, n_D^{20} = 1,4747, Verseifungszahl 194,5, Jodzahl 95,4, REICHERT-MEISSLSche Zahl 1,54, HEHNERSche Zahl 92,9, Acetylzahl 13,5, Unverseifbares (Phytosterin) 0,53%. Aus 100 g Öl wurden durch Verseifung 55 g flüssige SS. erhalten mit SZ. 186,9, entsprechend einem Mol.-Gew. 300 und Jodzahl 95,8. Bei der näheren Unters. des Öles nach den bekannten Methoden von HAZURA und A. HALLER ergab sich, daß das Öl hauptsächlich aus Olein, sowie aus kleinen Mengen von Linolein, Palmitin und Stearin besteht. Schwefel ist im Öl nicht vorhanden. Das Kastanienöl liegt auf der Grenze zwischen den halbtrocknenden und nicht trocknenden Ölen; seine Konstanten kommen denjenigen von Mandelöl u. von gelbem Senföl am nächsten. (Chem.-Ztg. 33. 497—98. 8/5. Kristiania. Chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Édouard Heckel, *Über die harzige Natur der Sarcocaulonrinden vom Cap und einiger Kalanchoearten von Madagaskar*. Die S. 31 genannte neue Sarcocaulonart hat sich inzwischen als identisch mit Kalanchoe Grandidieri erwiesen. — Die Rinde von Sarcocaulon rigidum gibt an CCl_4 5% eines in bezug auf Geruch und physikalische Eigenschaften dem Kalanchoeharz sehr ähnlichen Harzes, ferner an Ä. ein festes Wachs, welches schm. ohne zu brennen, und an CS_2 ein halbfestes, nicht mehr brennendes Wachs ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1073—75. [26/4.]) DÜSTERBEHN.

E. Perrot und A. Goris, *Versuch einer Terminologie der allgemein mit dem Namen „Tannin“ bezeichneten Körper*. Vf. bezeichnet mit dem Ausdruck „Tannoide“ die in den frischen Pflanzen enthaltenen komplexen Verb., deren Spaltungsprodd. allein bisweilen gut definierte Körper sind. Bei der Spaltung dieser Tannoide entstehen unter anderem Tannide oder Tannoside. Die Tannide besitzen die Eigenschaften der gewöhnlich als „Tannine“ bezeichneten Körper, während die Tannoside Verb. der Tannide mit einem Kohlenhydrat (Zucker) vorstellen. Die Tannide und Tannoside enthalten stets mindestens eine Phenolgruppe, und gleichzeitig mit ihnen kann ein Glucosid oder Alkaloid abgespalten werden. Das Tannoid läßt sich demnach schematisch durch die Formel: Tannoid = $(A - [C_6H_{11}O_5]_n - B)$

zum Ausdruck bringen, wobei A u. B an das Kohlenhydrat gebundene chemische Verbb. von verschiedener Natur bedeuten. So liefert das Tannoid des Kastanienbaumes bei der Spaltung Äsculigerbsäure, Glucose und Äsculetin. Die Äsculigerbsäure ist ein Tannid; Glucose u. Äsculetin sind die Spaltungsprodd. des Glucosids Äsculin, welches in dem Tannoid an Äsculigerbsäure gebunden ist. Das Tannoid des Kaffees spaltet sich anders, nämlich in Kaffeegerbsäure u. Kaffein. Die Kaffeegerbsäure ist ein Tannosid u. spaltet sich in Kaffeesäure u. Glucose oder Mannose. Beim Tannoid der Galläpfel sind die Spaltungsprodd. A u. B einander gleich; das Tannoid zerfällt in Gallussäure und Glucose.

Die Tannoide sind ll. in W., A., Aceton, wl. oder unl. in Ä., PAc. und Chlf. Die gleichzeitig mit den Tannoiden in den frischen Pflanzen enthaltenen Enzyme spalten die ersteren entweder in Tannide oder Tannoside unter Abspaltung von Glucosid oder Alkaloid, oder oxydieren die Tannide und Tannoside zu Phlobaphenrot, wie Colarot, Chinarot etc. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 189—91. April.)

DÜSTERBEHN.

R. Huerre, *Einfluß der Reaktion des Milieus auf die Aktivität der Maltasen des Mais.* (Forts. von S. 1024. 1168.) Schwankungen in der Rk. des Milieus beeinflussen die Aktivität der Maltasen des Mais beträchtlich. Gewisse Maisarten, wie Jaune des Landes, King Philipp u. Auxonne, liefern Enzyme, deren Wirksamkeitsmaximum dann erreicht ist, wenn die Alkalinität des Milieus in Ggw. von Helianthin 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 pro 10 ccm entspricht. Die Maltase des weißen Frühmais von Landes verliert dagegen an Aktivität, sobald die natürliche Alkalinität des Auszuges vermindert wird, u. gewinnt umgekehrt an Wirksamkeit durch Zusatz von 1—3 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Die Maltasen des roten und weißen Cazcomais sind schließlich am wirksamsten in schwach saurem Medium, während ein geringer Alkalizusatz sie bereits zerstört. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1121—23. [26/4.*].)

DÜSTERBEHN.

G. Doby, *Die Rolle der Oxalate bei der Keimung der Rübensamen.* Im Anschluß an frühere Unterss. (S. 88) behandelt Vf. die Frage, was mit den Oxalaten beim Keimen der Rübensamen geschieht, und ob das Calciumoxalat gelöst wird. Vf. konnte nachweisen, daß der Kalkoxalatgehalt der Rübensamenknäule beim Keimen unverändert bleibt, dagegen der nach dem Vorquellen im Knäul gebliebene Gehalt an Alkalioxalat fast vollständig verschwindet und sich in den Keimen nicht wieder auffinden läßt. Vf. nimmt an, daß nicht das Calciumoxalat, sondern die wasserlöslichen Alkalioxalate als Reservestoffe anzusehen sind, die entweder zum Aufbau höherer Verbb. dienen oder bei ihrer vollständigen Oxydation als Energiequelle fungieren können. Vf. berücksichtigt auch die Möglichkeit, daß das Oxalat durch Einw. des Lichtes zu W. u. CO_2 verbrennt, die dann durch die Pflanze assimiliert wird. (Landw. Vers.-Stat. 70. 155—58. 3/2. Magyar Ovár K. ungar. Vers.-Stat. für Pflanzenphysiologie u. Pathologie.)

BRAHM.

W. Krüger und G. Wimmer, *Über die Herz- und Trockenfäule der Zuckerrüben.* Die Herz- und Trockenfäule der Zuckerrüben entsteht durch Wachstumsstörungen, die durch Verarbeitung der salpetersauren Salze hervorgerufen werden. Der eigentliche Grund für die Entstehung der Krankheit ist in den nach dem Verbrauch der Nitrate hinterbleibenden alkalisch reagierenden Resten (Na_2CO_3 , K_2CO_3) zu suchen; durch rechtzeitige Umwandlung dieser schädlichen Stoffe in unschädliche Verbb., z. B. durch Umsetzung mit Gips, wird die krankheitserregende Ursache beseitigt. Die Krankheit tritt um so stärker auf, je mehr Salpeterstickstoff und je mehr Bodenfeuchtigkeit bei ausreichender Wärme den Rüben zur Verfügung steht. Die Witterung ist wegen ihres großen Einflusses auf das mehr oder minder

üppige Gedeihen der Pflanze für das Auftreten der Krankheit von großer Bedeutung, ohne daß aber bisher Einzelheiten mit Sicherheit erkannt wären. Nur soviel steht fest, daß jedenfalls Trockenheit unter keinen Umständen die Krankheit befördert, sondern im Gegenteil das beste Heilmittel darstellt. — Bei Berücksichtigung obiger Grundsätze hat man es in der Hand, nach Belieben jede Stärke der Herzfäule hervorzubringen, bezw. das Auftreten der Krankheit zu verhindern, doch muß hervorgehoben werden, daß alle Feststellungen bisher nur an nach der Methode der Sandkultur ausgeführten Kulturverss. vorgenommen wurden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 379—85. Mai. Bernburg. Herzogl. Anhaltische Versuchsstation.)

MEISENHEIMER.

E. Friedberger, *Kritik der Theorien über Anaphylaxie*. Vf. zeigt, daß nach allen Tatsachen, die über Anaphylaxie beobachtet sind, diese nicht als eine besondere, mit den übrigen Immunitätsphänomenen im Gegensatz stehende Erscheinung betrachtet zu werden braucht, daß sie vielmehr als eine durch die eigentümlichen quantitativen Verhältnisse u. die besondere Lokalisation des Antikörpers bedingte eigentümliche Form der Eiweiß-Antiweißrk. in vivo aufgefaßt werden kann. Diese Auffassung sucht Vf. im einzelnen dadurch zu begründen, daß er zeigt, sie entspreche hinsichtlich des Antigens, des Antikörpers, der Antianaphylaxie, wie der passiven Anaphylaxie den Tatsachen. Damit läßt sich auch die Anaphylaxie in den Zusammenhang der übrigen Immunitätserscheinungen einfügen und ist einer theoretischen Betrachtung unter den gleichen Gesichtspunkten wie diese zugänglich. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Abt. 2. 208—24. 4/5. [24/3.] Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Valentin Fürst, *Zur Kenntnis der antitryptischen Wirkung des Blutserums*. Durch Verss. an Meerschweinchen wurde festgestellt, daß die Menge Antitrypsin im Serum in einem bestimmten Verhältnis zu einer sich einstellenden Gewichtsabnahme steht, insofern, als bei abnehmendem Körpergewicht die Antitrypsinmenge steigt; ob das reziproke Verhältnis zwischen Gewichtsabnahme und Antitrypsinzunahme in allen Phasen das nämliche ist, läßt Vf. noch dahingestellt. (Berl. klin. Wchschr. 46. 58—59. Berlin. Experim.-biol. Abt. d. patholog. Inst.)

PROSKAUER.

J. G. Sleeswijk, *Untersuchungen über Serumhypersensibilität*. Meerschweinchenblut, sowie BaSO_4 sind bei Ggw. von physiologischer NaCl -Lsg. imstande, die für sensible Tiere toxische Substanz aus Pferdeserum zu binden; auch mittels Dialyse kann man dieses Serum entgiften. Die so entgifteten Sera behalten ihr sensibilisierendes, sowie ihr vaccinierendes Vermögen. Die *Serumlipoide* sind für sensible Tiere gänzlich indifferent. Der in A. unl. Serumanteil ist so gut wie atoxisch und wirkt vaccinierend. Das Serum sensibler Tiere, mit Pferdeserum in vitro, bindet kein Alexin. Das Serum anaphylaktischer Tiere nach der 2. Injektion weist zwei entgegengesetzte Eigenschaften auf: eine, welche die Bindung des Pferdeserums auf Meerschweinchenblut fördert, und die zweite, welche diese Bindung hemmt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Abt. 2. 133—58. 1/5. [18/3.] Brüssel. Inst. PASTEUR.)

PROSKAUER.

Kyuzo Tsuda, *Über die Abspaltung agglutinierender, präcipitierender und hämolytischer Wirkungen aus sensibilisierten Antigenen*. Aus Cholera vibriolen, die mit n. Rinderserum vorbehandelt sind, sowie aus Präcipitaten von Choleraextrakt mit Rinderserum werden durch 1stdg. Digerieren in NaCl -Lsg. bei 42° agglutinierende und präcipitierende Fil. gewonnen. Die Agglutination und Präcipitation tritt aber nur dann deutlich hervor, wenn gleichzeitig Meerschweinchen Serum als Komplement

zugesetzt wird. Die Abspaltung von agglutinierenden Stoffen aus Vibrionen, die mit Immunserum sensibilisiert sind, gelingt ungleich schwerer, u. ein Komplementzusatz ist für die Wrkg. der etwa gewonnenen Extrakte ohne Belang. Eine deutliche und unzweifelhafte Spezifität in der Wrkg. der aus Rinderserum gewonnenen Extrakte war nicht nachweisbar. Auch Blutkörperchen, welche mit aktivem Normalserum vorbehandelt sind, geben bei Digestion mit NaCl-Lsg. hämolytische Ambozeptoren ab, und zwar viel leichter als Blutkörperchen, welche mit spezifischen hämolytischen Immunseren sensibilisiert sind. Bei den abgespaltenen Hämolsinen des Normalserums ist ebenfalls eine sicher spezifische Wrkg. nicht zu konstatieren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Abt. 2. 225—56. 1/5. [1/4.] Prag. Hyg. Anst. d. D. Univ.)
PROSKAUER.

Ch. Dhéré und H. Maurice, *Einfluß des Alters auf die Menge und die chemische Verteilung des Phosphors in den Nerven*. Die Bestst. des Gesamt-P, des Lipoid-P (l. in A. + Ä.) und des Nuclein-P wurden an Gemengen der peripheren Nerven von 19 Hunden, deren Alter zwischen 4 Wochen und 8 Jahren differierte, ausgeführt. Der Gesamt-P der trockenen Nerven vermindert sich mit steigendem Alter. Die Abnahme verteilt sich in verschiedener Weise auf die verschiedenen P-Arten. Bei 9 Tieren von 4 Wochen bis 4 Monaten verteilt sich der Gesamt-P mit 43,43% auf den Lipoid-P, 7,27% auf den Nuclein-P u. 49,3% auf anorgan. P; bei 4 Tieren von 2 bis 8 Jahren ist die Verteilung 47,11% auf Lipoid-P, 9,26% auf Nuclein-P und 43,63% auf anorgan. P. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1124—25. [26/4.*])
GUGGENHEIM.

J. Wolff, *Neue Analogien zwischen den natürlichen und künstlichen Oxydasen*. Bei der Oxydation von Farbstoffen durch macerierte *Russula* (cf. S. 1024) werden analoge Gesetzmäßigkeiten beobachtet wie bei der Oxydation des Ferrocyanids des kolloidalen Fe (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 500; C. 1908. II. 1914). In beiden Fällen erfordert die Oxydation die Ggw. leicht hydrolysierbarer Salze von schwach basischem Charakter, die selber mehr oder weniger stark zu oxydieren vermögen. Die wichtigsten dieser Koenzyme natürlicher oder künstlicher Oxydasen sind Alkaliphosphate, Alkalicitrate und Manganacetat. Die Oxydationen, welche sich unter dem Einfluß dieser Salze mittels des Ferrocyanids des kolloidalen Fe und des macerierten Russulagewebes von Lsgg. von Hydrochinon u. Brenzcatechin, bezw. von Orcin vollziehen, werden durch Messung des absorbierten O verfolgt. Das Studium der *Lactaseoxydation* von Cochenille, Alizarinsulfosäure u. von Orcin führt zu folgenden Schlüssen. Geringe Mengen von Alkali verzögern die Oxydation. Spuren von bibasischen Phosphaten fördern sie beträchtlich. Die sauren Phosphate sind indifferent. Für eine bestimmte Fermentmenge existiert eine optimale Dosis von Phosphat, oberhalb welcher jeder neue Zusatz wirkungslos bleibt, wenn die Rk. des Mediums sich nicht ändert. Die bei der Oxydation der Alizarinsulfosäure auftretende hemmende Säurewrkg. kann durch Zusatz von Na₂HPO₄ unschädlich gemacht werden. Die dreibasischen Citrate verhalten sich wie die bibasischen Phosphate. Die sauren Citrate üben einen hemmenden Einfluß aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 946—49. [5/4.*])
GUGGENHEIM.

H. Bierry, *Tierische Invertine und Lactasen. Ihre Spezifität*. Der Darmsaft von *Helix pomatia* besitzt ein *Invertin*, welches im stande ist, *Raffinose*, *Gentianose* und *Stachyose* in gleicher Weise wie *Saccharose* unter Abspaltung von d-Fructose zu zerlegen. Die Zerlegung dieser Polyosen ist bedingt durch ein Ferment, das der Vf. *Lävulopolyase* nennt, u. das neben dem *Invertin* vorkommt. Darmsaft von *Aplysia punctata* u. *Homarus vulgaris* und der Darmsaft des Hundes vermag bloß

Saccharose zu spalten, er besitzt keine Lävulopolyase. — Der Darmsaft von *Helix* zerlegt *Lactose*, *Lactobionsäure* und *Lactosazon* unter Abspaltung von Galaktose. Die Zerlegung des Lactosazons in Galaktose und Glucosazon ist ein Beweis für die Auffassung der Lactose als Galaktosid der Glucose. Die Lactose aus dem Darmsaft des Rinderfötus u. die Lactase aus Mandeln bleiben ohne Wrkg. auf die Lactobionsäure, ihre Lactone und auf das Lactosazon. Hingegen vermögen die beiden Lactasen die Kondensationsprodd. aus Lactose u. Harnstoff (SCHOORL, Rec. trav. chim. Pays-Bas 22. 31—77; C. 1903. I. 1079) unter B. von Galaktose zu zerlegen. — Die Lactasen aus Mandeln u. aus Kefir bewirken in gleicher Weise die Zerlegung der Lactose in Glucose u. Galaktose. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 949—52. [5/4.*]) GUGGENHEIM.

Jean Effront, *Labenzym*. Übersicht über den heutigen Stand unserer Kenntnisse von dem *Labenzym*. (Moniteur scient. [4] 23. I. 305—25.) MEISENHEIMER.

Filippo Bottazzi und Noè Scalinoi, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Linse*. VI. Wasseraufnahme der Linse in Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration. (Vgl. S. 1662.) Die Linse nimmt in 0,1—0,25-n. NaCl-Lsgg. W. auf, wenn auch verschieden schnell. Variiert man den NaCl-Gehalt stärker (von 0,0008—2,393-n.), so zeigt sich, daß die Wasseraufnahme in den ersten 4 Stdn. mit dem NaCl-Gehalt deutlich abnimmt. Im Mittel ist eine 0,226-n. Lsg. mit der Linse im Gleichgewicht (1,32% NaCl). Kleine Gewichtsschwankungen, die man in ähnlichen Konzentrationen beobachtet, haben ihren Grund nicht in osmotischen Gleichgewichtsstörungen. Man darf nicht schließen, daß die Linse hypertonisch ist gegen die Augenflüssigkeiten, deren Gleichgewichtskonzentration unter 1,15% NaCl liegt. Dauerverss. mit 3 Linsen in 0,200-n. NaCl-Lsg. zeigen, daß nach einigen Stunden stets Gewichtszunahme erfolgt, dann eine Abnahme, wohl weil das l. Eiweiß herausdiffundiert. Nur in den ersten Stdn. besteht ein ungefähres Gleichgewicht zwischen Linse und Lsg. Ist die Lsg. konzentrierter als 0,34-n., so tritt von vornherein Gewichtsabnahme ein, später wird das ursprüngliche Gewicht wieder erreicht u. überschritten. Der Vorgang verläuft um so rascher, je konzentrierter die Lsg. ist. Der osmotische Ausgleich und die Quellung arbeiten einander entgegen. Schließlich überwiegt die letztere. Die eindringende Fl. sammelt sich unter der Kapsel an. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 326—38. [4/4.*] Neapel. Lab. f. exp. Physiol. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Filippo Bottazzi und Noè Scalinoi, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Linse*. VII—IX. Eintauchen der Linse in zwei stark konzentrierte Kochsalzlösungen während vieler Stunden, in Wasserdampf von verschiedener Spannung und in Kochsalzlösungen von 0,2—1,709-n. (Vgl. S. 1662.) Linsen vom Hund mit vollständiger Kapsel werden in eine 0,854- u. eine 1,709-n. NaCl getaucht. Anfänglich tritt Gewichtsverlust u. fleckenweises Undurchsichtigerwerden der Oberfläche auf. Nach $3\frac{1}{2}$ bis 4 Stdn. ist das ursprüngliche Gewicht wieder erreicht u. tritt in beiden Lsgg. eine Zunahme ein. Diese ist in der konzentrierteren Lsg. anfangs stärker als in der verd.; die Linsen hellen sich dabei wieder auf. Die Gewichtszunahme wird dann immer langsamer und bleibt 6—8% stationär, weil die Elastizität der Kapsel eine weitere Quellung verhindert. Setzt man die Linsen nicht der Fl. selbst aus, sondern nur ihrem Dampfe (bei 38°), so tritt ebenfalls in den ersten Stunden ein Gewichtsverlust ein, der keine Abhängigkeit von der Dampfspannung der Lsgg. zeigt. Ohne Kapsel verhalten sich die Linsen im Wasserdampf über 0,2- und 1,7-n. NaCl-Lsgg. nicht anders als mit Kapsel (regelmäßige, kontinuierliche Gewichtsabnahme). In der verd. Lsg. nimmt die entkapselte Linse von Anfang an W. auf, die Lsg. ist also deutlich hypotonisch; in der konz. Lsg. tritt bis zur 6. Stde. Gewichtsabnahme,

dann eine sehr langsame Zunahme ein; doch wird das ursprüngliche Gewicht auch nach 55 Stdn. noch nicht wieder erreicht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 379—84. [18/4.*] Neapel. Inst. f. exp. Physiol. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

W. Jehn, *Beiträge zur Parabiose*. Die Verss. sollten feststellen, welchen Einfluß der Ausfall beider Nieren eines von zwei in *Parabiose* lebenden Tieren auf beide Tiere hat. Einem der beiden mittels Haut-Muskelperitonealnaht miteinander vernähten gleichaltrigen Tiere (Kaninchen) wurden beide Nieren exstirpiert. Während Einzeltiere nach dieser Operation nur bis 10 Stunden lebten, vermochten die in *Parabiose* lebenden Tiere die Exstirpation $2\frac{1}{3}$ Tage zu überstehen. Die klinischen Symptome traten später als beim Einzeltier auf. Die Urämie zeigte sich gewöhnlich zuerst bei dem nicht operierten Tiere. Die Resultate erklären sich durch die Annahme, daß die intakten Nieren des zweiten Tieres eine Zeit lang die Ausscheidung der Harnprodd. des operierten Tieres zu übernehmen versuchen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 16—32. 25/3. Marburg. Chirurg. Klinik u. Polyklinik.)

GUGGENHEIM.

F. Sauerbruch und M. Heyde, *Weitere Mitteilung über die Parabiose bei Warmblütern mit Versuchen über Ileus und Urämie*. Die durch Cölostomie = Haut-Muskelperitonealnaht miteinander vernähten Kaninchen zeigten sowohl in anatomischer als auch in physiologischer Hinsicht eine reichliche Kommunikation der Lymphbahnen und der Blutgefäße. Auch korpuskuläre Elemente (Milzbrandbacillen) vermögen durch die bestehende Blutgefäßkommunikation überzugehen. Bei Darmverschluß des einen von zwei in *Parabiose* lebenden Tieren gelangen Stoffe in die Blutbahn beider Tiere, die auf die Temp. beeinflussend wirken. Bei beiden Tieren steigt die Temp. anfänglich, wahrscheinlich infolge der intensiven, intestinalen Resorption. Unter dem Einfluß von Giftstoffen tritt beim ersten Tiere eine starke Temperaturerniedrigung ein, während beim zweiten Tiere infolge der geringeren Vergiftung die primäre Phase der Temperaturerhöhung weiterbesteht. Über die Wrkg. der Nierenexstirpation vgl. vorstehendes Ref. Nach der Ansicht der Vff. ist es wahrscheinlich, daß bei der Nierenexstirpation nicht der Wegfall des Renins als eines entgiftenden Stoffes die Urämie bedingt, sondern, daß seine Abwesenheit eine so weitgehende Änderung des Gesamtstoffwechsels bewirkt, daß giftige Abbauprodukte entstehen, welche die urämische Vergiftung bedingen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 33—74. 25/3. Marburg. Chirurg. Klinik.)

GUGGENHEIM.

A. Chauveau, *Die unsichtbaren, pathogenen Mikroben und die physikalischen Beweise ihrer Existenz*. Die Impfesultate mit progressiv verd. Blatternvirus, sowie die Resultate von Diffusionsverss. schließen nach der Ansicht des Vfs. die *Teilnahme von Kolloiden an der Giftwirkung* aus. Es ist viel wahrscheinlicher, daß die Virulenz der Vaccine durch unsichtbare lebende Parasiten verursacht wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1067—73. [26/3.*].)

GUGGENHEIM.

M. v. Eisler, *Über den Einfluß von Salzen und Nichtelektrolyten auf die Wirkung von lytischen Giften*. Der Vorgang, welcher das Eindringen eines Giftes in die tierische Zelle vorstellt, ist u. a. abhängig von dem zeitlichen u. quantitativen Verlauf der Rk. nach physikalisch-chemischen Gesetzen. Hierher gehören die Reibung, Temp. und die von ihnen abhängige Diffusionsgeschwindigkeit. Dazu kommt noch Entstehung elektrischer Potentiale, Oberflächenspannung und Löslichkeitsbeeinflussung. Bei den biologischen Rkk. hat man es mit einem Gemenge von Körpern, Kolloiden, Krystalloiden u. Elektrolyten zu tun, die nicht nebeneinander bestehen, sondern sich gegenseitig so beeinflussen, daß die Wrkg. einer Substanz oft von der Ggw. einer anderen abhängt, durch die sie erst ermöglicht wird. Alle

jene Einflüsse, die eine Veränderung des Membrankolloids, sei es in Form von Auflockerung, Quellung oder andererseits Verfestigung zur Folge haben, werden natürlich für das Eindringen einer Substanz von Bedeutung sein. Dieselbe Substanz kann das Eindringen verschiedener Gifte in ungleichem Sinne beeinflussen; aber alle Vorgänge, die an Zellen, also an strukturierten kolloidalen Gebilden vor sich gehen, sind abhängig von dem jeweiligen Zustande der betreffenden Kolloide.

Bei den komplex gebauten Hämolytinen des Serums ist die „spezifische“ Adsorption des hitzebeständigen Anteiles (Ambozeptor) innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Beschaffenheit des Milieus; der Durchtritt des Komplementes durch die Blutkörperchenmembran ist im allgemeinen an die Ggw. von Elektrolyten geknüpft, deren allgemeine Funktion in einer Herabsetzung der Eiweißviscosität (Löslichkeitserhaltung der Globuline) durch B. von Adsorptionsverbb. zwischen Salz u. Eiweiß besteht. Die Herabsetzung der Reibung kommt in einer Beschleunigung des Hämolyseverlaufes gegenüber dem Vorgange im salzfreien Medium zum Ausdruck. Neben dieser allgemeinen Elektrolytenfunktion kommen noch die je nach der Art des zugesetzten Salzes verschiedenen, speziellen Elektrolytenfunktionen hinzu. Diese bestehen hauptsächlich in einer Einw. auf die Plasmakolloide, wobei sowohl Anionen wie Kationen in Betracht kommen. Auf diese Weise erklären sich Abweichungen des Hämolyseverlaufes von den Diffusionsgesetzen. Die beschleunigende Wrkg. der Elektrolyte auf den Ablauf der Hämolyse ist an eine bestimmte Konzentration geknüpft, welche je nach der Art des Elektrolyten verschieden ist. Nach dem Überschreiten dieser optimalen Konzentration macht sich eine verzögernde Wrkg. geltend. Abweichend von dem geschilderten Verhalten, welches die Alkali- und Erdalkalisalze betrifft, ist der Einfluß der Schwertsalzmehalle; diese verursachen völlige Hemmung der Hämolyse.

Von Nichtelektrolyten ist der Harnstoff in Konzentrationen bis 0,3-n. ohne Einfluß auf die Hämolyse, A. bewirkt in an sich noch nicht lösenden Mengen eine deutliche Hemmung der Lyse. Die Fähigkeit mancher Hämolytine des n. Serums, Blutkörperchen in salzfreiem Medium zu l., mag auf besonderen Bindungsverhältnissen zwischen Ambozeptor und Komplement beruhen.

Ähnliche Verhältnisse, wie für die Hämolytine des Immunserums bestehen auch für die *Bakteriolysine*. Zu einem untersuchten bakteriellen Lysin, dem *Vibriolysin*, welches sich nicht nur durch seinen nicht komplexen Bau, sondern auch durch sein Verhältnis zu den Eiweißkörpern von den Lysinen des Blutserums wesentlich unterscheidet, haben die Elektrolyte auch keine besonderen Beziehungen, wie zu den früheren Lysinen. Daher wurde nur durch Ammoniumsalze u. Kaliumacetat, welche besonders gut in rote Blutkörperchen eindringen u. sie durch Alteration der Membran für das Gift der Vibrionen El-Tor leichter permeabel machen, eine Beschleunigung der Lyse beobachtet. Harnstoff und Vorbehandlung der Blutkörperchen mit Ricin hatten keinen Einfluß auf den Ablauf der Lyse, A. bewirkte eine deutliche Verzögerung. Die Lyse durch A. wird durch Elektrolyte mit steigender Konzentration begünstigt, was auf einer Entziehung des Lösungsmittels durch Hydratbildung beruht. Durch Vorbehandlung mit Ricin scheinen die roten Blutkörperchen empfindlicher für A. zu werden.

Die *Hämolyse durch Sublimat* in Zuckerlsg. wurde durch eine Reihe von Elektrolyten nicht beeinflusst, durch eine andere Gruppe aber, nämlich durch die fallenden Salze, wie Sulfate, Acetate und Citrate gehemmt. Ebenso wie die hämolytische, wurde auch die bakterienvernichtende Wrkg. des $HgCl_2$ in Zuckerlsg. stark verlangsamt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Abt. 2. 159—204. 4/5. [23/3.] Wien. Staatl. Serotherapie. Inst.)

Gärungschemie und Bakteriologie.

F. W. Werbitzki, *Ein neuer Nährboden zum Nachweis der Typhusbacillen in Faeces*. Der Farbstoff Chinagrün BAYER in gewisser Konzentration einem nach bestimmter Vorschrift bereiteten Agarnährboden zugesetzt, bedingt eine nahezu völlige Hemmung des Coliwachstums und stört verhältnismäßig wenig das Wachstum der Typhusbacillen. Eine wesentliche Rolle bei der Wrkg. des Chinagrüns spielt die Rk. des Nährbodens. (Arch. f. Hyg. 69. 191—205. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

F. Holzinger, *Über sterilisatorische Eigenschaften osmotischer Strömungen*. Eine von osmotischen Strömungen durchzogene eiweißfreie Nährlösung läßt keine Bakterienwucherung aufkommen. Durch Einw. osmotischer Strömungen wird eine eiweißfreie, bakterienhaltige Nährlsg. im Laufe von 48 Stdn. sterilisiert und bleibt steril, solange die Osmose mit genügender Intensität vor sich geht. (Berl. klin. Wchschr. 46. 108—9. St. Petersburg. Klin. Lab. d. K. gynäkol. Inst.) PROSKAUER.

Alfred Kantorowicz, *Bakterienantifermente und Bakteriolyse*. Die Widerstandsfähigkeit der Bakterien gegen tryptische Fermente beruht nicht auf einer Schutzhülle oder auf vitalen Eigenschaften derselben, sondern auf dem Gehalt an Antifermenten; bei den Gram-negativen Bacillen der Colivibrionengruppe verschwindet diese Resistenz nach dem Erhitzen auf ca. 80°, bei den Gram-positiven Kokken u. Bacillen wird sie dagegen auch durch Kochen nicht vernichtet. Im Serum, in den Leukocyten und Extrakten der letzteren ist ein Ferment enthalten, welches die Färbbarkeit der durch Erhitzen ihrer Resistenz gegen Trypsin beraubten Bakterien aufhebt. Bakterienextrakte wirken antifermentativ gegen Trypsin und verhindern auch die Aufhebung der Färbbarkeit der Bakterien im Serum. Aggressin enthält Bakterienantiferment, das nicht mit dem sogenannten Antitrypsin identisch ist. (Münch. med. Wchschr. 56. 897—900. 4/5. Bonn. Hyg. Inst. u. Chirurg. Klin. der Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Kutteneuler, *Chemie der Nahrungs- und Genussmittel*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. 33. 505—6. 11/5. 514—16. 13/5. 523—24. 15/5. 530—31. 18/5.) BLOCH.

F. Bordas und F. Touplain, *Über die Enzyme der Milch*. Zur Erklärung der auf der Zers. des H_2O_2 beruhenden Farbenrkk. bedarf es der Hypothese von der Ggw. von Katalasen oder Peroxydasen nicht. Zentrifugiert man eine zuvor auf 80, 100 oder 120° erhitze Milch, welche die Farbenrkk. von STORCH und von DU ROI & KÖHLER nicht gibt, 15 Minuten lang, so erhält man eine obere Rahmschicht, einen Bodensatz und eine zwischen beiden befindliche Fl. Die Rahmschicht und der Bodensatz geben die STORCHSche Rk., die Fl. dagegen nicht. Filtriert man rohe Milch durch ein Berkefeldfilter unter 6 Atm. Druck, so erhält man ein Filtrat, welches die STORCHSche Rk. nicht gibt. Kocht man das Casein von roher Milch mit diesem Filtrat, ohne ersteres zu kneten, so tritt eine Zers. des H_2O_2 und eine blaue Färbung nicht ein. Bringt man in gekochte, zuvor mit dem STORCHSchen Reagens versetzte Milch einige Stückchen Bimsstein und erhitzt sodann das Ganze gelinde, so tritt Rk. ein. Auf diese Weise läßt sich also, bei-

läufig bemerkt, die *Ggw. von H_2O_2 in erwärmter Milch* nachweisen. — Die Zers. des H_2O_2 wird demnach durch das Casein oder, besser gesagt, durch das Kalk-caseinat bewirkt. Der Umstand, daß diese Wrkg. in gekochter Milch nicht eintritt, rührt daher, daß das l. Casein von DUCLAUX sich auf dem suspendierten Casein niederschlägt und auf diesem eine Art Decke bildet, welche die Zers. des H_2O_2 und infolgedessen auch die STORCHSche oder DU ROISche Farbenrk. verhindert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1057—59. [19/4.*]) DÜSTERBEHN.

M. Siegfeld, *Untersuchung eines Bodensatzes aus sterilisierter Milch*. Eine 14 Monate lang aufbewahrte Büchse homogenisierter u. sterilisierter Milch (1 l Inhalt), wies nach dem Entleeren einen weißen Bodensatz auf, dessen Menge nach dem Trocknen u. Waschen mit Ä. sich zu 0,120 g u. dessen Asche sich zu 0,0235 g ergab. Die Unters. zeigte, daß dieser Bodensatz, sowie eine weitere aus der Milch nach 24-stünd. Stehen gewonnene geringe Menge davon, im wesentlichen aus dreibasisch phosphorsaurem Kalk bestand. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 208—9. Mai. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) RÜHLE.

F. Carpentieri, *Analytische Ergebnisse der Weine aus der Provinz Caltanissetta*. In ausführlichen Tabellen teilt Vf. die Untersuchungsergebnisse von 237 Weinen aus der Provinz Caltanissetta mit, deren Einzelheiten im Original einzusehen sind. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 161—77.) BRAHM.

Kühl, *Das Vorkommen einer Oidiumart auf eingemachten Früchten*. Ananasfrüchte, die mit Zucker eingekocht waren und in mit einem Pergamentpapier überbrundenen Glasgefäßen aufbewahrt wurden, hatten sich mit einer zarten, kakao-braunen Pilzdecke überzogen. Vf. studierte die Lebensbedingungen dieses in der Literatur bisher nicht angegebenen Pilzes, als harmloser Schimmel darf er auf keinen Fall angesehen werden. (Pharm. Zentralhalle 50. 317—18. 22/4.) HEIDUSCHKA.

Alfredo Pagniello, *Über eine neue Methode, trockene Erbsen wieder grün und glänzend zu machen*. Die Unters. einer Probe trockener Erbsen ergab, daß dieselben mit Chlorophyll gefärbt und mit Dextrin glänzend gemacht worden waren. (Boll. Chim. Farm. 48. 187—94. März 1909. [Juli 1908.] Venedig. Chem. Lab. d. Militärhospitals.) HEIDUSCHKA.

A. Barillé, *Hydratation der Bohnen, ihre Schädlichkeit; morphologische Veränderung der ausländischen Sorten. Betrügerische Unterschlebung*. Vf. macht auf eine neue Art von Nahrungsmittelfälschung aufmerksam, die darin besteht, daß man die morphologischen Merkmale der giftigen Bohnen von Phaseolus Lunatus L. durch Kochen oder längere Maceration in k. W. beseitigt und dann die so präparierten, durch dieses Verf. nicht etwa entgifteten Bohnen als einheimische verkauft. Durch die längere Maceration der Bohnen in k. W. wird eine tiefgehende Veränderung der chemischen Zus. hervorgerufen, indem einerseits die in den Bohnen enthaltenen Enzyme in Tätigkeit treten, andererseits Bakterien und Pilze den Zersetzungsprozeß beschleunigen. In der Macerationsflüssigkeit wurden am dritten Tage ein beweglicher, gelber, die Gelatine verflüssigender Bacillus, ferner Amylomyces von ROUX, Penicillium glaucum und einige Mucorarten aufgefunden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 422—28. 1/5.) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

E. Frank und C. Funk, *Über den Purinstoffwechsel bei Gichtkranken und einen Versuch, ihn zu beeinflussen*. Vf. weisen nach, daß die Kombination von Schonung des Purinstoffwechsels mit gründlicher Flüssigkeitszufuhr nicht imstande ist, die für den Gichtkranken als typisch erkannten Verhältnisse der endo- und exogenen Urinharnsäure zu ändern und zur Norm zurückzuführen. (Dtsch. med. Wochenschr. 35. 519—22. Wiesbaden. Innere Abt. d. städt. Krankenhauses.) PROSKAUER.

F. L. Kohlransch und Carl Mayer, *Über Radiumkataphorese*. Unter Anwendung sehr hoher Stromstärken (bis 4000 Milliampère) gelang es in mehreren Fällen von Arthritis, Gicht u. Ischias durch die Radiumkataphorese therapeutische Erfolge zu erzielen. Die Kataphorese bewirkt eine Einverleibung von Emanation durch die Haut in das Innere des menschlichen Organismus. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 186—210. 25/3. Wiesbaden. Viktoriabad.) GUGGENHEIM.

H. Příbram und H. Rotky, *Über den Einfluß der Röntgenstrahlung auf Leukämie*. Bei 4 beobachteten Fällen von myeloider Leukämie wurde die Gesamtleukocytenzahl durch Bestrahlung der Milz in 2 Fällen prompt, in 2 anderen langsam herabgedrückt. Bei einem Fall von chronischer lymphatischer Leukämie wurde durch die Röntgenbestrahlung der intumeszierten Drüsen die Gesamtleukocytenzahl in sehr kurzer Zeit herabgedrückt. Die akut verlaufende Leukämie ließ sich durch Röntgenbestrahlung nicht beeinflussen. Die Röntgenstrahlen beeinflussen am meisten die Granuloeyten, weniger die Lymphocyten, fast gar nicht die Erythrocyten. Der Stoffwechsel hat unter dem Einfluß der Bestrahlung keine großen Ausschläge. Bei der myeloiden Leukämie zeigt sich während des Leukocytenabfalles eine Vermehrung des Gesamt-N und eine Vermehrung der Harnsäure und Phosphorsäure, die den Leukocytenstand noch überdauern. In sämtlichen Fällen, mit Ausnahme der akuten lymphatischen Leukämie, trat eine bedeutende Erhöhung des Körpergewichtes auf, das auf starken Eiweißansatz deutet. Gegenüber der günstigen Strahlenwrkg. kommen die bisweilen auftretenden unbedeutenden Schädigungen nicht in Betracht. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 75—124. 25/3. Prag. Med. Univ.-Klinik.) GUGGENHEIM.

F. W. Werbitzki, *Zur Frage des Einflusses der verschiedenen Kohlenhydrate auf die Glucosurie der Diabetiker*. Auf Grund seiner klinischen Befunde gelangt Vf. zu folgenden Schlüssen. Die verschiedenen kohlenhydrathaltigen Substanzen üben, selbst wenn sie ein u. dieselbe Kohlenhydratart enthalten, auf die Glucosurie der Diabetiker einen verschiedenen Einfluß aus. Eine besondere Stellung nehmen die *Kohlenhydrate des Hafers* ein, die selbst in großen Mengen bei mehreren Glucosuriefällen keine Steigerung der Glucosurie hervorrufen. Diese Eigentümlichkeit in der Wrkg. des Hafers führt zur Annahme, daß in der chemischen Natur der im Hafer enthaltenen Kohlenhydrate im Vergleich mit anderen Kohlenhydraten ähnlicher Zus. ein gewisser Unterschied besteht. Die Haferdiät dürfte deshalb in der Diabetestherapie, falls Indicationen zur Verordnung von Kohlenhydraten vorliegen, wertvolle Dienste leisten. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 235—52. 25/3. Petersburg. Klinik f. Diagnostik u. allg. Therapie a. d. Militär-med. Akad.) GUGGENHEIM.

Sh. Dohi, *Über den Einfluß von Heilmitteln der Syphilis (Quecksilber, Jod und Arsen) auf die Immunsustanzen des Organismus (Hämolytine, Agglutinine und Präcipitine)*. Die hämolytische Wrkg. des Kaninchenserums kam im unmittelbaren

Anschluß an die Injektion von Sublimat, Jodkali und Arsacetin zu einer deutlichen Abnahme. Nach 8—13 Tagen nahm die Lösungskraft zu, erreichte und übertraf bisweilen ihre ursprüngliche Höhe. Diese positiven Ausschläge sind jedoch unbedeutend und unregelmäßig. Ein Einfluß der *Syphilisheilmittel auf Agglutinine und Präcipitine* ist nicht zu erkennen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 171—85. 25/3. Breslau. Dermatol. Univ.-Klinik.)
GUGGENHEIM.

W. Schürmann, *Luesnachweis durch Farbenreaktion*. Vf. ist der Ansicht, daß die Milchsäure bei der Ausführung der WASSERMANNschen Komplementablenkungsmethode eine gewisse Rolle spielt. Als Reagens benutzte er eine Lösung von 0,5 Phenol, 0,62 Fe_2Cl_6 (5% ig.) in 34,5 ccm destilliertem W. Verd. syphilitisches Blutserum liefert mit dem Reagens eine schwarzbraune Färbung, n. Serum eine leichte Grünfärbung. (Dtschr. med. Wochenschr. 35. 616. 8/4. Düsseldorf. Inst. f. exper. Therap.)
PROSKAUER.

Symanski, Hirschbruch und Gardlewski, *Luesnachweis durch Farbenreaktion*. Vf. halten die von SCHÜRMAN in vorstehenden Referat angegebene Methode für die Luesdiagnose nicht für maßgebend. (Berl. klin. Wchschr. 46. 874—75. 10/5. Metz. Bakter. Anst. f. Lothringen.)
PROSKAUER.

Cirio Vargas und Harald Seidelin, *Diazoreaktion bei Gelbfieber*. Unter 22 Gelbfieberkranken fiel bei 9 die Rk. positiv, bei 13 negativ aus; die Rk. war in keinem Falle positiv, wo nicht zur selben Zeit Eiweiß im Harn vorhanden gewesen war. Indikan- und Gallenfarbstoffrk. waren sehr häufig nachzuweisen. (Berl. klin. Wchschr. 46. 880. 10/5. O'Horan.)
PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Gillot, *Pharmazie*. Jahresbericht über den Stand. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 121—32. 4/4.)
BLOCH.

S. Rabow, *Übersicht der im Laufe des Jahres 1908 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten, einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel*. Nach einigen anerkennenden Bemerkungen über das immer mehr zunehmende Bestreben, falsch deklarierte Arzneimittel als solche zu kennzeichnen und einer kurzen, ebenfalls anerkennenden Besprechung des „Spezialitätenunternehmens“ des D. A. V. bringt Vf., wie im vorigen Jahre (Chem.-Ztg. 32. 309; C. 1908. I. 1734) zunächst eine nach der angeblichen Wrkg. angeordnete Übersicht der neuen Mittel und sodann eine Beschreibung derselben in alphabetischer Reihenfolge. Im vorliegenden Referat werden nur die im C. noch nicht a. a. O. erwähnten Mittel wiedergegeben. — *Agaroma* ist ein aus Agar-Agar hergestelltes, wohlchmeckendes Abführmittel bei Darmatonie. — *Albin* ist eine Zahnpasta, welche als Hauptbestandteil angeblich etwa 8% H_2O_2 enthält. — *Anorrhäl* heißen Zäpfchen, welche aus Sozodolnatrium, Alumol, Extr. Hamamelidis, Nebennierenextrakt, ZnO und Glycerin bestehen. — *Antipon*, ein fl. Entfettungsmittel englischer Herkunft, besteht nach MÖRNER aus ca. 144 g Citronensäure, 0,5 g Benzoesäure, 0,5 g Saccharin, $\frac{1}{2}$ Tropfen Gaultheriaöl, 10 g Rosenwasser, 15 g Cochenilletinktur und 1450 g W. — *Antipon Sweetening Tablets*, ein Ersatz für Zucker bei Fettleibigkeit, bestehen wahrscheinlich im wesentlichen aus künstlichem Süßstoff.

Arsojodin heißen Pillen, welche pro Stück 0,12 g NaJ u. 0,001 g As_2O_3 enthalten. — *Bardella* ist die geschützte Bezeichnung für BARDELEBENS Wismutbrand-

binde. — *Betunephrol* ist der geschützte Name für das Infus. *Betulae durat.*, welches die wirksamen Bestandteile der Birkenblätter in konz. Form enthalten soll. — *Blaudium* nennt FLÜGGE ein nach besonderem Verf. hergestelltes Eisencarbonat. — *Chocosana* ist ein Lebertranpräparat in Form brauner, bleistiftdicker Stangen, die etwa 45% Lebertran, ferner Schokolade, Lecithinphosphorsäure und phosphorsauren Kalk enthalten. — *Dermagummit* ist eine sterilisierte Kautschuklg. mit 0,2% Jodgehalt. — *Eupneuma* ist ein in die Nase einzuführendes Asthamamittel, bestehend aus 100 Teilen Stramoniumliquor, 1 Tl. Anaesthesin, 1 Tl. Subcutin und 0,3 Tln. Methylatropinbromid. — *Ferroplasma* enthält organisches Fe aus der kultivierten *Rumex crispus*. — *Gallisol* ist eine schwarze, angeblich aus Schwefelleber, Ricinusöl, Birkenteer, A. und Pfefferminzöl bestehende Fl., welcher eine cholagoge Wrk. zugeschrieben wird. — *Hageen* ist eine grauschwarze Seifencreme mit 33 $\frac{1}{8}$ % Hg-Gehalt. — *Hygiopon* ist ein auf elektrochemischem Wege hergestelltes Eisenpräparat, eine grüngelbe, sauer reagierende Fl., welches von W. HEUBNER wenig günstig kritisiert worden ist. — *Jodneol* heißt eine 6 u. 10% Jod enthaltende Salbe. — *Laxaphen* ist ein nach Schokolade schmeckender, Phenolphthalein enthaltender Sirup amerikanischer Herkunft. — *Laxin* ist ein aus Äpfeln hergestelltes, pro Tablette 0,12 g Phenolphthalein enthaltendes Konfekt. — *Pizavon* ist eine geruchlose, fl. Teerseife aus Pittylen und Kaliseife. — *Syrgol* ist ein 20% Ag enthaltendes Silberpräparat. — *Trypanosan* ist ein halogeniertes Fuchsin, welches von günstiger Wrkg. gegen Trypanosomen sein soll. — *Xaxaquin*, ist das Chininsalz der Acetylsalicylsäure. (Chem.-Ztg. 33. 393—95. 10/4. 418—19. 17/4. 439—41. 22/4. Lausanne.) DÜSTERBEHN.

Vicario, Neutrale Kaliseifen und Seifensalben. Zur Herst. einer Phenolphthalein gegenüber völlig neutralen, Kalomel nicht schwärzenden, in W. klar l. Kaliseife löst man 7 g KOH in 100 ccm 95%ig. A., setzt der Lsg. allmählich 43 g Cocosöl zu, entfernt nach stattgefundenener Auflösung des Öles den A. durch Dest. u. Verdampfen und mischt die zurückbleibende Seife mit dem gleichen Gewicht, also 50 g W. Nach dem Erkalten bildet die Seife eine weiße, durchscheinende M. von fester Konsistenz und dem F. 25°. Die Seife kann auch mit Schweinefett oder Mandelöl bereitet werden. 50 g Schweinefett erfordern 11 g, 50 g Mandelöl 9 g, 50 g Cocosöl 8 g KOH. Die mit Schweinefett bereitete Seife ist zähe und weich, die mit Mandelöl bereitete fl. Mit diesen neutralen Seifen lassen sich ohne weiteres überfettete und alkal. Seifen, sowie Seifensalben bereiten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 428—33. 1/5.) DÜSTERBEHN.

Fleissig, Über Pantopon. (Vgl. SAHLI, Therap. Monatsh. 1909. Januar.) Es ist ein fast reines Gesamtalkaloidpräparat des Opiums. Da das verwendete Opium 10% Morphinum und 18% Gesamtalkaloide enthielt, so entspricht 1 g Pantopon 5 g Opium = 0,5 g Morphinum + 0,4 g Nebenalkaloide = 0,9 g Gesamtalkaloide. Das durch die Firma HOFFMANN-LA ROCHE in den Handel gebrachte Präparat ist etwas bräunlich, gel. rötet es Lackmus, bläut aber Congo nicht. Es ist gut sterilisierbar, verträgt jedoch keine Konservierungszusätze, wie Carbol, Chloreton etc., wohl aber 5—10% A. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 213—15. 3/4.) HEIDUSCHKA.

A. Astruc und E. Déjean, *Einige Bemerkungen über die Alkoholatur und alkoholische Tinktur der Digitalis.* Vff. treten der von RANWEZ (Annales de Pharm. 1908. 241) an ihrer Arbeit über die alkoh. Tinktur und Alkoholatur der Digitalis (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 282; C. 1908. I. 1572) geübten Kritik entgegen und halten ihre erste Angabe aufrecht, wonach das frische Blatt oder die Alkoholatur der Digitalis nicht diejenige Menge an bestimmbarer Digitalin enthält, welche

die Analyse der trocknen Digitalisblätter erwarten läßt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 324—29. 1/4.) DÜSTERBEHN.

Roger Douris, *Über den Jodtanninsirup. Zusammensetzung. Bestimmung des Jods.* Versucht man, die Acidität des stark sauer reagierenden Jodtanninsirups des Codex von 1908 zu bestimmen, so erhält man Werte, welche einer nahezu vollständigen Umwandlung des Jods in HJ entsprechen. Bei der Darst. des Jodtanninsirups dürfte daher in Übereinstimmung mit den Angaben von POWER und SHEDDEN das Jod auf das Tannin einzig und allein als Oxydationsmittel wirken und sich selbst in HJ verwandeln. Die Best. des Jods im Jodtanninsirup mittels HNO_2 oder HJO_3 lieferte zu geringe Werte, dagegen wurden richtige Werte erhalten, wenn die Best. durch AgNO_3 bewirkt wurde. Man verd. 50 ccm des Sirups mit 150 oder 200 ccm W., setzt 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. hinzu, erhitzt auf dem Wasserbade, läßt 5 ccm HNO_3 zuzießen und bringt das abgeschiedene AgJ zur Wägung. In dem Filtrat läßt sich der Silberüberschuß nach VOLHARD titrieren. — Der Jodtanninsirup wäre am besten durch einen Jodwasserstoffsirup zu ersetzen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 200—3. April.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Über die Stabilität der durch Radium erhaltenen Farben der Mineralien.* Der Inhalt dieser Arbeit ist im wesentlichen nach Monatshefte f. Chemie S. 1497 referiert worden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 232—34. 15/4. Wien.) BUGGE.

B. Leslie Emslie, *Die Staffurter Kaliumsalze.* Beschreibung des geologischen Auftretens, der Eigenschaften, des Abbaues und der Reinigung der Kaliumsalze sowie ihrer Verwendung. Bezüglich letzterer interessiert, daß die Industrie gegenwärtig nur 15% der Förderung verbraucht, während 85% der Landwirtschaft zugute kommen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 393—98. 30/4. Toronto.) ETZOLD.

H. E. Boeke, *Die künstliche Darstellung des Rinneit auf Grund seines Löslichkeitsdiagramms.* Die Entwässerungstemp. von $\text{FeCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu $\text{FeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ergab sich zu 72,6, in Ggw. von NaCl zu 69,6°. Im System FeCl_4 — KCl — H_2O erfolgt bei 38,3° Douglasitbildung, in Ggw. von NaCl schon bei 38°. Im Dilatometer gefüllt mit den 3 Salzen nach den im Rinneit vorliegenden Verhältnissen ließ sich eine unter schwacher Ausdehnung verlaufende Rk. konstatieren, welche der Rinneitbildung entspricht und deren Temp. bei halber Umwandlung zu 26,4° festzulegen war. Auf Grund der Ergebnisse von Löslichkeitsbest. bei 38° und Eintragung derselben in ein prismatisches Raumdigramm (siehe das Original) empfiehlt es sich, zur Darst. des Rinneits die Mengen 5,96 g NaCl , 20,90 KCl , 123,4 $\text{FeCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u. 55,4 H_2O im mit Wasserstoff gefüllten Vacuumexsikkator bei 38° unter Impfung mit einem Körnchen Rinneit einzuengen, dann erscheinen alsbald die rhombendodekaederähnlichen Rinneitkristalle, die vollständig mit den natürlichen übereinstimmen. Bei 26,4° verschwindet im Diagramm das Rinneitfeld, während bei über 38° ein Douglasitfeld hinzutritt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1909. 632—38. [6/5.*] Königsberg.) ETZOLD.

Ph. Barbier und Ferdinand Gonnard, *Rosafarbene Carbonate des Departements Puy-de-Dôme.* Vff. stellen fest, daß die in der Literatur wiederholt erwähnten rosafarbenen Carbonate, die zum Teil als mehr oder minder reiner Manganapat (*Dialogit*) betrachtet wurden, nichts weiter als Eisenmangandolomite sind. Sie ent-

halten 5—7 Mn- u. etwa 10% Fe-Carbonat u. haben D. 2,79. Der Name Dialogit ist auf die VV. nicht anwendbar. (Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 87—92. März—April.) ETZOLD.

Ferdinand Gonnard, *Olivin von Rentières (Puy-de-Dôme)*. Die Angaben stammen aus einer 1861 erschienenen Arbeit von ALBERT MOTTESSIER (Mémoires de l'Académie des sciences et des lettres de Montpellier). Der vom Plateau von Rentières stammende normale Olivin mit D. 3,34—3,37 hat Zus. 1—4, beim veränderten Olivin ist D. 3,07—3,29, die Analysen 5—8 zeigen, daß Oxydation des Eisens stattgefunden hat. Da der normale Olivin beim Erhitzen unter Bräunung und Schwärzung die gleiche Oxydation zeigt, schließt Vf., daß der Olivin von Rentières, welcher eine Mittelstellung zwischen den Magnesium- u. Eisenolivinen einnimmt, teilweise durch den Sauerstoff der Luft bei hoher Temp. umgewandelt worden ist.

	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	Summe
1.	41,32	14,91		Spur	42,83	0,66	99,72
2.	40,04	15,22		„	42,81	0,95	99,02
3.	41,49	13,91	Spur	„	43,21	0,99	99,60
4.	42,00	14,25	„	„	42,91	0,27	—
5.	40,24	6,07	11,23	„	40,29	0,91	99,18
6.	41,08	2,25	13,01	„	41,23	0,61	98,74
7.	39,97	2,07	14,25	„	42,35	0,47	99,11
8.	40,29	0,91	14,27	„	42,94	0,75	99,16

(Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 78—80. März-April.)

ETZOLD.

H. Arsandaux, *Über die Zusammensetzung des Bauxits*. Wenn Vf. S. 1941 darlegte, daß in den SiO₂-armen französischen Bauxiten, die Tonerde hauptsächlich als Al₂O₃, H₂O, das Eisen als wasserfreies Oxyd, das Titan augenscheinlich als Metatitansäure enthalten ist, so blieb die Natur des Tonerdesilicathydrats aufzuklären, in das die Kieselsäure eintritt. Zu diesem Zwecke wurden 16 französische kieselsäurereiche Bauxite in der l. c. angegebenen Weise analysiert. Das Eisen erscheint in denselben wieder als wasserfreies Oxyd. Da der W.-Gehalt des unl. Teiles stets wenig von 15% verschieden ist, und derselbe bei den drei Hydraten Al₂O₃·H₂O; TiO₂·H₂O; Si₂O₅·Al₂H₄ mit 15, 18,4 und 13,9 auch nahe 15 ist, darf man annehmen, daß jener W.-Gehalt eben durch diese 3 Hydrate bedingt u. bestimmt wird, daß also auch das dritte derselben tatsächlich in den Bauxiten enthalten ist. Auf Grund weiterer Betrachtungen wird schließlich wahrscheinlich gemacht, daß Al₂O₃·H₂O die stabile Form der Tonerde bei den Bauxiten ist, auf welche bei ihnen die Zers. der Feldspäte von echten Tongesteinen beginnend in letzter Instanz zusteuert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1115—18. [26/4*].) ETZOLD.

H. Ungemach, *Über den Stibiotantalit*. Vf. erklärt die Annahme des Isomorphismus zwischen Stibiotantalit und Columbit (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 22. 61; C. 1906. II. 551) für sehr unwahrscheinlich und macht auf die Schreibweise (Nb, Ta)₂O₅·Sb₂O₃ anstatt (Ta, Nb)₂O₅·SbO bei PENFIELD u. FORD (l. c.) und (Ta, Nb)₂O₅·Sb bei GROTH aufmerksam, in welchem Falle die der des Cervantita analoge Zus. deutlich vor Augen tritt. Auch der Umstand, daß der Columbit schlecht, der Stibiotantalit aber ausgezeichnet spaltbar, letzterer im Gegensatz zu ersterem hemimorph ist, daß ferner nur gekünstelt die Achsenverhältnisse zwischen beiden einander ähnlich werden, spricht nicht dafür, daß sich beide Mineralien nahe stehen. Auf Grund eigener Unterss. und Wahl einer anderen Aufstellung

kommt Vf. zu dem Achsenverhältnis 0,8879:1:2,1299 (dabei ist die Spaltbarkeit basisch) u. beschreibt eine Anzahl neuer Formen. Die Annahme der Stibiotantalit könne mit dem Pucherit isomorph sein, scheint Vf. gleichfalls unwahrscheinlich. (Bull. Soc. franç. Minéral. **32**. 92—103. März-April.) ETZOLD.

F. Grandjean, *Feldspatneubildungen in nicht metamorphen sedimentären Schichten*. Ausführliche Beschreibung der verschiedenalterigen und offenbar auch unter verschiedenen Verhältnissen entstandenen Feldspatneubildungen, die auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften sämtlich am besten zum Mikroklin zu stellen sind (vgl. S. 1942). (Bull. Soc. franç. Minéral. **32**. 103—33. März-April.) ETZOLD.

Watson Smith, *Bogheadkohle oder Torbanit und andere sogenannte bituminöse Kohlen*. Redner lenkt die Aufmerksamkeit auf die verschiedene Anwendung, die der Ausdruck „bituminös“ findet. Der Torbanit galt in England als Kohle, in Deutschland als bituminöse Substanz, aber nicht als Kohle. Ursprünglich ist die Bezeichnung bituminös für das pechartige Äußere gewählt worden, hat sich gar nicht auf den nachgewiesenen Bitumengehalt bezogen. So wurden Kohlen mit weniger als 1% Bitumen auch bituminös genannt, wenn sie nur pechartig aussahen und beim Brennen halb schmolzen. Unter den wirklichen Kohlen nimmt die japanische Miikekohle mit 9,5% Bitumen eine Sonderstellung ein. Um Irrtümer zu vermeiden, wird vorgeschlagen, die Bezeichnung bituminös für Kohlen ganz fallen zu lassen. In der Diskussion kam zur Sprache, daß Asche von Bogheadkohle während der Belagerung von Paris gleich der Kieselgur bei der Dynamitfabrikation verwendet worden ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 398—99. [5/4.*]) ETZOLD.

G. Massol, *Chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen des Thermalwassers von Uriage (Isère)*. (Vgl. S. 213.) Das Mineralwasser setzt im Bassin infolge des verminderten Drucks, der herabgesetzten Temp. und des Luftsauerstoffs ein graubraunes, pulveriges Material ab. Es enthält 56,4% Schwefel, 35,94% Mineralsubstanz (SiO₂, Ca, Mg, As, Fe, Zn, Mn, Cu, Pb), 6,44% organische Substanz u. 1,22% Feuchtigkeit. (Bull. Soc. Chim de France [4] **5**. 404—5. 5/5.) BUGGE.

Analytische Chemie.

Martin L. Griffin, *Eine mathematische Untersuchung über die Probeentnahme mit Rücksicht auf den zu erreichenden Genauigkeitsgrad*. Vf. zeigt mit Hilfe einer Wahrscheinlichkeitsrechnung, daß bei genügender Vertrautheit mit dem Werdegang eines Prod. eine geringe Zahl zweckmäßig ausgewählter Proben ein vollkommen zuverlässiges Bild von seiner Beschaffenheit gibt, was, wenn diese Voraussetzungen fehlen, durch noch so viele Proben nicht erreicht werden kann. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 192—94. 27/2. [8/1.*] Boston.) FRANZ.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Neue Anordnung des automatischen Ureometers*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 578—80. 20/5. — C. 1909. I. 1501.) BLOCH.

Der Luftuntersuchungsapparat „York“ für die rasche Bestimmung von Kohlensäure in der Luft. Der von der Firma JOHN J. GRIFFIN & SONS, Ltd., London, angefertigte App. besteht in der Hauptsache aus einer Waschflasche, die eine bestimmte Menge Barytwasser und etwas Phenolphthalein enthält, und aus einer Pumpe, mittels deren ein abgemessenes Volumen Luft durch diese Reagenzien hindurchgeleitet wird. Nach jedem Pumpenschlag wird die Waschflasche zwecks

Vermischung der Luft mit dem Barytwasser durchgeschüttelt, worauf der Neutralisationspunkt an der Änderung der Farbe des Phenolphthaleins festgestellt wird. Mit Hilfe einer Tabelle ermittelt man aus dem verbrauchten Luftquantum den CO_2 -Gehalt der untersuchten Luft. (Chem. News 99. 217—18. 7/5.) HENLE.

S. H. Davies und B. G. Mc Lellan, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung der Kohlensäure der Luft*. Das neue Verf. ist eine Modifikation der minimetrischen Methode von LUNGE u. ZECKENDORF, von der es sich durch genaueres Messen des Luftvolumens und Einstellen der Barytlsg. gegen frische Luft anstatt der Titration unterscheidet. Der anzuwendende App. besteht aus einer Luftpumpe, welche per Kolbenzug 50 ccm Luft fördert; ihr Einsaugventil ist mit einem langen Glasrohr verbunden, das die Luftentnahme an allen Stellen eines Raumes zuläßt; das Auslaßventil ist mittels eines längeren Gummischlauches mit einem zylindrischen Standgefäß verbunden, in welchem die eingepumpte Luft mit Barytwasser geschüttelt wird, das durch Phenolphthalein gefärbt ist. Die Konzentration des Barytwassers wird so gewählt, daß 25 ccm durch 15×50 ccm reine Luft (wobei der Inhalt des Schüttelgefäßes gleich 1×50 ccm Luft zu setzen ist, so daß noch 14 Kolbenzüge erforderlich sind) gerade neutralisiert werden; dies entspricht einem Gehalt von 3,6 Tln. Kohlensäure in 10 000 Tln. Luft. Bei der Unters. der Luft in Arbeitsräumen usw. wird die Entfärbung des Barytwassers früher eintreten; aus der Zahl der bis zur Entfärbung notwendigen Kolbenzüge ergibt sich der Gehalt der Luft an Kohlensäure. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 232—34. 15/3. [18/1.*] Hull.) FRANZ.

Constantin Kollo, *Weinstein als Urtitersubstanz*. Vf. empfiehlt $\frac{1}{10}$ -n. Weinsteinlg., hergestellt durch Abwiegen von 18,819 g trockenem, reinem Weinstein auf 1 l W., zur Einstellung von Laugen, Phenolphthalein als Indicator. Zur Einstellung von n. SS. wägt man 1,8819 g trockenen, reinen Weinstein ab, äschert ihn sehr vorsichtig ein, löst den Rückstand in W. und titriert mit Methylorange als Indicator. (Pharm. Zentralhalle 50. 315—17. 22/4. Bukarest.) HEIDUSCHKA.

Rudolf Hefelmann, *Weinstein als Urtitersubstanz*. Anlässlich der Veröffentlichung KOLLOS (s. vorst. Ref.) weist Vf. darauf hin, daß BORNTRÄGER schon 1881 und andere nach ihm Weinstein als Urtiler benutzten. In bezug auf die Versäuerung des Bitartrats über schwefelfreier Flamme empfiehlt Vf. die Verwendung eines BARTHELSchen Spiritusbrenners. (Pharm. Zentralhalle 50. 334—35. 29/4. [21/4.] Dresden. Lab. des Vfs.) HEIDUSCHKA.

Ernst Ruppin, *Zur Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat*. Zwischen den Ergebnissen SACHERS (S. 1195) u. denjenigen von FOLIN (Journ. of Biol. Chem. 1. 139; C. 1906. I. 872), welcher bei Anwesenheit von nur 1 g KCl stets zu wenig H_2SO_4 gefunden hat, scheint ein Widerspruch zu bestehen. Der Vf. stellte diesbezügliche Verss. an unter Einführung einer Korrektion für das in Filtrat und Waschwässern gelöste BaSO_4 (= 2,5 mg in 1 l). Der scheinbare Widerspruch wird sich auf folgende Weise erklären lassen: Bei der bisher üblichen Fällungsweise erhält man zwar unter sich übereinstimmende Werte, besonders wenn man für sehr verd. Lsgg. die Löslichkeit des BaSO_4 berücksichtigt, man findet aber absolut zu niedrige Werte, wenn Chloride der Alkalien oder alkal. Erden zugegen sind. (Chem.-Ztg. 33. 398. 10/4.) BLOCH.

A. Gutbier und F. Flury, *Über die quantitative Bestimmung des Tellurs*. Vor einiger Zeit hat MC IVOR (Chem. News 87. 17 und 163; C. 1903. I. 418 und 1095) mitgeteilt, daß er mit der FRIEDRICHschen Methode gute Resultate bei der

Tellurbest. erhalten habe. Da dies mit den Ergebnissen der Vf. nicht übereinstimmt, verweisen diese auf die Arbeit von GUTHIER u. WAGENKNECHT (Journ. f. prakt. Ch. [2] 71. 54; C. 1905. I. 467) und haben hierzu noch neue Analysen ausgeführt. Es ergab sich, daß die nach der FRIEDRICHschen Methode erhaltenen Ndd. von Tellur zwar frei von Tellurdioxyd u. von Kalium, aber Jodhaltig waren, also Tellurtetraiodid enthielten, das sich durch Waschen nicht entfernen ließ. (Chem. News 99. 217. 7/5. [März.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ. und Würzburg.)

POSNER.

Ernst Pieszczyk, Bromhaltiges Kaliumchlorat. Nach der Mitteilung von H. KLOPSTOCK (S. 579) prüfte der Vf. 5 Proben Kaliumchlorat verschiedener Herkunft auf Br durch schwaches Glühen, Ausziehen der Schmelze mit wenig W., Zusatz von Chlorwasser und Ausschütteln mit Ä. Er fand Brom in sämtlichen Proben, in zwei Proben sehr geringe Mengen, in weiteren zwei Proben stärkere Bromrk., in der fünften Probe war der Ä. tiefgelb, fast braun gefärbt. Zur quantitativen Best. des Bromates in dieser fünften Probe zerrieb er 20 g davon, mischte mit 20 g reinem, gefälltem $\text{Fe}(\text{OH})_3$, schmolz bis zum Aufhören der O-Entw. (unter diesen Bedingungen wird der O vollständig schon bei ca. 120° entwickelt, so daß vollständige Reduktion ohne Verflüchtigung eintritt), laugte die Schmelze mit W. aus, filtrierte, verdunstete das Filtrat zur Trockne, zog den Rückstand wiederholt mit starkem A. aus, wobei sämtliches KBr neben wenig KCl in Lsg. ging, verdunstete den alkoh. Auszug zur Trockne, nahm mit W. auf, fällte in bekannter Weise AgCl u. AgBr, wusch aus, schmolz, wog, führte durch trocknes Cl-Gas alles in AgCl über, wog nochmals und erhielt als Resultat 0,26% KBrO_3 . Der Vf. weist darauf hin, daß diese Verunreinigung bei analytischen u. organischen Arbeiten zu Irrtümern Anlaß geben kann. (Pharmaz. Ztg. 54. 325. 24/4. Halle s/S.)

BLOCH.

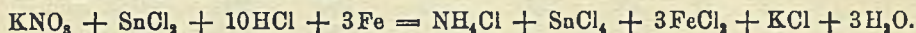
Eilhard Alfred Mitscherlich und Ernst Merres, Eine quantitative Stickstoffanalyse für sehr geringe Mengen. Zur N-Best. in festen Substanzen haben Vf. das früher (S. 1195) angegebene Verf. in folgenden Punkten abgeändert: Zu der Substanz gibt man 200 ccm W. u. bei Böden noch 5 ccm A. zu. Bei der ersten Dest. ist der Vorlagekolben direkt mit konz. H_2SO_4 (z. B. 60 ccm) zu beschicken. Nach der beendeten ersten Dest. läßt man die vorgelegte H_2SO_4 langsam zurücksteigen, erhitzt den Aufschlußkolben wiederholt und läßt das in der Vorlage kondensierte W. 2—3-mal zurücksaugen. Erst dann kocht man das überschüssige W. fort und beendet die Aufschließung. Die Vorlagen sind zur Vermeidung von Verlusten mit Destillationskugelaufsätzen zu versehen. Bei Best. des Gesamt-N in Böden verwenden Vf. 5 g, verdünnen den fertigen Aufschluß auf 1 l und nehmen 300 ccm zur Dest.

Bei Erntesubstanzen (0,5 g Haferstroh) wurden nach dem angegebenen und dem KJELDAHLSchen Aufschließungsverf. die gleichen Resultate erhalten. Bei Böden (Gartenboden) wurden nach den Aufschließungsverf. von KJELDAHL-JODLBAU u. von FÖRSTER 10,4, bzw. 7,5% des Gesamt-N weniger gefunden als nach dem Verf. der Vf. Obwohl der Fehler der Probenahme eingeschlossen war, betrug der wahrscheinliche Fehler der N-Best. unter Anwendung von 5 g eines durch ein 1,5 mm-Sieb getriebenen Feinbodens nicht mehr als $\pm 0,05$ mg. (Landw. Jahrb. 38. 533 bis 535. 8/5. Königsberg i. Pr. Landw. Inst. d. Univ. Abt. f. Pflanzenbau.)

MACH.

Alb. Kleiber, Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter mittels Zinnchlorür und Eisenfeile. Bis zum Jahre 1893 wurde im unten genannten Laboratorium diese Best. nach GRETHE mit xanthogensaurem Kalium, $\text{KS} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, ausgeführt. Man vermischte das Reagens innig mit $\frac{1}{2}$ —1 g Salpeter, gel. in wenig W., nahm die M. mit Natronkalk auf, füllte in die bei der Natronkalkmethode nach WILL und VAR-

BENTRAPP angegebene Verbrennungsröhre, verband diese mit einer Vorlage, in welcher 20, bzw. 30 ccm $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 abgemessen waren, verbrannte, erhielt durch Zurücktitrieren der Lauge das gebildete NH_3 und daraus den N-Gehalt des Salpeters. Hernach wurde die Methode von DEVARDA (Chem.-Ztg. 16. 1952; C. 93. I. 232) angewendet, bei welcher gegen Schluß der Dest. hin stark erhitzt werden muß, um die Fl. bis auf den letzten Rest hinüberzutreiben. Die neue Methode des Vf. beruht auf der Reduktion mit SnCl_2 in salzsaurer Lsg. bei Ggw. von Eisenfeile (aus reinem Fe stammend). Sie liefert gute Resultate und ist rasch auszuführen. Die Konzentration der HCl spielt eine wesentliche Rolle. Für die Rk. vor der Dest. gilt wohl die Gleichung:



Man löst 10 g Substanz in W. zu 150 ccm, gibt von der Lsg. 7,5 ccm (= $\frac{1}{2}$ g Substanz) in einen Destillierkolben von 700—1000 ccm Inhalt, versetzt mit etwa 5 g festem, käuflichem SnCl_2 , 15 ccm konz. HCl und etwa 4—5 g Eisenfeile, erwärmt 10—15 Min. auf dem Wasserbad oder Drahtnetz mit kleiner Flamme, gibt 90 bis 100 ccm W., nötigenfalls ein erbsengroßes Stück Paraffin und etwa 40 ccm stark konz. NaOH zu und destilliert gleich von Anfang an mit starker Flamme ab, so daß die Dest. von Anfang bis Ende kaum $\frac{1}{2}$ Stde. in Anspruch nimmt. In die Vorlage kommen 20 ccm $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 . Es bleiben im Destillierkolben und in der Kühlröhre Spuren von NH_3 . Die Menge in der Kühlröhre ist kaum nachzuweisen und daher zu vernachlässigen. Für das im Destillierkolben zurückbleibende NH_3 läßt sich eine konstante Größe einsetzen: titriert man beispielsweise den Überschuß an vorgelegter $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 mit $\frac{1}{4}$ -n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zurück, so sind von den verbrauchten ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,2 ccm zu subtrahieren. — Versetzt man den im Destillierkolben verbleibenden Rückstand mit W. und reduziert durch Einstellen eines Zinkbleches, so entsteht ein Pulvergemisch von Zinn und Eisenfeile, das getrocknet ein vorzügliches *Reduktionsmittel* abgibt. (Chem.-Ztg. 33. 479—80. 4/5. Schweiz. agrikulturnchem. Anstalt Zürich.)
BLOCH.

F. Heim und A. Hébert, *Charakterisierung und Bestimmung der nitrosen Dämpfe in der Atmosphäre der Werkstätten: Anwendungen für technisch hygienische Untersuchungen*. Verff. zur Best. der nitrosen Dämpfe, welche auf der Best. der HNO_2 allein beruhen, sind unbrauchbar. Dagegen gibt die colorimetrische Methode mittels Diphenylaminsulfat, welche sowohl die HNO_2 , als auch die HNO_3 bestimmt, gute Resultate. Man saugt ein bestimmtes Volumen der fraglichen Luft — in der Regel genügt 1 l — durch ein mit 10 ccm 5%ig. Kalilauge beschicktes Absorptionsrohr, verdünnt den Inhalt derselben auf 500 ccm, mischt 1 ccm der Lsg. in einem Reagensrohr mit 5 ccm Reagens (0,2 g Diphenylamin auf 1 l konz. H_2SO_4) u. vergleicht die auftretende Färbung mit derjenigen von KNO_3 -Typplagg. 1 g KNO_3 entspricht 0,455 g oder 220 ccm Untersalpetersäure. Nachweisbar sind auf diese Weise 0,0001 ccm nitrosen Dämpfe. Andere oxydierend wirkende Gase, wie Cl , Br u. J , ebenso HBr , HJ und organische Substanzen dürfen nicht gleichzeitig zugegen sein. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 209—11. April.)
DÜSTERBEHN.

L. Farcy, *Über die Bestimmung der Nitrate durch die Methode von Grandval und Lajoux*. Vf. bemerkt zu den Ausführungen von LOMBARD u. LAFORE (S. 1906), daß auch er zurzeit mit dem eingehenden Studium der erwähnten Methode beschäftigt sei und seine Arbeit jetzt nicht mehr aufgeben könne. Inzwischen habe er festgestellt, daß seine frühere Hypothese von der B. chlorierter Nitrophenole unzutreffend sei, und daß sich in Übereinstimmung mit den Angaben von LOMBARD und LAFORE bei dem Prozeß tatsächlich Königswasser bilde. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 562—63. 20/5. Rennes. Städt. Lab.)
DÜSTERBEHN.

L. Faroy, *Einfluß der Bromide und Jodide auf die Bestimmung der Nitrate in den Wässern.* (Forts. von PERRIER, FARCY, S. 1114) Wie die Chloride rufen auch die Bromide und Jodide bei der Methode von GRANDVAL und LAJOUX eine Entfärbung hervor. Bezeichnet man als Entfärbungskoeffizienten D den Quotienten aus der wirklichen und der durch das Colorimeter ermittelten scheinbaren Nitratmenge, so gelangt man zu folgenden, miteinander vergleichbaren Werten: I. gibt die Menge NaCl, bezw. die äquivalente Menge NH_4Br oder KJ in mg pro l, II. den Wert D in Ggw. von Chloriden, III. in Ggw. von Bromiden, IV. in Ggw. von Jodiden an:

I.	0	100	200	300	400	500	1000
II.	1	1,15	1,30	1,45	1,60	1,75	2,3
III.	1	4,5	7,7	10,8	14,0	16,6	—
IV.	1	1,7	2,3	2,9	3,5	4,0	6,9

Trägt man als Abszissen die NaCl-Mengen oder die äquivalenten Mengen an NH_4Br oder KJ und als Ordinaten die Entfärbungskoeffizienten D ein, so gelangt man zu Kurven, welche die in einem W. enthaltene wirkliche Nitratmenge zu berechnen gestatten, wenn man die scheinbare Nitratmenge und den Gehalt an Chloriden, Bromiden und Jodiden kennt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 563 bis 566. 20/5. Rennes. Städt. Lab.) DÜSTERBEHN.

Hartwig Franzen und E. Löhmann, *Über die Verwendung des Nitrons zur Bestimmung der Salpetersäure in Flüssigkeiten, welche viel organische Substanzen enthalten.* Zur Best. der Salpetersäure in einer Bakterienkulturfl. haben die Vff. das Nitron mit gutem Erfolge benutzt. Es zeigte sich, daß die organischen Verb. nicht hinderlich sind, wenn man der Lsg. etwas konz. H_2SO_4 zusetzt. Auch die zur Best. der salpetrigen S. nötige Oxydation derselben mit H_2O_2 , bezw. ihre Zerstörung durch Hydrazinsulfat ließen sich trotz der Ggw. der organischen Substanzen ausführen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 330—38. 2/4. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

W. Plücker, *Die Bestimmung der Phosphorsäure in Aschen.* Das Verf. von v. LORENZ (Chem.-Ztg. 32. 707; C. 1908. II. 636) der „Äthertrocknung des Ammoniumphosphomolybdats“ ist nachgeprüft worden. Danach ist es bei größerer Genauigkeit in kürzerer Zeit als das Verf. der „Vereinbarungen“ auszuführen; namentlich zur Best. kleiner Mengen P_2O_5 ist es sehr geeignet, da 1 mg P_2O_5 30,35 mg Ammoniumphosphomolybdat, aber nur 1,569 mg $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechen; die Trocknung der Filter u. Ndd. ist einwandfrei. Fe- u. Al-Verb. sowie SiO_2 sind ohne schädigenden Einfluß auf das Ergebnis. Eine Gewichtszunahme des Nd. beim Wägen findet nur statt, wenn der Tiegel sehr lange, über 12 Minuten, auf der Wage steht. Zur Best. der P_2O_5 in Asche wird diese in verd. HNO_3 gel., filtriert, auf etwa 25 ccm eingeeengt und mit der vorgeschriebenen H_2SO_4 -haltigen HNO_3 auf 50 ccm aufgefüllt. Weiter wird wie vorgeschrieben verfahren. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.-u. Genußmittel 17. 446—54. 15/4. [17/2.] Solingen.) RÜHLE.

John M. Wilkie, *Die volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure, der Mono- und Dialkaliphosphate.* Nachtrag zu dem Referat S. 1114. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 464. 15/5. [17/3.]) BLOCH.

F. H. Alcock, *Notiz über Antimonium sulphuratum.* Bei der Best. des Gesamtschwefels zeigt sich der Übelstand, daß Antimonoxyd durch das Filter geht. Man kann dies vermeiden durch Zusatz einer schwachen Lsg. (2%, ig.) von NH_4Cl . Dieser

hat den weiteren Vorteil, daß bei der folgenden Fällung des BaSO_4 ein körniger, leicht zu sammelnder u. leicht auswaschbarer Nd. erhalten wird. (Pharmaceutical Journ. [4] 28. 555. 24/4.) BLOCH.

P. Lemaire, *Neue Unterscheidungsreaktion der Uran- and Cadmiumsalze*. Diese Rk. besteht in der Anwendung von Thiosinamin in alkal. Mitteln. Eine 5%ig. Thiosinaminlg. wird im geeigneten Augenblick mit gewöhnlicher Seifenlauge im Verhältnis 5:100 versetzt. Zu 3—4 ccm des so dargestellten Reagenses fügt man 2—3 Tropfen der zu untersuchenden Fl. u. kocht unter Schütteln. Bei Ggw. von Cd- oder U-Salzen entsteht ein reichlicher gelber Nd. Gibt die Lsg., welche diesen gelben Nd. hervorbringt, mit H_2S in salzsaurer Lsg. Fällung, so handelt es sich um Cd-Salze, gibt sie mit Schwefelammonium Fällung, so handelt es sich um U-Salze. Wirkt nicht 5%ig. Thiosinaminlg., so wendet man die therapeutisch wirksame 15%ig. Lsg. an. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 6—7. 15/1.) BLOCH.

Hugo Bartonec, *Über die Bestimmung des Wolframs im Wolframstahl*. Nach dem Verf. des Vfs. werden 1,5—2 g Wolframstahl in 40 ccm konz. HCl + 10 ccm konz. HNO_3 durch Erhitzen auf dem Sandbade gel.; die Lsg. wird eingedampft, aber nicht zur Trockne, weil sich erstens die Wolframsäure nachher nicht mehr eisenfrei waschen läßt, und zweitens auch Verluste an WO_3 eintreten. Die auf ca. 10—15 ccm eingeeingte Lsg. wird 4—5-fach mit W. verd., nach dem Erkalten abfiltriert u. im Rückstand (WO_3 + SiO_2) das W gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt. — Zur gravimetrischen Best. wird der Rückstand mit h. verd. HCl eisenfrei gewaschen und auf dem Filter mit h. Lsg. von Ammoniumcarbonat behandelt, wobei die Wolframsäure leicht in Lsg. geht, und die SiO_2 zurückbleibt. Die ammoniakal. Lsg. der Wolframsäure wird dann eingedampft und zuletzt vor dem Gebläse erhitzt. Die Wolframsäure wird so vollständig frei von Fe und SiO_2 erhalten; die Arbeitsdauer erstreckt sich bei dieser Methode, von deren Genauigkeit sich Vf. durch die in zusammengestellten Gemengen ausgeführten Analysen überzeugt hat, nur auf ca. 6—7 Stdn. — Bei der titrimetrischen Best. wird der aus WO_3 + SiO_2 bestehende Nd. zuerst mit verd. h. HCl , dann mit h. W., dem 5% NaNO_2 zugesetzt sind, um das Kolloidalwerden der Wolframsäure zu verhindern, ausgewaschen, in einer abgemessenen Menge $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (ca. 30 ccm) gel. und mit h. W. nachgespült. Die Wolframsäure wird unter B. von Na_2WO_4 leicht gel., während die SiO_2 zum größten Teil auf dem Filter zurückbleibt. Ein Überschuß der Lauge wird mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 zurücktitriert; bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator tritt der Farbenumschlag genau ein, sobald das Verhältnis 2NaOH zu WO_3 erreicht ist, bei Anwendung von Methylorange erst bei dem Verhältnis 2NaOH zu 4WO_3 . Das titrimetrische Verf. hat den Vorteil, daß das Eindampfen der Lsg. vermieden wird, wodurch die Analyse schon in 4 Stdn. ausgeführt werden kann.

Aus einer Zusammenstellung der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate geht hervor, daß nach denen des Vfs. höhere Resultate erzielt werden, als nach der von LUNGE u. a. Es konnte aber nachgewiesen werden, daß dies nicht auf eine Verunreinigung der gewogenen Wolframsäure durch SiO_2 oder Fe bei den beschriebenen Methoden zurückzuführen ist, sondern daß die kleineren Werte auf Fehler in der Arbeitsweise der anderen Methoden beruhen. In dem einen Fall, wo der Stahl in Königswasser gel., zur Trockene gebracht, bis zum Verschwinden des Säuregeruches geröstet, mit HCl aufgenommen und das W in dem Rückstand bestimmt wurde, ist wohl die Ursache der zu kleinen Werte im Rösten zu suchen, wodurch sich wahrscheinlich Eisenwolframat bildet, das beim Aufnehmen mit HCl teilweise in Metawolframat, das l. in SS. ist, übergeht; tatsächlich konnte Vf. in

der Lsg. W nachweisen. — Auch bei der Methode von LUNGE, nach der der Stahl in verd. HNO_3 gel. und die Wolframsäure durch Hinzufügen von H_2SO_4 u. nachherigem Erhitzen gefällt wird, konnte Vf. in der schwefelsauren Eisenslg. wägbare Mengen von Wolframsäure nachweisen. (Osterr. Chem.-Ztg. [2] 12. 114—15. 1/5. Lab. von ZEISEL.) BUSCH.

Eva Hibbert, *Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Titan und von Titan und Eisen nebeneinander*. Die von KNECHT beobachtete, empfindliche *Rk. zwischen Titanosalz und Methylenblau* (Chem.-Ztg. 31. 639; C. 1907. II. 485) kann zu einer *quantitativen Best. des Titans* benutzt werden. Hierzu reduziert man die Lsg. eines Titanosalzes mit Zn u. HCl und titriert die vor Luftsauerstoff geschützte Lsg. mit einer Methylenblaulsg. von bekanntem Gehalt (Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists 21. 9; C. 1905. I. 777). Gleichzeitig vorhandenes Eisen wird durch Zn und HCl zu Ferrosalz reduziert, das aber Methylenblau nicht reduziert; zur Best. des Eisens titriert man dasselbe als Ferrisalz mit Titanochlorid. Das Verf. eignet sich besonders zur *Best. des Titans in Mineralien und Stahl* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1549; C. 1903. II. 145). (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 189 bis 190. 27/2. [8/1.*] Manchester. Municipal School of Technol. Chem. Departm.) FRANZ.

Eva Hibbert, *Über die volumetrische Bestimmung von Kupfer und Chrom und von Kupfer, Chrom und Eisen nebeneinander*. Kupfer und Chrom kommen oft in der Asche gebeizter Stoffe zusammen vor. Zu ihrer Best. durch Titration mit Titanochlorid müssen sie als Cuprisalz u. Chromat vorliegen, wobei beide zunächst zusammen bestimmt werden. Hierauf reduziert man in einer zweiten Portion die Chromsäure durch SO_2 und titriert das Cuprisalz nach RHEAD (Journ. Chem. Soc. London 89. 1491; C. 1906. II. 1662), oder man fällt Cu durch H_2S , oxydiert die Cr-Lsg. mit H_2O_2 wieder zu Chromsäure u. titriert diese nach JATAR (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 673; C. 1908. II. 727), indem man überschüssig zugesetztes Titanochlorid mit Eisenalaun in Ggw. von Kaliumrhodanid zurücktitriert. Da aber Chromisalz in Ggw. von Cu durch H_2O_2 nicht zu CrO_3 oxydiert werden kann, muß man, falls Chromsäure nicht von vornherein gegeben ist, in einer Portion Cu mit Titanochlorid titrieren u. in einer zweiten nach Fällung von Cu durch H_2S Cr zu CrO_3 oxydieren u. als solche titrieren. — *Eisen u. Chrom* (als Chromsäure) lassen sich zusammen mit Titanochlorid titrieren, worauf man nach Oxydation mit Kaliumchlorat u. HCl das Fe als Ferrisalz wieder mit TiCl_3 titrieren kann; das reduzierte Fe kann auch mit KMnO_4 bestimmt werden. — *Kupfer, Chrom* (als Chromsäure) und *Eisen* werden wieder zusammen mit TiCl_3 bestimmt, wobei man das Rhodankalium erst nach der Reduktion der CrO_3 hinzufügt; aus einer zweiten Portion fällt man Cu als CuS , oxydiert das Filtrat mit Chlorat u. HCl und kann nun das Fe mit TiCl_3 bestimmen; eine dritte Portion wird mit SO_2 reduziert u. mit HClO_4 und HCl oxydiert, worauf nun Cu und Fe zusammen bestimmt werden. — Geht man von Cupri-, Chromi- und Ferrisalz aus, so bestimmt man zunächst Fe u. Cu zusammen, nach Fällung des Cu als CuS das Fe allein und in einer weiteren Portion, aus der ebenfalls Cu gefällt ist, nach der Oxydation mit H_2O_2 Fe und Cr zusammen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 190—92. 27/2. [8/1.*] Manchester. Municipal School of Technol. Chem. Departm.) FRANZ.

C. Dusserre, V. Kelhofer und J. Jeanprêtre, *Über die von der Schweizer Gesellschaft der Chemiker angenommenen Methoden zur Analyse der Kupferschwefelprodukte, die zur Bekämpfung der Krankheiten des Weinstockes dienen*. Ausführlicher Bericht über diese Methoden. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 58—62. 15/2. Lausanne. Waedenswyl. Auvernier.) BLOCH.

L. Arnould und A. Goris, *Einwirkung des Sulfovanillinreagens von Ronceray auf einige chemische Verbindungen und einige Pflanzen*. Das Pilzgewebe, insbesondere dasjenige von *Russula*- und *Lactarius*-arten, wird, wie Vf. kürzlich gefunden haben, durch das Reagens von RONCERAY — 2 ccm H_2SO_4 , 2 ccm W., 0,25 g Vanillin — rot gefärbt. Um über die Natur des die Rotfärbung hervorruhenden Bestandteiles der Pilze Aufschluß zu erhalten, haben Vf. das genannte Reagens auf eine große Reihe von chemischen Verb. der verschiedensten Art und auf eine Anzahl Pflanzen einwirken lassen und dabei folgendes beobachtet. Die chemischen Verb. lassen sich in 4 Gruppen einteilen: 1. Verb., welche eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung erzeugen, durch H_2SO_4 allein aber nicht gefärbt werden. — 2. Verb., welche eine andere Färbung als Rot liefern, durch H_2SO_4 allein aber nicht gefärbt werden. — 3. Verb., welche sowohl durch das Reagens, als auch durch H_2SO_4 allein gefärbt werden. — 4. Verb., welche weder durch das Reagens, noch durch H_2SO_4 allein gefärbt werden.

Zur ersten Gruppe gehören: m-Xylenol, Resorcin, Orcin, Phloroglucin, Kolatin, Catechin, Pyrogallol, Asaron, Phlorhidzin, Coniferin, Ononin, Nuclein, Legumin, Blotalbumin, Indol, Skatol, Aceton. Intensiv rot färben sich von diesen Verb. nur die Polyphenole und einige Eiweißkörper. — Der zweiten Gruppe gehören folgende Verb. an. 1. Verb., welche gelb gefärbt werden: Bryonin, Colocythin, Elaterin, Digitalein, Anilin, Amylanilin, p-Toluidin, α - u. β -Naphthylamin, Phenylhydrazin, Harnstoff, Asparaginsäure, Asparagin, Metol, Amidol, Antipyrin, Terpin. — 2. Verb., welche grün gefärbt werden: Digitoxin. — 3. Verb., welche rotviolett gefärbt werden: Absinthin, Terpinol, Terpinol, Holztee, Dulcamarin, β -Orcin. — Zur dritten Gruppe gehören: Glycyrrhizinammonium, Chinon, Naphthochinon, Condurangin, Scillitoxin, Convallamarin, Tanghinin, Colchicin, Glaucin, Piperin, Methysticin. — Die vierte Gruppe umfaßt eine große Zahl von Verb., unter diesen KW-stoffe, Alkohole, Salicylaldehyd, Zuckerarten, Inulin, Stärke, SS. u. Oxy Säuren, Phenole und Polyphenole, u. a. Brenzcatechin, Hydrochinon, Guajacol, Kreosot, Phenolsäuren, N-Verb., Alkaloide, Glucoside, Eiweißstoffe, wie Gluten, Casein, Eieralbumin.

Von den untersuchten Pflanzen gaben eine intensive rote Färbung: Buche, Esche, wilder Wein, alle Farne, verschiedene Coniferen, wie *Abies*, *Araucaria*, *Juniperus*, *Thuja*, *Taxus*, die tanninhaltigen Rosaceen. Andere Färbungen zeigten wieder Mistel, *Aristolochia Siphon*, Spargel, Liguster, Bignonie, Clematis. Dagegen wurde eine große Anzahl von Pflanzen u. Pflanzenprodd., wie Artischocke, *Ruscus aculeatus*, Belladonna, Tolubalsam, Resina Jalapae, Guajacharz, Podophyllin, Nelkenöl etc., nicht gefärbt. — Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 191—97. April.) DÜSTERBEHN.

E. H. Gane und M. H. Webster, *Die Prüfung von Jodoform*. Die U. S. P. sieht keine Methode der Best. von Jod in Jodoform vor. Eine Methode der Verseifung durch Erhitzen mit alkoh. KOH $\frac{1}{2}$ Stde. lang auf dem Wasserbad u. Best. des Jods durch Titration mit $AgNO_3$ ergab nur 90% Jodoform statt 100%. Unter diesen Bedingungen ist die Verseifung aber nicht vollständig. Zur vollständigen Verseifung ist eine Lsg. von KOH in absolutem Alkohol und wenigstens 2-stdg. Kochen erforderlich. — Zur Best. eignen sich folgende Methoden: Prozeß I. Man löst 0,5 g Jodoform in 10 ccm eines Gemisches von 1 Tl. Ä. und 3 Tln. A., fügt 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. und 1 ccm rauchender HNO_3 (Handelssäure D. 1,42) zu, erwärmt auf dem Wasserbad, bis der Geruch nach HNO_3 verschwunden ist, fügt 100 ccm destilliertes W., 1 ccm gesättigter Eisenalaunlg. zu und titriert den Überschuß des $AgNO_3$ mit $\frac{1}{10}$ -n. KSCN-Lsg. 1 ccm von verbrauchtem $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ entspricht 0,0130 g Jodoform. — Prozeß II. Man bringt in eine mit Rückfluß-

kühler versehene Flasche 0,5 g Jodoform, 30 ccm absol. A. und 5 g KOH, kocht 2 Stdn. lang gelinde, kühlt danach, gibt 50 ccm W. zu, macht mit HNO_3 schwach sauer, fügt 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg., dann 1 ccm gesättigte Eisenaunlsg. zu und bestimmt den Überschuß an AgNO_3 mit $\frac{1}{10}$ -n. KSCN-Lsg. wie oben. Gaze, Charpie, Verbandwatte etc. werden mit Ä. im Soxhletapp. ausgezogen und die äth. Lsg. auf die gewöhnliche Weise weiter behandelt. — Zur raschen volumetrischen Best. scheint die Methode mit HNO_3 geeigneter, das AgNO_3 muß vor der S. zugegeben werden, um die Überführung von Jod in Jodat zu verhindern. — Zur leichten gravimetrischen Best. erhitzt man Jodoform mit 20%ig. wss. AgNO_3 -Lsg. in einer dicht geschlossenen Flasche 1 Stde. lang im Wasserbad, sammelt AgJ u. wägt nach dem Erwärmen. Für rasche Bestst. ist diese Methode zu langwierig. (Drug Topics; Pharmaceutical Journ. [4] 28. 555. 24/4.) BLOCH.

G. Denigès, *Neue Reaktionen der mehrwertigen Alkohole. Besondere Untersuchung des Glycerins.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 421—25. 5/5. — C. 1909. I. 1269.) DÜSTERBEHN.

Ernst Mayerhofer, *Einiges zur Esbachschen quantitativen Eiweißbestimmung und über eine neue Kreatininverbindung.* Das fällende Prinzip im ESBACHSchen Reagens ist die Pikrinsäure. — Kocht man das JAFFÉsche Kaliumsalz der Kreatininpikrinsäure mit starken konz. Mineralsäuren, so erhält man ein Kreatinindipikrat $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$; dieser Körper entsteht auch beim Kochen jedes bis jetzt unters. Harnes mit Pikrinsäure u. starken Mineralsäuren. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus angesäuertem W., Pyridin, Acetessigester, Amyl-, Äthyl- und Methylalkohol schm. das Prod. bei 161—166°. Es verbrennt lebhaft auf dem Platinbleche, jedoch nicht so explosionsartig, wie die JAFFÉsche Kaliverb., und verleiht in der Kupferperle der Bunsenflamme eine Grünfärbung, eine Rk., die sonst bei Ggw. von Halogenen einzutreten pflegt. Die Verb. ist gelb, in fast allen Lösungsmitteln ll., in Ä. wl., bildet mkr. rhombische Tafeln und reduziert nicht FEHLINGSche Lsg.; sie ist durch Kalilauge titrierbar. (Wien. klin. Wchschr. 22. 90—92. Wien. Kinderabtlg. K. K. Kaiser Franz Joseph-Spital.) PROSKAUER.

Is. Zeehandelaar Ibz., *Eine neue einfache quantitative Zuckerbestimmung mit dem „Glucosimeter“.* Das Verf. ist ein colorimetrisches. Der Harn wird mit Bleiacetat gefällt, filtriert und mit Kalilauge gekocht. Die Fällung mit Bleiacetat beseitigt alle jene Stoffe, welche der colorimetrischen Best. hinderlich sind, dazu gehören außer Eiweiß auch gewisse medikamentöse Substst. und Gallenfarbstoffe. Auf 4 Tle. Harn, der vom Eiweißgehalt befreit ist, wird 1 Tl. 20%ig. neutrales Bleiacetat zugefügt; 10 ccm des Filtrats werden mit 5 ccm 10%ig. Kalilauge so lange gekocht, bis die Farbe nicht mehr nachdunkelt. Der Harn wird dann filtriert, oder man läßt die darin befindlichen schwebenden Bestandteile sich absetzen. Die klare Fl. wird in einem „Glucosimeter“ mit einer Farbenskala verglichen, die aus gleich behandeltem Harn mit bekanntem Glucosezusatz besteht. An dem Colorimeter wird der %-Gehalt des Harns an Zucker direkt abgelesen. (Berl. klin. Wchschr. 46. 109—11. Amsterdam. Lab. d. med. Klin. von Prof. P. K. PEL.) PROSKAUER.

C. A. Browne, *Die Verwendung von Temperaturkorrekturen bei der Polarisation von Rohzucker und anderen Produkten mittels Quarzkeilsaccharimeter* ist unzuverlässig, weil die Drehung der in diesen Prodd. neben Saccharose enthaltenen Verunreinigungen, insbesondere der *Lävulose*, durch die Temp. in ganz anderer Weise, nämlich gerade entgegengesetzt, beeinflusst wird als die Polarisation der Saccharose. Die für reine Saccharose gültigen Korrekturen dürfen demnach keinesfalls für

unreine Zuckerlsgg. verwendet werden; aber auch jede andere Korrektionsformel ist unbefriedigend, da man nie genau weiß, welche Verunreinigungen vorliegen. — Die *Eichung der Saccharimeter* für höhere als die normale Temp. von 20° ist gleichfalls zu verwerfen, da diese Instrumente dann wohl für reine Zuckerlsgg. übereinstimmende Resultate mit dem normalen App. liefern, nicht aber für Rohzucker, für Melassen und ähnliches. Es sollten daher unbedingt alle Zuckerbest. unter Normalbedingungen ausgeführt werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 404 bis 431. Mai. New-York. Sugar Trade Laboratory.) MEISENHEIMER.

W. Oechsner de Coninck, *Über die Sseliwanowsche Reaktion*. (Vgl. PIERAETS, S. 1270.) Die Färbungen, welche beim Erhitzen von mit Resorcin versetztem Harn beim Erwärmen mit HCl beobachtet wurden, sind nicht für Diabetes charakteristisch. Diese Färbungen können beim Diabetikerharn ebensowohl der Glucose, als der Lävulose zugeschrieben werden. Die Proben von SELIWANOW und von BORCHARDT sind nicht absolut und bilden für die eigentliche Lävulosurie kein Kriterium. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 569. 20/5. 1909. [Oktober-Dezember 1908.] Inst. f. allgem. Chem. Montpellier.) BLOCH.

Erich Hofstädter, *Über die Untersuchung des Buttergebäcks*. Zum Nachweis von Margarine in Buttergebäck, bzw. in dem daraus hergestellten Fette, ist die SOLTSIENSche Rk. nicht verwendbar, da alle Zutaten (Zimt, Eier) eine deutlich weinrote Färbung der Zinnchlorürsalzsäurelsg. hervorrufen u. da selbst bei einem lediglich aus Butter, Mehl und Zucker hergestellten Gebäck eine rötliche Färbung dieser Lsg. auftritt. Dagegen wird die BAUDOUINsche Rk. durch die verschiedenen Zutaten nicht beeinflusst und ist somit allein der Beurteilung des Buttergebäcks auf Verwendung von Margarine zugrunde zu legen. Die Refraktion, die REICHERT-MEISSLsche und die POLENSKESche Zahl sind für den gedachten Zweck nicht verwertbar. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 17. 436—41. 15/4. [3/2.] Tübingen. Hygien. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

Fr. Zillikens, *Vergleichende Untersuchungen über die Trockensubstanzbestimmung in der Milch*. Vf. hat mit folgenden Methoden vergleichende Unters. angestellt: 1. Berechnung nach FLEISCHMANN; 2. Verf. nach HINARD (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 558; C. 1907. II. 431); 3. Verf. nach REVIS (The Analyst 32. 284; C. 1907. II. 1193); 4. 10 ccm Milch werden mit 5—6 Tropfen 15%ig. Essigsäure versetzt und anfangs auf dem Wasserbade später im Wassertrockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet. — Die erhaltenen Resultate ergaben, daß die Methode nach REVIS die beste und empfehlenswerteste ist. (Pharmaz. Ztg. 54. 336. 28/4. Hyg.-chem. Unters.-Station des bayer. I. Armeekorps.) HEIDUSCHKA.

André Kling und Paul Roy, *Nachweis der Wässerung bei verdorbener Milch*. Der Nachweis der Wässerung durch Best. des fettfreien Trockengewichtes ist nicht mehr möglich, wenn die Milch bereits verdorben ist. In diesem Falle leistet die Best. des Gesamt-N, berechnet als Eiweißsubstanz, gute Dienste, vorausgesetzt, daß die Milch in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt worden ist. Im Verlaufe der Fäulnis wird die Eiweißsubstanz der Milch allmählich in N-Verbb. umgewandelt, welche in der Milch sämtl. gel. oder suspendiert bleiben. Stehen genau vergleichbare Kontrollproben der fraglichen Milch zur Verfügung, so wird sich die Berechnung der Wässerung mit aller Schärfe ausführen lassen, anderenfalls muß man zur Methode der Mittelwerte seine Zuflucht nehmen und das gefundene Gewicht an Eiweißsubstanz mit dem Mittelwert 33 vergleichen. Die N-Best. muß bei der verdorbenen Milch mit der Gesamtmilchprobe ausgeführt werden. Man stellt das

Gewicht der Milchprobe fest, säuert sie mit Essigsäure an, dampft sie auf dem Wasserbade an der Saugpumpe ein und bestimmt im Rückstand den N nach KJELDAHL. Bei der Berechnung legt man als D. der Milch 1,033 zugrunde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1050—52. [19/4.*]) DÜSTERBEEN.

Otto Leers, *Die Ausschaltung organischer Farbstoffbeimengungen beim spektroskopischen Blutnachweis*. Um organ. Farbstoffbeimengungen beim spektroskopischen Blutnachweis auszuschalten, empfiehlt sich die Maceration des blutverdächtigen Objektes mittels Kalilauge-Alkohol (zu gleichen Teilen) und die Einengung des gel. Blutfarbstoffes unter Zusatz von Pyridin. Nach Zusatz des Reduktionsmittels, z. B. Schwefelammonium, zeigt die klare Pyridinschicht Hämochromogenspektrum. Nur für Indigo enthaltende Gewebe eignet sich besser die von TAKAYAMA angegebene Darst. des sauren Hämatorporphyrinspektrums. (Dtsch. med. Wochenschr. 35. 209—10. 4/2. Berlin. Univ.-Unterrichtsanst. f. Staatsarzneikunde.) PROSKAUER.

R. Ehrmann, *Zur Methode des qualitativen und quantitativen Nachweises kleinster Adrenalinmengen in Blut- und Körperflüssigkeiten*. Entgegen den Behauptungen anderer Forscher (MELTZER und AUER, Zentralblatt f. Physiol. 1904. 317; Amer. Journ. of Physiology 11. 370; C. 1904. II. 1424; LEWANDOWSKY, VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 99. 360) legt Verf. dar, daß es sich bei den Beobachtungen der Genannten nur um die Tatsache handelt, daß eine Adrenalinlg. von 1:1000 oder 1:10000 nach Injektion oder Aufräufelung auch beim Frosche eine Mydriasis, und zwar eine andauernde hervorruft, nachdem bis dahin nur für das Säugetier von LEWANDOWSKY die Mydriasis entdeckt war. Die 1000 fach höhere Empfindlichkeit der Pupille des enucleierten Bulbus ist weder von LEWANDOWSKY, noch von MELTZER und AUER beschrieben, sondern zuerst vom Vf. beobachtet worden. (Dtsch. med. Wochenschr. 35. 674—76. 15/4. Berlin. Med.-Poliklin. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Marcus, *Verbessertes Verfahren zur Bestimmung der antitryptischen Kraft des Blutes*. Vf. empfiehlt für die BRIEGER-TREBINGSche Probe (vgl. Berl. klin. Wschschr. 45. 1051; C. 1908. II. 1623) eine Lsg. von Trypsin (0,1 g) in je 5 ccm Glycerin u. W. zu verwenden; das Gemisch wird $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Brütöfen bei 25° belassen und filtriert. Mittels dieses „Testkörpers“ läßt sich die Probe auch bei 37° im Brutschrank auf den LÖFFLERSchen Serumagarplatten anstellen; die Rk. erfordert ca. 5 Stunden. Das zu untersuchende Blutserum kann direkt mit der Testfl. vermischt und auf Löfflerplatten ausgebreitet werden. Als „Test“ versteht Vf. das Verhältnis der tryptischen Kraft des Testkörpers zur antitryptischen des Blutes zahlenmäßig ausgedrückt. Der Test gilt als n., wenn bei der betreffenden Blut-unters. dieses Verhältnis übereinstimmt mit dem durch wiederholte Versuchsreihen bei gesunden Menschen ermittelten. Der Titer obigen Testkörpers ist 1:1, d. h. er bildet auf der Löfflerplatte Verdauungsdellen und verdaut andere eiweißhaltige Stoffe bei 37°, wenn zu ihm nicht mehr als gleiche Teile Blut eines Gesunden hinzugefügt werden.

Ein Teil der im Blute enthaltenen Antitrypsinmenge ist an die fibrinbildenden Blutbestandteile geknüpft oder heftet sich bei der Koagulation aus der Blutfl. an das entstandene Fibrin. Der Zusatz von Salzen (Na_2SO_4) verringert nicht die Trypsinwrkg., sondern vermehrt diese. Zur Blutgerinnung ist die fermentative Betätigung von im Blute enthaltenem Antitrypsin mit erforderlich. Dagegen scheint die Verhinderung der Gerinnung des Blutes durch Na_2SO_4 mit antitryptisch-fermentativen Vorgängen nicht zusammenzuhängen. (Berl. klin. Wschschr. 46. 156—59. Pyrmont. Hydrotherap. Anst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

R. Goldschmidt, *Über den Nachweis von Trypsin und eine einfache Methode zu dessen quantitativer Bestimmung*. Das Stuhlfiltrat wird mittels der Caseinprobe von GROSS auf seine tryptische Kraft in der Weise geprüft, daß zunehmende Verdünnungen des Filtrats in einer Reihe von Reagiergläsern, die mit 10 ccm einer 1‰ig. alkal. Caseinlsg. gefüllt sind, 24 Stunden bei 37° gehalten werden. Die hierauf bei 1‰ig. Essigsäurezusatz klar bleibenden Röhrchen zeigen an, bis zu welchem Grade der Verdünnung des Trypsins eine völlige Verdauung des Caseins stattgefunden hat. Das Verf. gestattet, die tryptische Wrkg. in „Trypsineinheiten“ auszudrücken. Als Einheit gilt die einem g einer Subst. eigene tryptische Kraft, welche imstande ist, eine 1‰ige Caseinlsg. in 24 Stunden bei 37° so zu verändern, daß nach Zusatz verd. Essigsäure eine Trübung eben nicht mehr auftritt. (Dtsch. med. Wochenschr. 35. 522—24. 25/3. Berlin. Privatklin. von Prof. BOAS.)

PROSKAUER.

A. Kickton und W. Koenig, *Zum Nachweis von Teerfarbstoffen in gefärbten Würsten*. Durch die am 1/8. 1908 in Kraft getretene Abänderung (Bekanntmachung vom 4/7. 1908) der Bekanntmachung des Bundesrates vom 18/2. 1902 zum Fleischbeschauengesetze ist nur noch eine Gelbfärbung der Hüllen derjenigen Wurstarten zugelassen, bei denen die Gelbfärbung herkömmlich u. als künstlich ohne weiteres erkennbar ist. Der Nachweis von Teerfarbstoffen in Fleischwaren geschieht nach der amtlichen Anweisung (Bekanntmachung vom 22/2. 1908) durch Behandeln von 50 g der Fleischmasse (Wurstmasse) mit einer Lsg. von 5 g Na-Salicylat in 100 ccm eines Gemisches gleicher Teile W. u. Glycerin u. Ausfärben der Lsg. Vff. haben nun erheblich stärker rot oder gelbrot gefärbte Wollfäden als nach dem amtlichen Verf. erhalten, wenn der Salicylat-Glycerinauszug auf das etwa 10—20 fache seines Volumens mit W. verd., der Wollfaden darin 1 Stde. auf dem sd. Wasserbade erhitzt u. nach dem Erkalten der Fl. dieser entnommen u. mit W., A. u. Ä. gewaschen wurde. Noch besser gelang die Färbung der Wollfäden, wenn 20—50 g der Wurstmasse oder 5—10 g der Wursthüllen mit A. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem sd. Wasserbade erhitzt wurden. Die alkoh. Lsg. wurde dann nach Zusatz von 5—10 ccm 5‰ig. Weinsäurelsg. oder 10‰ig. KHSO₄-Lsg. mit einem entfetteten Wollfaden bis zur Verjagung des A. auf dem sd. Wasserbade u. dann unter Ersatz des verdampfenden W. im Wasserbade weiter, im ganzen $\frac{1}{4}$ —1 Stde., erhitzt. Noch bei Verwendung von nur 0,5 g gefärbter Wursthüllen wurde eine starke Färbung des Wollfadens erreicht. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 17. 433—35. 15/4. [3/2.] Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.)

RÜHLE.

F. Pailheret, *Über die Kryoskopie der Fette, insbesondere der Butter und Margarine*. Die Best. wurden mit einem großen Präzisionskryoskop unter Verwendung von reinem, thiophenfreiem Bzl. als Lösungsmittel ausgeführt. Es wurde gefunden, daß der Erniedrigungskoeffizient der reinen Butter und der Margarine bei einer Konzentration von 18—22% konstant, d. h. proportional dem Gewicht des gelösten Fettes, bezogen auf 100 g Bzl., ist. Bei reiner Butter ist dieser Koeffizient gleich 0,0885, bei Margarine gleich 0,0764. Gesalzene und geschmolzene Butter zeigt die gleiche Erniedrigung wie Stübrahmbutter. Auf diese Weise lassen sich leicht Zusätze von 5—6% Margarine in der Butter nachweisen. Gewisse, zugleich mit Margarine und Cocosfett verfälschte Butterproben bleiben freilich bei dieser Art der Prüfung unerkant, doch besitzt die Methode, wenn sie durch die Best. der kryoskopischen Punkte der Verseifungsprodd. und durch die Kenntnis der Refraktion u. der flüchtigen SS. vervollständigt wird, einen großen diagnostischen Wert beim Nachweis der Verfälschungen der Fette. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 425 bis 428. 5/5.)

DÜSTERBEHN.

A. Heiduschka und H. W. Gloth, Über die Gewinnung von Phytosterinen und Cholesterinen aus Fetten. Vf. geben folgende Modifikation der BÖMERSchen Methode (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 1. 21; C. 98. I. 466) an: In dem Zylinder *A* (Fig. 70) wird die wie gewöhnlich hergestellte Seifenlsg. von 100 g Fett nach dem Verdünnen mit ca. 600 cem W. eingefüllt. Der Radius des Zylinders ist für diese Menge 2,8 cm, die Höhe bis zum oberen Abflußrohr *B* 60 cm zu wählen. Dann gießt man durch den Trichter *C* Äther. Derselbe passiert das Rohr *D* und tritt, wenn die Äthersäule hoch genug ist, durch die vier Öffnungen *E* in die Seifenlsg, sättigt diese zuerst u. scheidet sich dann wieder oben ab. Hierzu genügen ca. 400 cem Äther. Ist auf diese Weise der Zylinder *A* beschickt, so beginnt man, den Kolben *F*, in dem sich ca. 500 cem Äther befinden, zu erwärmen; die Ätherdämpfe steigen durch das Rohr *G* empor, kondensieren sich im Kühler *H* und setzen die Extraktion der Seifenlsg. fort. Hat sich nun der Zylinder *A* bis zum Abflußrohr *B* gefüllt, so läuft dort die äth. Phytosterin-, bezw. Cholesterinlsg. in den Kolben *F* ab, und der Äther beginnt den Kreislauf von neuem, während das Phytosterin, bezw. Cholesterin in *F* sich ansammelt. Die Extraktion ist nach ca. 4 Stdn. beendet. (Pharm. Zentr. Halle 50. 333—34. 29/4. [5/4.] München. Lab. f. angew. Chemie der Univ.)

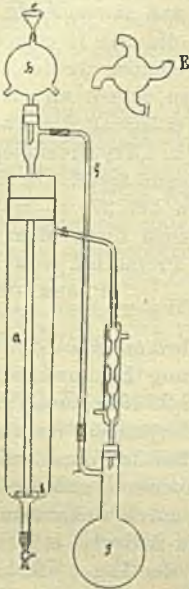


Fig. 70.

HEIDUSCHKA.

Mats Weibull, Eine Beobachtung bei der Gottliebschen Methode der Fettbestimmung. Der zu dem Verf. verwendete A. muß mindestens 90 Raum-% reinen A. enthalten, wenn bei der üblichen Art der Ausführung sämtliches Fett in die äth. Lsg. übergehen u. ein fettfreies alkoh. Serum erhalten werden soll. Zur *Bestimmung des Fettes in Käse* nach GOTTLIEB werden 1,03 g der feinzerriebenen Käsemasse in eine GOTTLIEBSche Röhre gebracht, 5 cem NH₃ u. etwa 15 cem, wenigstens 90%ig. A. hinzugefügt u. im Wasserbade auf 75° erwärmt bis Lsg. eingetreten ist. Danu wird wie üblich nach GOTTLIEB verfahren. Beim Abheben läßt man 1,5 cem der äth. Fettslg. zurück. Das Gewicht des erhaltenen Fettes, mit 100 multipliziert, gibt den %-Gehalt des Käses an Fett. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 17. 442—45. 15/4. [6/2.] Akarp [Schweden.] ALNARPS Chem. Lab.) RÜHLE.

M., Berechnung der spezifischen Wärme der Öle. E. GRAEFE (Petroleum 2. 521) hat eine Formel zur Berechnung der spezifischen Wärme von Mineralölen aufgestellt, die nach ihm auch auf fette Öle (Seifensieder-Ztg. 36. 102) anwendbar ist. Man dividirt nämlich die prozentische Zus. des Öles an C, H u. O durch die entsprechenden At.-Geww. und multipliziert diese Quotienten mit den Atomwärmern, wobei man für C 1,8, H 2,3 u. O 4,0 setzt. Die Summe der Prodd. gibt die 100fache spezifische Wärme. Beispielsweise berechnet sich die spezifische Wärme von *Mohnöl* zu 0,406; denn nach CLOEZ besteht es aus: a) 77,5% C, b) 11,4% H und c) 11,1% O. Aus dem Atomverhältnis \times Atomwärme ergibt sich für a) $77,5 : 12 = 6,46 \times 1,8 = 11,63$, für b) $11,4 : 1 = 11,4 \times 2,3 = 26,22$ und für c) $11,1 : 16 = 0,69 \times 4,0 = 2,76$, in Summe 40,61. (Seifensieder-Ztg. 36. 508. 28/4.) ROTH-Cöthen.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Die Indigoanalyse. Es werden diejenigen Verf. der Indigoanalyse eingehend besprochen, die nach der Art ihrer Ausführung

und Zuverlässigkeit einen Wert für die Praxis haben. — Die vergleichende Ausfärbung auf Wolle nach Überführung in Sulfo Säure ist sehr gut und zuverlässig bei raffinierten u. reinen Indigosorten, bietet aber bei unreinen Rohsorten Schwierigkeiten, besonders bei gewissen javanischen Arten, die viel Indigorot enthalten. Das Gleiche gilt für die colorimetrische Prüfung, bei der die Intensitäten von Lsgg. in geeigneten App. verglichen werden. — Titrimetrische Reduktionsmethode: Der in H_2SO_4 gel. Indigo wird durch Zusatz eines Hydrosulfits von bekanntem Wirkungswert entfärbt. Die Methode gibt die genauesten Zahlen für den Gehalt an Indigoblau, weil das Hydrosulfit von den Verunreinigungen nicht beeinflusst wird; sie beansprucht die kürzeste Zeit (5–6 Stdn.) u. die kleinste Menge Substanz (0,1–0,2 g) zur Ausführung und ist infolge des leicht erkennbaren Farbenumschlages am wenigsten subjektiven Fehlern ausgesetzt. Zum Vergleich dient ein „Normalindigo“, der „Gebrauchstyp“, zu dessen Gehaltsbest. wieder chemisch reiner Indigo, der „Urtyp“, erforderlich ist. Letzterer wird durch Reinigung von Indigo mittels h. Phenol (DRP. 158500; C. 1905. I. 786) dargestellt. — Titrimetrische Oxydationsmethode. Der in H_2SO_4 gel. Indigo wird mit einer oxydierenden Fl. ($KMnO_4$) von bekanntem Wirkungswert bis zur Entfärbung versetzt. Bei sorgfältigem Arbeiten nach bestimmter Vorschrift liegt die Gefahr einer über das Indigotin hinausgehenden Oxydation (von Verunreinigungen) nicht allzu nahe. Die Methode ist leicht und rasch ausführbar, erfordert aber bei unreinen Sorten, besonders bei großem Rotgehalt, zur Erkennung des Endpunktes Erfahrung u. ein geübtes Auge.

Gewichtsanalysen durch Reduktion (Küpenmethoden). Der Indigo wird zu Indigweiß reduziert, das in Alkali gel. wird. Aus der filtrierten Lsg. wird durch Einblasen von Luft allein der Indigo abgeschieden, dessen Menge durch Wägung bestimmt wird. Man küpt mit Hydrosulfit und Kalk. Die Methode hat den Übelstand, daß zugleich mit dem Blau das im Rohindigo enthaltene Rot zum Teil mitbestimmt wird, und bedarf meist der Kontrolle durch die Titration. — Extraktionsmethoden (zur Best. des Indigos auf der Faser). Das Muster wird mit einer Fl., die nur das Indigotin löst, z. B. sd. Naphthalin, Phenol, Acetin, Anilin, Eg., behandelt, u. das aus der Extraktionsflüssigkeit abgeschiedene Indigotin gewogen. Das beste und geeignetste Lösungsmittel für Indigo ist Eg. für sich allein oder kombiniert mit Schwefelsäure. — Detaillierte Angaben über Titrationsflüssigkeiten, Apparaturen, Arbeitsweise im Original. (Ztschr. f. Farbenindustrie 8. 121–27. 15/4. 137–41. 1/5. Ludwigshafen a. Rh.) HÖHN.

A. B. Lyons, *Bemerkung zur Trennung des Brucins von Strychnin*. Um bei der Zers. des Brucins mit HNO_3 , die nach der U. S. P. bei der Unters. von Nux vomica etc. vorgeschrieben ist, mit einer HNO_3 von der D. 1,42 auskommen zu können, ist ein Zusatz von wenig Natriumnitrit zweckmäßig, während sonst eine stärkere S. angewandt werden muß. — Vf. empfiehlt, zu dem angegebenen Zweck 1,5 ccm HNO_3 (D. 1,42) mit 10–20 mg Zucker schwach zu erwärmen, 1,5 ccm W. zuzufügen und nach dem Abkühlen diese Lsg. zu der Lsg. der Alkaloide zu geben, die dabei sofort tiefrot wird. Weiter verfährt man nach den Angaben der U. S. P., braucht aber als Lösungsmittel für das freie Strychnin an Stelle von reinem Chlf. besser eine Mischung von 4 Tln. Chlf. + 3 Tln. Ä. (American Druggist and Pharmaceutical Record, 8/3.; Pharmaceutical Journ. [4] 28. 610. 8/5.) BUSCH.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen (Physostigmin oder Eserin)*. Zur Unters. der Rkk. des Physostigmins, $C_{15}H_{21}N_3O_3$, wurde das schwefelsaure Salz verwandt, weißes, manchmal gelbliches Pulver, l. in W. und A., zieht stark W. an, zers. sich schon beim Erhitzen wenig über seinen F. Bei der Einw.

eines Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf das Salz oder seine nicht zu verd. Lsg. scheiden sich bald feine, glitzernde, durchsichtige Kryställchen ab, vielleicht infolge B. eines sauren Salzes, die lange unverändert bleiben; bei längerem Stehen an der Luft wird die Reaktionslg. schwach gelblich, beim Erwärmen braun-gelb. — Bei der Einw. eines Tropfens von 25%ig. Salpetersäure scheiden sich auch Krystalle ab, die große Beständigkeit zeigen; beim Erwärmen wird die gelbliche Reaktionsmasse braun bis schwarz. — Die salzsaure Lsg. des Salzes färbt die Umrisse von Kaliumdichromatkrystallen beständig dunkelschwarzgrün; die schwefelsaure Lsg. des Alkaloidsalzes gibt mit einem Krystall des Salzes u. etwas W. eine gelbe Fällung, die langsam dunkelgrün wird; wendet man das Kaliumdichromat in Pulverform an, so erhält man öfters eine ziegelrote M., die am Rande gelb gefärbt ist; desgleichen stellt sich vor der grünen Reduktionsfärbung oft eine violette ein. — Mit Ammoniumheptamolybdat gibt das Salz auch nach 12-stdg. Stehen nur eine ganz schwache, bläuliche Verfärbung an den Rändern und eine gelbliche Farbentönung innerhalb der Reaktionsmasse, die aber bei gelindem Erwärmen intensiv und beständig dunkelblau wird. — Mit jodsaurem N₂ tritt keine bemerkenswerte Veränderung ein; doch tritt auf Zusatz einer S. zu der Reaktionsmasse Reduktion ein; 25%ig. HNO₃ ruft eine violettschwärzlichgelbe Ausscheidung, die beim Eintrocknen gelblichgrün wird, hervor, HCl eine rötlichviolettbraune, die beim Eintrocknen diese Farbe behält. — Bringt man zu einer kleinen Menge von metavanadinsäurem Ammoniak, das mit etwas HCl behandelt wurde, eine Spur des festen Salzes oder ein Tröpfchen der Sulfatlsg., so entsteht eine beständige, intensive Braunfärbung, nach dem Eintrocknen ein braunschwarzer Trockenrückstand, der auch rötlichbraune u. in dünneren Schichten violette Farbentöne zeigt. — Bei der Einw. von Titansäure in konz. H₂SO₄ entsteht erst beim Erwärmen eine gelbbraune bis rötlichbraune Färbung, die beim Erkalten verschwindet, aber bei erneuter Wärmezuführung wiederkehrt. — Mit Natriumwolframat bildet sich nach Zusatz von W. eine weiße Trübung, die bald verschwindet; der weiße Trockenrückstand gibt mit HCl neben einer weißen eine schwach aber beständig gelbgefärbte M. NHO₃ bringt dieselbe Farbenercheinung etwas lebhafter hervor. — Das Verhalten des schwefelsauren Physostigmins gegen die beiden Eisencyanwasserstoffsäuren und gegen Arsensäure bietet wenig Charakteristisches.

Der Charakter des Alkaloids als einer schwachen Reduktionsbase geht auch aus seinem Verhalten zu Salzen der Schwermetalle hervor. — Schwefelsaures Kupfer zeigt keine Einw. Kupferchlorür gibt bei bloßem Wasserzusatz keine auffallende Veränderung der Reaktionssubstanz; ein Tropfen HCl aber bewirkt eine starke, haltbare Grünfärbung, die beim Eintrocknen tief dunkelgrün wird. — Ähnlich verhalten sich Oxyd- u. Oxydsalze des Hg; HgCl₂ wirkt überhaupt nicht ein; mit HgNO₃ tritt erst nach schwachem Erwärmen und Wiedererkalten eine intensiv gelblichgrüne Färbung mit einem Stich ins Bräunliche auf, die farbenbeständig ist und durch weißes Filtrierpapier absorbiert werden kann. — Das basisch salpetersaure Wismut zeigte keine Einw. — Salpetersaures Kobalt erzeugte die ledergelbe bis braune Dauerfärbung, die es vielfach in der Kälte mit Salzen natürlicher Basen gibt, hier erst beim Erwärmen.

Die Voraussetzung des Vf., daß Reduktionsalkaloide ähnlich anorgan. Reduktionsmitteln solche Farbstoffe organischer Art, welche Leukobasen bilden, in letztere überzuführen imstande seien, bestätigte sich, indem durch Einw. einer schwefelsauren Physostigminlg. Indigo, der mit W. verrieben wurde, nach einigen Stunden grünlich wurde; weit stärker tritt die Reduktion ein, wenn man konz. H₂SO₄ anwendet und mäßig erwärmt; die grüne Reduktionslg. ist dauernd haltbar. — Mit Methylblau erhält man, wenn man in derselben Weise verfährt, eine Violett-färbung, bei

gelingend erwärmen unter Zusatz von konz. H_2SO_4 eine rein grüne Reduktionslg., die längere Zeit unverändert ihren Farbenton behält. Das Physostigmin charakterisiert sich namentlich in diesen Farbstoffrkk. als verhältnismäßig schwaches Reduktionsalkaloid. — Bei der Einw. von reinem Bariumperoxyd auf einen Tropfen konz. Physostigminsulfatlg. und Zusatz von einem Tropfen 25%ig. HCl zu dem Trockenrest zeigte nach dem völligen Eintrocknen die gesamte Randgegend eine tief dunkelgrüne Zone; diese Reaktionsfärbung ist an der Atmosphäre völlig unveränderlich. (Pharm. Zentralhalle 50. 375—84. 13/5.)

BUSCH.

F. Willy Hinrichsen und Erich Kedesdy, *Untersuchungen über Eisengallustinten. X. Mitteilung. Über die Anwendung der Bestimmungsweisen für Gerb- und Gallussäure auf Auszüge verschiedener Gerbmateriale.* Es galt zu entscheiden, ob man aus dem Ergebnis der Analyse Rückschlüsse auf die Herkunft der benutzten Gerb- und Gallussäure ziehen könne; nach den „Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung“ soll die bei der Tintenfabrikation benutzte Gerb- u. Gallussäure lediglich Galläpfeln entstammen. Zur Best. dieser SS. wurde die Titration der wss. Lsg. des Essigesterrückstandes mit Kupfersulfat neben dem jodometrischen Verf. (vgl. Vf. Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 43 u. 244; C. 1907. I. 1465 u. 1908. I. 990) und der kolorimetrischen Best. mit Ammoniummolybdat (KEDES DY, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 268; C. 1908. I. 991) verwendet. Zur Ausführung der Verss. wurden zunächst wss. Gerbatoffauszüge hergestellt, diese mit Essigester im ROTHEschen Schüttelapp. ausgeschüttelt und die wss. Lsg. der Essigesterrückstände in üblicher Weise (l. c.) weiter untersucht. Da die bisher angestellten Unterss. mit reiner Gerb- und Gallussäure ausgeführt worden waren, so wurde zunächst an Galläpfelauszügen festgestellt, daß der in Essigester l. Anteil tatsächlich im wesentlichen aus Gerb- und Gallussäure besteht; außerdem scheinen im Galläpfelauszuge noch andere Verbb. enthalten zu sein, die sich mit Eisensalzen unter Dunkelfärbung umsetzen. Weiterhin wurden geprüft Myrobalanen- u. Dividivianauszüge. Aus den Verss. geht hervor, daß ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den drei Materialien nicht besteht; zwar geht von den beiden zuletzt genannten Stoffen nur ein Teil der in W. l. Bestandteile in den Essigester über, unterscheidet sich aber nicht grundsätzlich von reiner Gerb- und Gallussäure; bei der Nachprüfung mittels eines der eingangs genannten Verff. werden stets etwa $\frac{2}{3}$ des in Essigester l. Anteils als Gerb- und Gallussäure anzusprechen sein. Da ferner nach SCHLÜTTIG u. NEUMANN hinsichtlich der Tiefe der Färbung und der Haltbarkeit der Schrift Tinten, die mit Auszügen anderer Gerbstoffe hergestellt wurden, keinesfalls reinen Gerbsäuretinten nachstehen, so empfiehlt es sich, die eingangs erwähnte Vorschrift der Verwendung von Galläpfelauszügen künftig fallen zu lassen, da ihre Einhaltung analytisch nicht nachzuweisen ist. Bei Verwendung von Auszügen von Fichte, Eiche u. Mimose würde nur ein sehr kleiner Teil des angewendeten Materials in den Tinten als Gerb- u. Gallussäure erscheinen. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 48 bis 56. Abt. 5. [Allgem. Chemie.])

RÜHLE.

Samuel Stewart, *Der Nachweis und die Bestimmung von Dammarharz in Kauriharz.* Das Verf. beruht darauf, daß Dammarharz in äth. oder Chlf.-Lsg. auf Zusatz von absol. A. einen starken weißen Nd. gibt, während entsprechende Lsgg. von Kauriharz klar bleiben. Es werden 2,5 g der fraglichen feingemahlten Probe in einem getrockneten und gewogenen Filter im Soxhletapp. mit absol. A. ausgezogen. Nach einigen Stdn. enthält das Filter, wenn reines Kauriharz vorliegt, nur pflanzliche organische Substanzen (Faserstoffe u. dgl.) u. Mineralstoffe. Durch Trocknen und Wägen des Filters kann die Menge des Harzes aus der Differenz

bestimmt werden. Liegt Dammaraharz oder ein solches enthaltendes Gemisch vor, so findet sich im Filter nach der Alkoholextraktion noch eine weiße Substanz. Um sie von den anderen Rückständen zu trennen, wird das Filter nach dem Verdunsten des A. im Soxhletapp. mit Chlf. ausgezogen. Die Chlf.-Lsg. wird verdunstet, der Rückstand mit absol. A. befeuchtet u. bei 100° getrocknet. Gewichtskonstanz wird bald erreicht. Vier nach diesem Verf. untersuchte Proben Dammaraharz enthielten 36,40 — 49,28 — 48,05 — 38,56%, der in absol. A. unl., in Chlf. l. weißen Substanz.

Zur Berechnung des Gehaltes eines Gemisches beider Harze an Dammaraharz ist es nötig, den Gehalt des Gemisches, sowie des beigemischten Dammaraharzes an weißer Substanz zu kennen. Liegt das Harzgemisch in Form größerer Stücken vor, so wird eine genügende Menge des Dammaraharzes herausgelesen, indem man einzelne Stücke mit einem Tropfen Chlf. auf einer Glasplatte verreibt, hierauf einen Tropfen A. hinzufügt und beobachtet, ob die Dammarark., die B. der weißen Substanz, eintritt. Die so gewonnenen Stücke reinen Dammaraharzes werden für sich, wie angegeben, analysiert und ein Teil der ursprünglichen Probe gleichfalls. Aus den gefundenen beiden Werten für den Gehalt an weißer Substanz läßt sich der Gehalt des Harzgemisches an Dammaraharz berechnen. Liegt das Harzgemisch in Form von Körnern oder Gries vor, so ist eine solche Auslese nicht möglich und es ist der Berechnung des Gehaltes des Harzgemisches an Dammaraharz ein Gehalt des letzteren an weißer Substanz von 50% zugrunde zu legen. Kleine Mengen (unter 1%) Dammaraharz in Kauriharz können bestimmt werden, indem man 0,5 g der feingemahlten Probe in Chlf. löst, filtriert, die Lsg. in einem Reagensglase mit absol. A. versetzt und die Menge des entstehenden Nc. mit derjenigen aus bekannten Gemischen beider Harze vergleicht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 348 bis 351. 15/4. [2/3.*].) RÜHLE.

Richard Kissling, *Neue Konstanten in der Analyse der Mineralschmieröle*. Behufs Prüfung der Widerstandsfähigkeit der Mineralschmieröle gegen die beim Schmiervorgange eine Rolle spielenden chemischen Agenzien verfährt Vf. im Anschluß an seine früheren Mitteilungen (Chem.-Ztg. 32. 938; C. 1908. II. 1386) folgendermaßen: 50 g des Mineralschmieröles werden in einer mit Steigrohr versehenen Flasche mit 50 ccm einer 50 Gew.-% A. und 4% NaOH enthaltenden Lsg. auf 80° erwärmt, dann nach Verschuß durch einen Stopfen wird das Gemenge 5 Min. lang kräftig durchgeschüttelt und nach der Trennung im Scheidetrichter in der Wärme u. nach Stehenlassen über Nacht ein möglichst großer Anteil der nunmehr die teerigen Bestandteile des Mineralschmieröles enthaltenden klaren Lsg. abfiltriert. Man säuert sie im Scheidetrichter mit HCl an und bestimmt die mit Bzl. ausgeschüttelten teerartigen Stoffe in bekannter Weise. Bei Ggw. von koks- oder asphaltartigen Stoffen neben den teerigen läßt man das von den ersteren nahezu befreite Mineralöl unter sachgemäßem Auswaschen der Versuchsgefäße (Schüttelflasche, Scheidegefäß, Filter etc.) in PAe. mit möglichst engen Siedegrenzen fließen, bringt auf 500 ccm, läßt über Nacht stehen und trennt dann durch Filtration die koksartigen Bestandteile von der Fl. Das vom Mineralöl völlig befreite gewogene Filter wird mit h. W. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. gewaschen. Schließlich ermittelt man in bekannter Weise das Gewicht der koks-, bezw. asphaltartigen Stoffe. Bei der Best. der Verteerungs- und Verkokungszahl verfährt man in analoger Weise.

Vf. hat nach seinen Methoden schwere russische Maschinenöle, Maschinenöl aus pennsylvanischem Erdöl, Turbinenöle vor und nach der Verwendung zur Turbinenschmierung, sowie Illinois-Schmieröle — letztere sind übrigens nicht so minderwertig, wie es nach den früheren Analysen schien — untersucht, d. h. ihre Ver-

teerungs- und Verkokungszahlen bestimmt und gefunden, daß die Methode verwertbare Zahlen liefert und auch die Veränderung, die das Öl durch den Schmiervorgang erleidet, deutlich zum Ausdruck bringt. (Chem.-Ztg. **33**. 521—22. 15/5.)

ROTH-Cöthen.

H. Runne, *Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung des Cyanwasserstoffs in Bittermandelwasser*. Vf. hat die Methoden zur Wertbest. des Bittermandelwassers nachgeprüft. Das Ergebnis seiner Unterss. faßt er dahin zusammen, daß für die Praxis allein die Methode von DENIGÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences **117**. 1078; C. **94**. 354) als einwandfrei in Frage kommt. (Apoth.-Ztg. **24**. 288—90. 21/4. 297—99. 24/4. 306—7. 28/4. 314—15. 1/5. 325—27. 5/5. 333—34. 8/5. 344—45. 12/5. 356—58. 15/5. Braunschweig. Pharmazeut. Inst. der Technischen Hochschule von H. BECKURTS.)

HEIDUSCHKA.

A. Monferrino, *Unterscheidungsreaktionen des Neuralteins, des Pyramidons und des Antipyrins*. Neuraltein. Gibt man wenige Tropfen einer durch Zusatz von FeCl_3 violett gefärbten Lsg. von Neuraltein = Natriumsalz des Sulfomethylphenetidins (Boll. Chim. Farm. **47**. 606) zu konz. H_2SO_4 , so entsteht eine grüne Fl., die sich durch überschüssige Lsg. blau färbt. Die alkoh. Lsg. färbt sich durch FeCl_3 erst rötlich, dann kastanienbraun und endlich grasgrün, durch Zufügen von H_2SO_4 wird die Fl. heller; die 1%ig. wss. Lsg. färbt sich mit konz. H_2SO_4 unter Zusatz von HNO_3 rötlichgelb. SnCl_2 erzeugt in der wss. Lsg. einen weißen Nd. 1 Tropfen KNO_3 -Lsg. (1 : 20) und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 oder Eg. erzeugen in einer Neuralteinalösung eine rötlichgelbe Färbung, Empfindlichkeit dieser Rk. ist 1 : 100000. — Pyramidon. Einige Tropfen der mit FeCl_3 violett gefärbten Pyramidonlsg. bringen in konz. H_2SO_4 eine schwachgelbe Färbung hervor. Die Empfindlichkeit der Rk. mit KNO_3 und H_2SO_4 oder Eg. ist bei Anwendung von H_2SO_4 1 : 1000, von Eg. 1 : 10000. — Antipyrin. Eine mit FeCl_3 rot gefärbte Lsg. gibt mit H_2SO_4 eine chromgelbe Färbung. Die Rk. mit KNO_3 und H_2SO_4 oder Eg. tritt nur bei der Anwendung von H_2SO_4 1 : 10000 noch ein. — Zur Erkennung von Beimischungen ähnlicher Stoffe zu Neuraltein führt Vf. folgendes an: 1. 1 Teil löst sich in 10 Teilen W. 2. Die mit FeCl_3 erhaltene violette Lsg. muß durch H_2SO_4 blau und grün werden, darf aber die im Reagensglas zu Boden sinkende H_2SO_4 nicht gelb färben und keinen flockigen Nd. geben (Natriumsalicylat). 3. Die wss. Lsg. muß auf Zugabe von H_2SO_4 einen Nd. von glänzenden Schuppen geben, welcher sich nach Hinzufügen von Nitritlsg. unter Rotfärbung der Fl. löst. 4. Die wss. Lsg. darf weder sofort, noch nach mehreren Stunden mit Eg. einen Nd. geben. (Giorn. Farm. Chim. **58**. 145—51. April. [März.] Turin.)

HEIDUSCHKA.

A. Labat, *Reaktion des Hordenins und Urotropins*. Erhitzt man je 1 ccm einer wss. 1%ig. Hordeninsulfat- und Urotropinlsg. mit 2 ccm H_2SO_4 zum Sieden, so entsteht eine schöne, smaragdgrüne Färbung. Bei Anwendung von 1 ccm 1%ig. Urotropinlsg. läßt sich noch 0,1 mg Hordenin nachweisen. Umgekehrt fällt die Rk. mit einer 1/1000ig. Urotropinlsg. noch positiv aus, wenn man 1 ccm 1%ig. Hordeninsulfatlsg. anwendet. Im letzteren Falle muß mindestens 2 Min. gekocht und, wenn es sich um sehr geringe Mengen von Urotropin handelt, die H_2SO_4 -Menge auf 1,5 ccm herabgesetzt werden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 433—35. 1/5.)

DÜSTERBEHN.

W. L. Scoville, *Verfälschter Traganthgummi*. Traganth wird häufig mit indischem Gummi (*Sterculia urens* und *Cochlospermum gossypium*) verfälscht. Mit Hilfe der Boraxrk., die charakteristisch für Gelose ist, läßt sich der indische Gummi in Traganth nachweisen. Die Rk. wird folgendermaßen ausgeführt: 2 g Gummi werden mit 100 ccm k. W. gut durchgeschüttelt (Pulver wird vorher mit 3 ccm A.

angefeuchtet), in dieser Mischung 2 g Boraxpulver gel. und über Nacht stehen gelassen. Traganth nimmt nur eine etwas dunklere Farbe an, indischer Gummi dagegen verliert seine Durchsichtigkeit, wird schleimig, und 2—3 Tropfen einer solchen Mischung, zwischen Daumen und Zeigefinger gebracht, lassen sich in Fäden ausziehen. Die Länge dieser Fäden ist proportional der dem Traganth zugesetzten Gummimenge. Bei einem geringen Gehalt an Gummi soll die Probe 36 Stdn. nach dem Hinzufügen des Boraxes ausgeführt werden. (Pharmaceutical Journ. [4] 28. 493. 10/4.)

HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

H. Grossmann, *Über den derzeitigen Stand der deutschen chemisch-ökonomischen Literatur*. Der Vf. beklagt die verhältnismäßig geringe Beschäftigung der National-ökonomien mit den Fragen der *chemischen Technik* u. das zurzeit immer noch nicht allzu große Interesse weiter Kreise der Chemiker an den Problemen des wirtschaftlichen Lebens, was zum Teil darauf zurückzuführen ist, daß es keine Geschichte der modernen chemischen Technik gibt. Der Vf. gibt einzelne Quellen für eine solche an. (Chem. Ind. 32. 148—52. 15/3.)

BLOCH.

F. A. Bühler, *Chemische Betriebsapparate*. Bericht über Neuerungen. (Chem. Ind. 32. 170—74. 1/4. 200—4. 15/4. Groß-Lichterfelde.)

BLOCH.

Herbert Porter, *Die Bewegung der Gase in Schwefelsäurekammern*. Mit der Schwefelsäurekammer des Vfs. (Journ. Soc. Chem. Ind. 22. 476; C. 1903. II. 157), bei welcher sich die Zuleitung am Boden und die zentrale Ableitung am Ende der Kammer befindet, ist eine stetige und gesteigerte Ausbeute an S. erzielt worden. Die geeignete Stelle für die Einleitung des Dampfes ist unter der Zuleitung und über der Ableitung und nicht an den Seiten der Kammer, wo die kondensierten sauren Gase herabfließen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 338—39. 15/4. [13/1.] Liverpool.)

BLOCH.

H. Friedrich, *Über die Konzentration von Schwefelsäure in gußeisernen Gefäßen*. Der Vf. beschreibt eine in ihren Grundlagen von ADOLF TEDESKO herührende Konzentrationsanlage, die bei einem Raume von etwa 15—20 qm bei einem Anlagekapital von nur 4—5000 Mark eine Tagesproduktion von 5000 kg 66er Säure zu liefern instande wäre. Sie beruht darauf, in gußeisernen Kesseln eine verhältnismäßig kleine Menge 60er oder 50er Säure (Glover- oder Kammer-säure) auf die Oberfläche einer großen Menge kochender 66er Säure auflaufen zu lassen, während vom Boden des Kochgefäßes die fertige 66er Säure mittels Heber abgezogen wird. Um ein kontinuierliches Arbeiten zu erzielen, kann man den Heber durch einen Überlauf ersetzen, muß jedoch den Schlamm in einem besonderen Schlammfänger unschädlich machen. Der Vf. hat mit diesem App. 94er Säure und solche von 94 $\frac{1}{2}$ % gemacht. (Chem.-Ztg. 33. 478—79. 4/5. Fährbrücke b. Zwickau.)

BLOCH.

R. Vondráček, *Ausgewählte Kapitel aus der Eisenmaillertechnik*. Der Vf. gibt die Zus. von Emails, bzw. Glasuren an für Gußeisen, Grundglasuren für schmiedbares Eisen und Glasuren und Emails für schmiedbares Eisen. (Sprechsaal 42. 201—2. 8/4. 220—21. 15/4.)

BLOCH.

Martin Böttcher, *Über die Verflüssigung des Tones durch Alkali*. Das Gießen des Tones beruht darauf, daß man eine gewisse Menge Ton mit verhältnismäßig

wenig W., das etwas Alkali enthält, in einen vollkommen homogenen, dünnfl. Brei überführen kann. Ohne Alkalizusatz wäre zur Überführung in diesen Zustand eine viel größere Menge W. nötig. So betrug bei dem vom Vf. verwendeten reinen, sehr feuerfesten und hochplastischen Ton (Glühverlust 12,5%, SiO₂ 50,4%, 8,4% als Sand und 42% chemisch gebunden, Al₂O₃ + Fe₂O₃ = 34,2%, CaO 1,5%, MgO 0,15% u. Rest Alkali) die Wasserersparnis 50—55%. Beim Gießverf. benutzt man durch Alkali verflüssigte Breie, die so wenig W. enthalten, daß sie nach dem Eingießen in eine Gipsform in kurzer Zeit fest werden und eine Entfernung der Form gestatten, ohne daß das gegossene Stück deformiert wird. Dem Tone zugesetzte Magerungsmittel, wie gemahlene Schamotte, beeinflussen die Verflüssigungserscheinungen nicht nachteilig. Die aus solchen wasserarmen Massen erzeugten Gegenstände trocknen schneller, schwinden wegen des geringen Wassergehaltes weniger, verziehen sich weniger und springen weniger. — Auf Veranlassung von LOTTERMOSER versuchte der Vf. mittels geeigneter Meßmethoden die Intensität der Verflüssigung u. ihre Abhängigkeit von Konzentration u. Natur des angewandten Alkalis zu bestimmen. Er untersuchte die Viscositätserniedrigung der verflüssigten Massen bei Anwendung von NaOH, LiOH, KOH, CsOH, NH₄OH, sowie von Na₂CO₃, Li₂CO₃ u. K₂CO₃, untersuchte das Verhalten von Tonsuspensionen bei Ggw. dieser Alkalien, die Übersteifungs- u. Rückverflüssigungserscheinungen, die Zus. des wss. Tonanzuges und kam zu folgenden Resultaten:

Die Hydroxyde NaOH, LiOH, KOH, CsOH u. die Carbonate Na₂CO₃, Li₂CO₃ und K₂CO₃ üben ihre verflüssigende und suspendierende Wrkg. nur innerhalb ganz bestimmter Konzentrationen aus; überschreitet man diese, so werden die erst begünstigten Erscheinungen nachteilig beeinflußt. Nur NH₃ gibt in allen Konzentrationen gute Verflüssigung und beständige Suspensionen. Ein Unterschied gradueller Art besteht zwischen Alkalihydroxyd und Alkalicarbonat insofern, als die gleiche Menge Ton zur Erreichung der besten Verflüssigung 5—6-mal soviel Carbonat als Hydroxyd braucht. In beiden Fällen wirken die Na- und Li-Verbb. nahezu gleich stark, die K-Verbb. wesentlich schwächer. Ähnlich bewirkt auch bei wss. *Aufschlammungen von Kohle* NH₃ in allen Konzentrationen Stabilisierung, Alkalihydroxyd und Carbonat nach Überschreitung einer bestimmten Optimalmenge Ausfällung der Suspensionen, wobei die Optimalmenge wieder bei Hydroxyd geringer ist als bei Carbonat. Auch KCN und Wasserglas geben eine gute, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, NaHCO₃, KHCO₃ und Ammoniumcarbonat dagegen keine Verflüssigung.

Der Verflüssigungsvorgang dürfte nicht in einer rein chemischen Rk. zwischen Ton und Alkali seine Ursache haben, sondern wie bereits von FOERSTER (Chem. Ind. 28. 733; C. 1906. I. 411) angenommen, in einer elektrostatischen Auseinanderstoßung der negativ geladenen Tonteilchen durch OH', und zwar braucht jeder Ton zu seiner besten Verflüssigung eine ganz bestimmte Menge davon, die nicht wesentlich überschritten werden darf, da sonst eine Ansteifung des Tonbreies erfolgt. Zu im wesentlichen ähnlichen Resultaten ist kurz vorher SIMONIS (Sprechsaal 38. Nr. 15. 21 und 40; 40. Nr. 28) gelangt. (Sprechsaal 42. 117—19. 4/3. 133—35. 11/3. 153—55. 18/3. 168—70. 25/3. 186—87. 1/4. 199—201. 8/4. 217—19. 15/4. 233 bis 235. 22/4. 252—53. 29/4. Plauen. Techn. Hochschule. Dresden.) BLOCH.

E. Gans, *Über die technische Bedeutung der Permutite (der künstlichen zeolithartigen Verbindungen)*. (Vgl. Mitt. K. Prüfungs-Anst. f. Wasserversorgung. u. Abwasserbeseit. 8. 103; C. 1907. I. 1644; Chem.-Ztg. 31. 355; C. 1907. I. 1645 u. früher.) Die Permutite müssen, um für technische Zwecke brauchbar zu sein, von körniger oder blättriger, leicht durchlässiger Beschaffenheit sein, was durch Zusammenschmelzen der Bestandteile in bestimmten Verhältnissen erreicht wird. Der Gehalt an Tonerde ist bestimmend für den Gehalt an Basen. Die Zus. eines idealen

Zeoliths, $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$, wurde annähernd erreicht. — Prinzipien und Durchführung folgender Prozesse werden kurz erläutert: Entfernung unerwünschter Basen aus Lsgg. durch einfachen Abtausch, wobei die nebenher entstehenden Salze in W. l. sind; Entfernung unerwünschter Salze aus Lsgg., wobei S. und Base entfernt werden, und die nebenher entstehenden Salze in W. unl. sind; Herst. von Kontaktflächen durch einfachen u. doppelten Austausch zur Ausfällung von Basen aus Lsgg.; Entfernung von freier Alkalität aus Lsgg. — Verss. zur Anwendung der Permutite in der *Zuckerindustrie* ergaben, daß neben einer Aufhellung der Zuckersäfte und der Entfernung des größten Teiles des K eine erhöhte Krystallisationskraft der behandelten Zuckersäfte u. Melassen erzielt wurde. — *Enthärtung* und *Entmanganung* von Wasser, vgl. l. c. Zur Entmanganung wurden in Glogau 450 kg Calciumzeolithe durch Waschen mit MnCl_2 -Lsg. in Manganzeolithe u. darauf mit Calciumpermanganatlsg. wieder in Calciumzeolithe übergeführt. Die entstehenden höheren Manganoxyde haften mechanisch fest im u. am Zeolithkern, bilden eine große Oberfläche und vermögen infolge der Kontaktwrkg. mit welcher eine Oxydation verbunden ist, eine quantitative Fällung von selbst in größter Verdünnung befindlichen Mn-Salzen zu bewirken. Das Filter ist erschöpft, wenn durch das ausgefällte Manganoxydul die höheren Oxyde reduziert sind, und wird durch eine Lsg. von $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ regeneriert, wobei zugleich seine entmanganende Kraft wächst. Mit dem Mn werden zugleich die letzten Spuren *Eisen* aus dem Wasser entfernt. (Chem. Ind. 32. 197—200. 15/4. [26/3.] Berlin. Lab. f. Bodenkunde d. Geolog. Landesanstalt.)

HÖHN.

J. D. Biedel, A.-G., *Über die künstlichen Zeolithe*. Ausführungen über Herst., Zus., Eigenschaften und die im vorstehenden Referat skizzierten Verwendunggebiete der künstlichen Zeolithe. (Geschäftsbericht 1909. 10—20.)

HÖHN.

E. Heyn und O. Bauer, *Durch zu hohe Schmiedehitze verdorbenes Nickelflußeisen*. Zwei Nickelflußeisenstücke, der chemischen Zus. in %: C 0,09, Ni 5,49, Si 0,22, Mn 0,59, Cu 0,12, S 0,03, P 0,01, waren beim Schmieden rissig geworden. Die Unters. ergab, daß die Rißbildung nicht auf Gefügefehler zurückzuführen war, daß es aber wohl möglich ist, derartiges Material durch unsachgemäßes Schmieden zum Reißen zu bringen, wenn eine bestimmte obere Grenze der Schmiedehitze, die abhängig ist von der Größe der Schmiedestücke und der Zeitdauer der vorausgegangenen Glühung, überschritten wird. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 1—7; Stahl u. Eisen 29. 632—35. 28/4. K. Materialprüfungsamt. Abt. f. Metallographie.)

RÜHLE.

G. Nevil Huntly, *Schwefel als Ursache der Korrosion im Stahl*. Eine Unters. der Beschädigungen in einem Kessel zeigte, daß der Schwefel im Metall als zu berücksichtigender Faktor anzusehen ist. Im Kessel hatten sich zahlreiche Blasen bis zu 30 mm Durchmesser gebildet, von welchen sich der Hauptteil in der Nähe der Oberfläche des W. befand. Jede Blase enthielt eine Fl., in welcher ein schwarzes Pulver suspendiert war, und als Zentrum eine Narbe. Die Fl. war sauer gegen Lackmus und bestand praktisch aus einer Lsg. von *Ferrosulfat* (2,315 g im l) mit einem geringen Überschuß von Schwefelsäure, die entweder frei oder als Ferrisulfat vorhanden war. Das Kesselspeisewasser, in welches die Blasen eintauchten, war schwach basisch und enthielt 0,635 lb. NaOH auf 1000 Gallonen. Das Gesamtsulfat, ausgedrückt als H_2SO_4 , war 1,92 g per l, das Gesamtsulfat im Kesselwasser 0,0608 g per l. Die Analyse des Nd. ergab 0,39% Mn_3O_4 , 3,74% CaSO_4 , 7,56% Fe_2C , 0,65% SiO_2 , 1,70% FeSO_4 , 18,00% Fe_2O_3 , 64,56% Fe_2O_3 , 3,40% H_2O . Die B. dieser Prodd. ist so anzunehmen, daß sich aus dem Sulfid des Stahls, dem MnS,

durch Oxydation mittels des im W. gelösten O freie H_2SO_4 oder Ferrisulfat gebildet hat, welche auf das gesamte Metall lösend wirken. Durch das Alkali des Kesselspeisewassers wird dann eine Fällung herbeigeführt. Die Oxyde setzen sich an der Stelle ab, an welcher sie gebildet werden, und bilden eine zusammenhängende, semipermeabel wirkende Haut, welche O zuläßt, aber nicht Alkali, so daß die Anomalität einer sauren Korrosion in einem alkal. Kesselspeisewasser eintreten kann. — Das V. von Streifen von Sulfid erklärt die Korrosion von Stahlplatten nach bestimmten Linien. Metallographische Betrachtungen zeigen, daß viele Risse den Mangansulfidlinien folgen. — Diese Tatsachen bilden ein weiteres Argument dafür, MnS soweit als möglich vom Stahl herauszuschaffen. Bei Anwendung von Alkaliarsenit statt $NaOH$ in diesen Kesseln trat die erwähnte Störung nicht auf, es hatten sich in 2 Jahren keine Blasen gebildet, möglicherweise infolge der Oxydation des Arsenits durch den gelösten O. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 339—40. 15/4. [1/3.] London.)

BLOCH.

H. Claassen, *Über die Mengen der Nichtzuckerstoffe, welche durch die Scheidung und Saturation aus dem Rohsaft ausgefällt werden und über Schlammuntersuchungen.* Die Menge der aus dem Rohsaft gefällten u. in den Schlamm übergehenden Nichtzuckerbestandteile kann nur aus dem Gewicht u. der Zus. des Preßschlammes bestimmt werden. Die Berechnung aus den Reinheiten des Rohsaftes u. des Dünnsaftes gibt unrichtige Zahlen. Die Gesamtmenge der aus dem Rohsaft ausgeschiedenen *Nichtzuckerstoffe* schwankt bei Anwendung normaler Kalkmengen zwischen 0,8 und 1,1%, auf Rüben berechnet. Der Betrag des gefällten organischen Nichtzuckers steigt mit der angewandten Kalkmenge, von etwa 0,6% bei 1,2% Kalk bis 0,8% bei 2,5% Kalk. Je mehr Kalk vorhanden ist, desto mehr Nichtzucker wird an Kalk gebunden, bei 2,5% Kalk 0,5—0,6%, bei 1,2% Kalk nur 0,34% der Rüben; es bilden sich also um so mehr unl. Kalkverbb. aus organischen Nichtzuckerstoffen, je besser die Scheidung und Saturation ausgeführt wird. Bei Anwendung des Verf. der Rückführung aller Diffusionswässer in die Batterie wird die gesamte Trockensubstanz der Rüben in den Prodd. und Abfällen zurückerhalten, auch wenn die Polarisation der Rüben in diesen Stoffen nicht wieder gefunden wird. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 385—402. Mai.)

MEISENHEIMER.

Th. Gruber und H. Rüdiger, *Die Spiritus- und Spirituspräparateindustrie.* Bericht über den Stand dieser Industrie im Jahre 1907. (Chem. Ind. 32. 230—38. 1/5. 259—66. 15/5. 298—306. 1/6. Braunschweig u. Frankfurt a. O.)

BLOCH.

Berthold Wuth, *Zur Geschichte der Türkischrotöl.* Vf. konstatiert gegenüber anderen Angaben, daß *Türkischrotöl* zuerst von seinem Vater hergestellt und seit 1876 von letzterem mit Gebrauchsanweisung in den Handel gebracht worden ist. (Ztschr. f. Farbenindustrie 8. 141—42. 1/5.)

HÖHN.

W. Herzberg, *Die Natur der nichtabsorbierenden Zone (Randzone) bei Tintenklecksen in Löschpapieren.* Vf. glaubt nicht, daß die von BEADLE und STEVENS (Papierfabrikant 1908. Nr 49 u. 50; Chem. News 96. 285; C. 1908. I. 422) für die Entstehung der Randzone nachgewiesene Ursache (Kalksalze) allein hierfür in Frage kommt, ist vielmehr der Ansicht, daß andere, bisher noch unbekannte Ursachen nicht ausgeschlossen sind. Hierfür sprechen einige Versuche, bei denen verschiedene Löschpapiersorten, aus Lumpen ohne mineralische Füllstoffe hergestellt, nach BEADLE u. STEVENS mit 2 Eisengallustinten behandelt wurden, die wesentlich verschieden nur in ihrem Gehalte an Teerfarbstoffen waren. Es zeigte sich, daß bei demselben Papier, also gleichem Gehalte an Kalksalzen und sonstigen

basischen Verb., bei Behandlung mit den beiden Tinten die Randzonen teils übereinstimmten, teils geringe, teils aber auch sehr große Unterschiede zeigten. Ferner ergab sich, daß auch bei reinsten, mit S. gewaschenen Filtrierpapieren das Aufsaugvermögen des Papiers auch ohne Mitwirkung von Kalk durch die Tinte zum Teil aufgehoben wird. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 46—48. Abt. 3. [papier- u. textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

O. Boudouard, *Untersuchungen über die Kohle.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 365—81. 20/4. — C. 1909. I. 110. 1051. 1121.) DÜSTERBEHN.

Ch. Girard und F. Laroche, *Chlorat- und Perchloratsprengstoffe.* Zunächst werden Darst. und Eigenschaften von Kaliumchlorat, Natriumchlorat, Kaliumperchlorat und *Ammoniumperchlorat* kurz abgehandelt. Das letztere Salz ist bei längerem Erhitzen auf 125° in geschlossenem Gefäß oder im Luftstrom beständig; bei 145—150° verliert es konstant an Gewicht, wobei der Rückstand immer noch die Zus. NH_4ClO_4 hat. Bei 135° ist Gewichtsverminderung erst nach 5—6 Tagen festzustellen. Lebhafter ist die Zers. bei 180°. — Die Vff. gehen dann auf die Chloratsprengstoffe ein, speziell auf die *Cheddite*; über die Unters. der letzteren in bezug auf Sicherheit, Beständigkeit etc. wird ausführlich berichtet. Von einer großen Zahl der seit 1785 hergestellten Chromatsprengstoffe, sowie von Perchloratsprengstoffen werden Zus. und Eigenschaften mitgeteilt. (Moniteur scient. [4] 23. I. 217—52. April. Städt. Lab.) HÖHN.

Bibliographie.

- Bauer, M.**, Edelsteinkunde. Allgemein verständliche Darstellung der Eigenschaften, des Vorkommens u. der Verwendung der Edelsteine, nebst Anleitung zum Bestimmen derselben. 2., neubearbeitete Auflage. (Etwa 16 Lieferungen.) Leipzig 1909. gr. 8 mit 21 zum Teil kolorierten Tafeln u. Figuren. — Liefg. 1. Jede Liefg. Mark 2.
- Post, J.**, Chemisch-technische Analyse. Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung chemischer Betriebe, für Handel und Unterricht. 3., vermehrte Auflage. Band II. Heft 4. Braunschweig 1909. 8. SS. XIV u. 1049 bis 1515 mit Figuren. Mark 12.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1908—1909. 1003 und 1529 SS. mit 470 Figg. Mark 61.
- Wasser und Abwasser.** Water and Sewage. L'eau potable et l'eau d'égout. Zentralblatt für Wasserversorgung u. Beseitigung flüssiger u. fester Abfallstoffe, herausgegeben von A. SCHIELE und R. WELDERT. Berlin 1909. gr. 8 mit Figuren. — Band I (36 Bogen in etwa 24 Nrn.). Mark 30.
- Winther, O.**, Laerebog i analytisk Kemi (kvalitativ Analyse) for Begynderne. 2. udgave. Kjöbenhavn 1908. 8. 148 pg. Gebunden. Mark 3,50.
- Witt, O. N.**, Die künstlichen Seiden. 2. Auflage. Berlin 1909. gr. 8. 19 SS. Mark 1.
- Zeitschrift für Sauerstoff- und Stickstoffindustrie und damit zusammenhängende Gebiete.** Organ der Gesellschaft für Sauerstoff- u. Stickstoffindustrie. Herausgeber: R. Mewes. Berlin. 4 mit Figuren. — Jahrgang I: Dez. 1908 bis Nov. 1909 (12 Hefte). Mark 12.