Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 1. 5. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Jean Perrin, *Brownsche Bewegung und molekulare Realität.* Vf. stellt die experimentellen u. theoretischen Ergebnisse seiner bereits mitgeteilten Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 967; **147**. 475. 530. 594; **149**. 477. 549; C. **1908**. II. 3. 1149. 1403. 1711; **1909**. II. 1292. 1518; Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 269; C. **1909**. I. 1843) zusammenhängend und ausführlich zusammen. (Ann. Chim. et Phys. [8] **18**. 5—114. Sept. 1909.) LÖB.

A. H. W. Aten, *Über Schmelzkurven endothermer Verbindungen.* Bei der Diskussion der möglichen Formen der Schmelzkurven, welche bei Anwesenheit von endothermen Verbb. in der Fl. auftreten können, war von BAKHUIS ROOZEBOOM u. ATEN (Ztschr. f. physik. Ch. **53**. 449; C. **1905**. II. 1653) auf die Möglichkeit hingewiesen, daß zwischen $SbCl_5$ und $SbCl_3$ eine endotherme *Verb.* $SbCl_4$ bestände. Es sind drei Fälle möglich: 1. Die Schmelzkurve der Verb. bildet eine geschlossene Linie oberhalb der Schmelzkurven für die beiden einfachen Stoffe. — 2. Die Schmelzkurven der Verb. u. die der einen Komponente schneiden einander, wobei ein Teil beider Schmelzkurven fortfällt, und ein inverser Übergangspunkt entsteht (vgl. die Schmelzkurve $BiCl_3$-Cl von EGGINK, Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 449; C. **1908**. II. 1805). — 3. Die Schmelzkurve der Verb. fehlt ganz. Bei geeigneten Dissoziationsverhältnissen zeigt die Schmelzkurve der einen Komponente eine mehr oder weniger stark ausgeprägte S-Form.

Vf. bestimmte die Schmelzkurve des Systems *Antimontrichlorid* und *Antimonpentachlorid*, indem er beobachtete, bei welcher Temp. die feste Phase der in Röhrchen eingeschmolzenen Mischungen verschwindet. Entmischung der Schmelze fand zwischen 200° und Zimmertemp. nicht statt. Eine feste Verb. scheidet sich auch nicht beim Erhitzen oberhalb der Schmelzkurve bis 200° (gemäß Fall 1) aus. Die Form der Kurve entspricht Fall 3 (F. von $SbCl_3$ 73,0°, $SbCl_5$ 4,0°, Mischung mit 50,5 Mol.-% $SbCl_3$ 57,0°; Eutektikum [$SbCl_3 + SbCl_5$], nach dem Diagramm des Originals, bei weniger als 4,0 Mol.-% $SbCl_3$ unterhalb 2,5°; molekulare Schmelzwärme 2960 Cal., also größer als 4 T_0 [vgl. VAN LAAR, Versl. Kon. Ak. Wet. Amsterdam, Jan./Febr. 1903]). Trotzdem ist wahrscheinlich eine endotherme Verb. $SbCl_4$ bei 0—70° nicht in merklicher Menge in der Fl. vorhanden, da die gefundene Gefrierpunktserniedrigung 90°, statt zweimal, nur etwa halb so groß wie die berechnete ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 39—42. 26/10. [29/5.] 1909. Amsterdam. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Rudolf Ruer, *Über die unüberschreitbare Linie im Dreistoffsystem und ihre Beziehung zum Gesetz der Verbindungsgewichte.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 1; **64**. 357; **66**. 633; C. **1907**. II. 4; **1908**. II. 1662; **1909**. II. 89.) Aus den Ausführungen von SCHREINEMAKERS (Ztschr. f. physik. Ch. **43**. 671; C. **1903**. II. 1158) ergibt sich, daß die Existenz eines „ausgezeichneten" Punktes D im binären System $A\,B$ nicht notwendig das Auftreten einer „unüberschreitbaren" Geraden $C\,D$ (vgl.

OSTWALD, Allgem. Chem. [2. Aufl.] II. 2. S. 991) im ternären System ABC mit sich bringt. Da die chemischen Verbb. in vielen Fällen ein den Elementen analoges Verhalten zeigen (d. h. als Ganzes zu reagieren vermögen), so ist zu erwarten, daß CD eine unüberschreitbare Linie wird, wenn D einer Verb. entspricht. Damit kommt das Gesetz der Verbindungsgewichte in unmittelbare Beziehung zum Auftreten unüberschreitbarer Linien in ternären Systemen. Die unüberschreitbare Linie CD hat, wenn D einer Verb. entspricht, in allen Temperatur-Konzentrations- u. Druck-Konzentrationsdiagrammen die gleiche Lage, ist also innerhalb eines gewissen Gebietes von Druck und Temp. unabhängig. Nur in einem solchen Falle kann man von einer wirklichen Unüberschreitbarkeit der Linie sprechen.

Aus den allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen für ein aus zwei Phasen bestehendes ternäres System (Ableitung s. im Original; vgl. auch VAN DER WAALS, Archives néerland sc. exat. et nat. [2] 2. 68; PLANK, Vorlesungen über Thermodynamik [1. Aufl. 1897] S. 176) ergibt sich, daß eine solche unüberschreitbare Linie stets dann und nur dann auftritt, wenn gewisse, durch die folgenden allgemeinen Bedingungsgleichungen ausgedrückte Beziehungen zwischen Wärmetönungen (r_1, r_2, r_3), Volumenänderungen (s_1, s_2, s_3), Konzentrationen (c_1', c_2', c_1'', c_2''), thermodynamischen Potentialen (ζ', ζ'') und ihren ersten und zweiten Ableitungen nach den Konzentrationen (a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3) erfüllt sind:

$$(19)\quad \frac{\delta\zeta'}{\delta c_1'} = \frac{\delta\zeta''}{\delta c_1''};\quad \frac{\delta\zeta'}{\delta c_2'} = \frac{\delta\zeta''}{\delta c_2''};\quad \frac{c_2''}{c_1''} = \frac{c_2'}{c_1'}\ (= m);$$

$$\zeta' - \zeta'' = \frac{\delta\zeta'}{\delta c_1'}(c_1' - c_1'') + \frac{\delta\zeta'}{\delta c_2'}(c_2' - c_2'')$$

$$(27)\quad r_1(a_2 b_3 - a_3 b_2) + r_2(-a_1 b_3 + a_3 b_1) + r_3(a_1 b_2 - a_2 b_1) = 0$$

$$(28)\quad s_1(a_2 b_3 - a_3 b_2) + s_2(-a_1 b_3 + a_3 b_1) + s_3(a_1 b_2 - a_2 b_1) = 0.$$

Die Gültigkeit von (27) und (19) allein bewirkt, daß die Gerade CD einer bei konstantem Druck vorgenommenen Temperaturänderung gegenüber, die von (28) und (29) allein, daß sie einer bei konstanter Temperatur vorgenommenen Druckänderung gegenüber unüberschreitbar ist.

Eine Annahme, die sich für spezielle Fälle auch exakt begründen läßt, führt den Vf. zu einer Lösung der beiden Bedingungsgleichungen (27) und (28), die aus 3 Gleichungen (näheres s. im Original) besteht, von denen eine die Form $r_1 s_2 = r_2 s_1$ hat. Danach bleibt die für eine reine binäre, ohne Zers. sd. oder schm. oder sich umwandelnde Verb. geltende Beziehung (vgl. RUER, l. c.) auch bei Zusatz eines dritten Stoffes bestehen, wenn die Verb. sich diesem dritten Stoff gegenüber wie ein einheitlicher Stoff verhält. Vf. erörtert ferner den Einfluß einer unüberschreitbaren Linie auf die Gestalt der Gleichgewichtsflächen im Konzentrations-Temperatur-, bezw. Konzentrations-Druckdiagramm. Schneiden sich zwei für Temperatur- und Druckänderungen unüberschreitbare Linien, so entspricht der Schnittpunkt einer ternären Verb., für welche die Beziehung $r_1/s_1 = r_2/s_2 = r_3/s_3$ gilt.

Zuletzt zeigt Vf. daß, falls für eine der beiden Phasen die Gasgesetze gelten, die Lösungen der Bedingungsgleichungen (27) und (28) auf die Gültigkeit des sogenannten GIBBSschen Paradoxons u. seiner Folgerung, des Massenwirkungsgesetzes, herauskommen, bezw. verlangen, daß die molekularen Verdampfungswärmen der beiden Bestandteile A und B der Verb. aus derselben auch in Ggw. eines dritten Stoffes C einander gleichbleiben. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 1—31. 26/10. [28/4.] 1909. Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

Marcel Brillouin, *Die Viscosität von Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur.* Vf. prüft die Formel von GRAETZ: $\eta = A\frac{t-t_0}{t-t_1}$ für eine Anzahl *aliphatischer*

Kohlenwasserstoffe, für *Chloroform*, *Äthylidenchlorid*, *Tetrachloräthylen*, *Tetrachlorkohlenstoff* u. *Schwefelkohlenstoff*, einige *Alkohole* u. *Wasser* mit folgendem Ergebnis:

1. Für Körper ohne bekannte Anomalien in ihren sonstigen Eigenschaften gibt obige Formel bis zum Siedepunkt das Verhalten der Viscosität wieder.

2. Für Körper, welche beträchtliche Anomalien in der Oberflächenspannung bei tiefen Tempp. zeigen, entfernt sich die für ungefähre Siedetemp. berechnete Viscosität wahrscheinlich mit sinkender Temp. immer stärker von der beobachteten.

3. Für Körper mit größerem Mol.-Gew. gibt wahrscheinlich die Formel:

$$\eta = A\sqrt{T}\,\frac{(t-t_1)^2 + c}{(t+t_0)^2 + c'}$$

das Verhalten besser wieder. (Ann. Chim. et Phys. [8] **18**. 197—213. Okt. 1909.) LÖB.

The Svedberg, *Herstellung kolloidaler Lösungen durch Zerstäubung von Metallen mit ultraviolettem Licht.* Das zu zerstäubende Metall wird von Oxyd befreit, in einer flachen Schale mit Dispersionsmittel bedeckt und von oben her in einer Entfernung von einigen cm der Strahlung einer HERAEUSschen Quarzglasquecksilberlampe ausgesetzt. Nach wenigen Minuten zeigt die Fl. im Ultramikroskop das charakteristische Aussehen einer kolloiden Lsg. Die Zerstäubung ist sowohl vom Metall, wie von der Fl. abhängig. *Silber*, *Kupfer*, *Zinn* und *Blei* zerstäuben sehr leicht, *Platin*, *Aluminium* und *Cadmium* nicht oder sehr wenig. Besonders kräftig ist die Erscheinung beim Pb; W. ist nach 5 Min. milchig, A. liefert eine kolloide Metallsg. Weitere Verss. mit Pb und Ag in W., A., Isobutylalkohol, Ä., Aceton, Äthylacetat und Amylacetat zeigten, daß die Anzahl und Größe der Teilchen sehr verschieden ausfallen kann. Es gelang, Sole mit in hohem Grade gleichgroßen und sehr kleinen Teilchen herzustellen, die in lebhafter BROWNscher Bewegung begriffen waren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4375—77. 20/11. [8/11.] 1909. Upsala. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

L. Pelet-Jolivet und **C. Mazzoli**, *Die entfärbenden Eigenschaften verschiedener Varietäten amorpher Kohle.* Eine größere Anzahl käuflicher Kohlenmuster wurden auf ihren Gehalt an W., Asche, organischer Substanz und teilweise auch auf ihren N-Gehalt untersucht; alsdann ließ man 0,25 g Kohle unter häufigem Schütteln auf je 100 ccm einer $^8/_{1000}$-n. Methylenblaulsg. und einer $^8/_{1000}$-n. Krystallponceaulsg. einwirken und bestimmte nach 5 Tagen den noch in Lsg. befindlichen Farbstoff durch Titration. Die Verss. lehren, daß Beziehungen zwischen dem N-Gehalt einer Kohle u. ihrem Adsorptionsvermögen nicht bestehen. In Übereinstimmung mit diesem Befund zeigte sich denn auch, daß durch Behandlung einer Kohle mit h. konz. HCl, h. konz. H_2SO_4, h. konz. NaOH oder mit $NaNO_2$ u. HCl das *Adsorptionsvermögen* derselben nicht geändert wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1011 bis 1019. 20/10.—5/11. 1909. Lausanne.) HENLE.

N. Hesehus, *Über photoelektrische Eigenschaften der Körper und die Erscheinungen der Kontaktelektrizität.* ELSTER u. GEITEL (Ann. der Physik [3] **38**. 40. 497) und später RAMSAY und SPENCER (Philos. Magazine **12**. 397; C. **1906**. II. 1593) hatten festgestellt, daß die Metalle hinsichtlich ihres photoelektrischen Verhaltens und ihrer EMKK. dieselbe Reihenfolge bilden, indem die positivsten Metalle auch die intensivsten photoelektrischen Phänomene aufweisen. Zugleich sind dies die am wenigsten harten Metalle. Für feste Dielektrika findet Vf. dagegen, daß gerade die härtesten von ihnen positiv elektrisch werden u. zugleich auch die intensivsten photoelektrischen Eigenschaften aufweisen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. Physik. Teil. 312—18. 30/11. 1909. Petersburg.) V. ZAWIDZKI.

M. Brillouin, *Bemerkungen zur Thermodynamik.* Das Ergebnis der Arbeit, deren mathematische Ableitungen sich der auszugsweisen Wiedergabe entziehen, ist der Nachweis, daß die vollständige thermodynamische Definition eines einzelnen Körpers aus statischen u. adiabatischen Verss. mit Hilfe eines für absol. Temp. graduierten Thermometers gewonnen werden kann. (Ann. Chim. et Phys. [8] **18**. 191—96. Okt. 1909.) LÖB.

Anorganische Chemie.

E. H. Riesenfeld und **B. Reinhold**, *Die Existenz echter Percarbonate und ihre Unterscheidung von Carbonaten mit Krystallwasserstoffsuperoxyd.* Während die reinsten Handelsprodd. nur höchstens 60% *Kaliumpercarbonat* neben Carbonat, Dicarbonat und W. enthalten, gelang es den Vff., auf elektrolytischem Wege ein über 90%ig. Percarbonat herzustellen. Die mit 0,5 Amp. bei 220 Volt elektrolysierte Kaliumcarbonatlsg. befand sich in einem U-Rohr, das auf —30 bis —40° abgekühlt wurde. Als Anode diente ein bis zur Biegung des Rohres eingetauchter Platindraht; die Kathode, ein in Pergamentpapier eingewickeltes Platinblech, tauchte zu etwa $^2/_3$ in die Fl. Nach 6 Stdn. unterbrach man die Elektrolyse, filtrierte das ausgeschiedene Salz schnell ab, wusch mit k. W., A. und Ä. und trocknete im Vakuumexsiccator über P_2O_5. Das so gewonnene Kaliumpercarbonat unterscheidet sich von dem von CONSTAM, v. HANSEN (Ztschr. f. Elektrochem. **3**. 137; C. **96**. II. 881) dargestellten, sowie von dem Handelsprod. durch seinen höheren O-Gehalt, vor allem aber dadurch, daß es vollkommen frei von W. und Dicarbonat ist; das Vorliegen eines H_2O_2-Additionsprodukts ist daher ausgeschlossen. Dem Salz kommt die Formel KCO_3 oder, in Analogie zu den Persulfaten, $K_2C_2O_6$ = $\underset{O}{K{\cdot}O{\cdot}C}{\cdot}\underset{O}{O{\cdot}C}{\cdot}OK$ zu.

Die Natur mancher in der Literatur als Perchromate beschriebenen Salze ließ sich nicht aufklären, solange keine *unterscheidende Rk. zwischen Percarbonaten und Peroxyden* bekannt war. Eine solche Rk. haben Vff. aufgefunden; H_2O_2 wirkt nämlich auf eine k., neutrale Jodkaliumlsg. nur langsam unter Jodabscheidung ein, wogegen Percarbonate momentan Jod abscheiden: $C_2O_6'' + 2J' = 2CO_3'' + J_2$. Wenn auch eine quantitative Best. auf diese Weise nicht durchzuführen ist, so gestattet die Methode doch eine Unterscheidung von Percarbonaten und H_2O_2-Additionsprodd., sowie eine Schätzung der Mengenverhältnisse in Gemischen. Zur Unters. gibt man die feinpulverisierte Substanz in 25%ig. wss. KJ-Lsg., gießt nach 5—10 Min. auf Eis + H_2SO_4 und titriert mit Thiosulfat. — Während das Percarbonat der Vff. die KJ-Lsg. sofort dunkelrot färbt, bleibt diese bei Zugabe des von TANATAR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1544; C. **99**. II. 87) aus Na_2CO_3 und H_2O_2 bereiteten Salzes farblos, und man beobachtet lebhafte O_2-Entw. Beim Titrieren mit $KMnO_4$-Lsg. ergibt sich für ersteres Salz 1,21%, für letzteres 13,12% aktiver Sauerstoff; sämtliche Analysenergebnisse sind tabellarisch zusammengestellt. Verwendet man zu stark verd. KJ-Lsg., so spaltet ein Teil des hinzugegebenen Percarbonats H_2O_2 ab, und man erhält beim Zurücktitrieren des Jods zu geringe Werte.

Durch diese Verss. wird bewiesen, daß das von TANATAR dargestellte Salz nicht ein *Percarbonat*, sondern ein *Additionsprod. von H_2O_2 an Na_2CO_3* ist; es kommt ihm die Formel $Na_2CO_3 + 1^1/_2H_2O_2$ zu. — Eine Anzahl anderer Salze, die von KASANETZKY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**. 57; C. **1903**. I. 809) durch Zugabe von H_2O_2 zu Carbonatlsgg. u. Ausfällen mit A. gewonnen wurden (Gemische?), gibt mit KJ-Lsg. gleichfalls keine Jodausscheidung. Alle diese Salze sind also

keine echten Percarbonate, sondern nur Carbonate mit Krystallwasserstoffsuperoxyd. — Bei der Elektrolyse von Lithium-, Natrium-, Rubidium- und Caesiumcarbonatlsgg. wurden unter den angeführten Bedingungen keine Percarbonate in fester, krystallisierter Form erhalten; daß jedoch in den Anodenlsgg. echte Percarbonate vorhanden waren, zeigte sich an der starken Jodausscheidung mit KJ-Lsg. — Von den von WOLFFENSTEIN und PELTNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 280; **42.** 1777; C. **1908.** I. 1146; **1909.** II. 176) beschriebenen Salzen: *Natriumdioxydcarbonat*, Na_2CO_4; *Natriumtrioxydcarbonat*, Na_2CO_5; Natriumdioxyddicarbonat, $Na_2C_2O_6$; Natriumtrioxyddicarbonat, $NaHCO_4$, und Rubidiumpercarbonate, $Rb_2CO_4 + xH_2O + yH_2O_2$, ist für die 2 erstgenannten die Einheitlichkeit noch nicht bewiesen; für die übrigen muß noch festgestellt werden, ob echte Percarbonate vorliegen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42.** 4377—83. 20/11. [1/10.] 1909. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

L. Bruner und **J. Zawadzki**, *Über die Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstoffällung der Metalle.* Die Theorie der Schwefelwasserstoffällung wurde von OSTWALD (Wissenschaftliche Grundlagen der analyt. Chemie 1894) begründet. Mathematisch wird sie durch die Gleichung:

$$K = \frac{[Me^{\cdot\cdot}]\cdot[H_2S]}{[H^{\cdot}]^2}$$

ausgedrückt, in der bedeuten: $K = \frac{k}{k_1 k_2}[MeS]$, $k[MeS] = [Me^{\cdot\cdot}][S'']$, $k_1[H_2S] = [H^{\cdot}][HS']$ und $k_2[HS'] = [H^{\cdot}][S'']$. Diese Gleichung lehrt, daß die Konzentration der Metallionen in Lsg. der Schwefelwasserstoffkonzentration umgekehrt proportional und dem Quadrate der Wasserstoffionenkonzentration direkt proportional sein muß, was auch qualitativ von BRUNI und PADOA (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **14.** II. 525; C. **1906.** I. 215) bestätigt wurde.

Die analytisch scharfe Trennung der Metalle in die Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe beweist, daß für die meisten Metalle K entweder sehr groß sein muß, und somit das Gleichgewicht sehr stark auf die Seite des Sulfids oder der Salzlsg. verschoben ist. Eine Ausnahme hiervon schien beim Zinksulfid vorzuliegen, aber Unterss. von BRUNER und GLIXELLI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906.** 603; Ztschr. f. anorg. Ch. **55.** 297; C. **1907.** I. 694; II. 1446) hatten gezeigt, daß die partielle Fällung der Zinksalze durch Schwefelwasserstoff auf falsche Gleichgewichte zurückzuführen ist. Dagegen wurde von Vff. in der *Fällung des Thalliumsulfids* ein reversibler Vorgang gefunden, der bei analytisch gut meßbaren Thalliumkonzentrationen in Lsg. zum Gleichgewicht führt, und den sie eingehend untersucht hatten.

Das Gleichgewicht: $2Tl^{\cdot} + H_2S \rightleftharpoons [Tl_2S] + 2H^{\cdot}$ wurde bei 25° von zwei verschiedenen Seiten erreicht. Einerseits, indem Schwefelwasserstoff unter Atmosphärendruck durch Lsgg. von Tl_2SO_4 oder $TlNO_3$ hindurchgeleitet und die Zus. der resultierenden Lsgg. analytisch bestimmt wurde (Gleichgewicht bei konstanter H_2S-Konzentration), — andererseits durch Behandlung von festem Tl_2S mit H_2SO_4-Lsgg. verschiedener Konzentration im zugeschmolzenen Kolben (Gleichgewicht bei veränderlicher H_2S-Konzentration). Im ersten Falle bekamen sie für die Gleichgewichtskonstante K aus drei verschiedenen Versuchsreihen die Zahlenwerte 0,522, 0,585 und 0,711, und im zweiten Falle den Wert 0,543, woraus sie als wahrscheinlichsten Wert derselben 0,637 berechnen.

Bekanntlich werden Lsgg. der Thalliumsalze durch Schwefelwasserstoff unter Wärmeentw. gefällt, also das Gleichgewicht der Rk.: $[Tl_2S] + 2H^{\cdot} \rightleftharpoons 2Tl^{\cdot} + H_2S$ muß mit steigender Temp. nach rechts verschoben werden. In Übereinstimmung damit hatten Vff. die Gleichgewichtskonstante dieser Rk. bei 0° gleich 0,094 und

bei 40° gleich 1,61 gefunden und aus diesen Daten nach der VAN'T HOFFschen Formel die Fällungswärme des Thalliumsulfids zu 11 185 cal., resp. 12 053 cal. berechnet, welcher Wert mit dem aus THOMSENs calorimetrischen Messungen berechneten 10 430 cal. vollkommen übereinstimmt.

Gleichgewichtskonstanten und Löslichkeitsprodd. anderer Metallsulfide. Die Gleichgewichtskonstante der Metallsulfide ist ihrem Löslichkeitsprod. direkt proportinal. Unter Berücksichtigung der beiden Dissoziationskonstanten des Schwefelwasserstoffs ($k_1 = \frac{[H^{\cdot}]\cdot[HS']}{[H_2S]} = 0{,}91\cdot10^{-7}$ u. $k_2 = \frac{[H^{\cdot}]\cdot[S'']}{[HS']} = 1{,}2\cdot10^{-15}$) die von AUERBACH und KNOX bestimmt wurden, betragen die Proportionalitätsfaktoren: für einwertige Metalle $L_1 = [Me^{\cdot}]^2[S''] = 1{,}092\cdot10^{-22}\ K_1$, für zweiwertige Metalle $L_2 = [Me^{\cdot\cdot}][S''] = 1{,}092\cdot10^{-22}\ K_2$ und für dreiwertige Metalle $L_3 = [Me^{\cdot\cdot\cdot}]^2\cdot[S'']^3 = (1{,}092)^3\cdot10^{-66}\ K_3$. Vff. hatten auf analytischem Wege die *Löslichkeiten des Eisensulfids*, *Kadmiumsulfids* u. *Bleisulfids* bestimmt und hieraus die betreffenden Gleichgewichtskonstanten berechnet. Ferner hatten sie aus Verss. anderer Autoren die Gleichgewichtskontanten für weitere 7 Metallsulfide berechnet und alle diese Daten zur Berechnung der betreffenden Löslichkeitsprodd. verwertet. In folgender Tabelle sind die ermittelten Gleichgewichtskonstanten (K), die Löslichkeitsprodd. (L) und vergleichshalber auch die Metallionenkonzentrationen, die im Gleichgewichtszustande in einer gegen $H^{\cdot}$-Ionen molaren und mit H_2S bei etwa 25° gesättigten Lsg. vorhanden sein müßten, zusammengestellt worden:

MeS	K	L	Metallionenkonz. wenn $[H^{\cdot}] = 1$; $[H_2S] = 0{,}1$	Beobachter
MnS	$6{,}3\cdot10^{6}$	$7\cdot10^{-16}$	—	BRUNER u. ZAWADZKI
FeS	$3{,}4\cdot10^{3}$	$3{,}7\cdot10^{-19}$	$3{,}4\cdot10^{2}$	BRUNER u. ZAWADZKI
Tl_2S	$6{,}37\cdot10^{-1}$	$7{,}0\cdot10^{-23}$	$2{,}5\cdot10^{0}$	BRUNER u. ZAWADZKI
α-ZnS	$7{,}3\cdot10^{-4}$	$8{,}0\cdot10^{-26}$	$7{,}3\cdot10^{-3}$	SCHAEFFER
α-ZnS	$4{,}5\cdot10^{-4}$	$5{,}0\cdot10^{-26}$	$4{,}5\cdot10^{-3}$	GLIXELLI
β-ZnS	ca. 10^{-2}	$1{,}1\cdot10^{-24}$	$1{,}0\cdot10^{-1}$	GLIXELLI
CdS (aus $CdCl_2$)	$6{,}5\cdot10^{-6}$	$7{,}1\cdot10^{-28}$	$6{,}5\cdot10^{-5}$	BRUNER u. ZAWADZKI
CdS (aus $CdSO_4$)	$4{,}6\cdot10^{-7}$	$5{,}1\cdot10^{-29}$	$4{,}6\cdot10^{-6}$	BRUNER u. ZAWADZKI
PbS	$3{,}1\cdot10^{-6}$	$3{,}4\cdot10^{-28}$	$3{,}1\cdot10^{-5}$	BRUNER u. ZAWADZKI
Bi_2S_3	$2{,}5\cdot10^{-25}$	$3{,}2\cdot10^{-91}$	$1{,}6\cdot10^{-11}$	BERNFELD
CuS	$5{,}3\cdot10^{-20}$	$5{,}9\cdot10^{-42}$	$5{,}3\cdot10^{-19}$	IMMERWAHR
CuS	$1{,}1\cdot10^{-20}$	$1{,}2\cdot10^{-42}$	$1{,}1\cdot10^{-19}$	KNOX
Ag_2S	$4{,}4\cdot10^{-31}$	$4{,}78\cdot10^{-53}$	$2{,}1\cdot10^{-15}$	LUCAS
Ag_2S	$1{,}35\cdot10^{-28}$	$1{,}47\cdot10^{-50}$	$3{,}7\cdot10^{-14}$	BERNFELD
Ag_2S	$3{,}6\cdot10^{-28}$	$3{,}9\cdot10^{-50}$	$6{,}0\cdot10^{-14}$	KNOX
HgS	$7{,}0\cdot10^{-26}$	$7{,}7\cdot10^{-48}$	$7{,}0\cdot10^{-25}$	IMMERWAHR
HgS	$9{,}0\cdot10^{-32}$	$1{,}0\cdot10^{-53}$	$9{,}0\cdot10^{-31}$	KNOX

Vergleicht man mit diesen Daten die Werte der Gleichgewichtskonstanten, die sich aus Löslichkeitsbestst. der Metallsulfide in reinem W. nach der Methode der elektrolytischen Leitfähigkeit aus den Messungen von WEIGEL (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 293; C. **1907**. I. 794) und BILTZ (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 288; C. **1907**. I. 1151) ergeben, so zeigt sich, daß beide Zahlenreihen sehr stark voneinander abweichen. Hieraus schließen Vff. auf die Unzulässigkeit der Leitfähigkeitsmethode zu derartigen Löslichkeitsbestst.

Das elektrolytische Potential des Schwefels. BODLÄNDER (Ztschr. f. physik. Ch. **27**. 55; C. **98**. II. 848) hat gezeigt, daß man die Löslichkeit der Elektrolyte aus ihren Bildungswärmen und den elektrolytischen Potentialen der Ionen berechnen

kann. Vf. modifizieren die BODLÄNDERschen Gleichungen und erhalten für die Beziehung zwischen den Löslichkeitsprodd. L, den Bildungswärmen Q der Metallsulfide und den elektrolytischen Potentialen E_a und E_k ihrer Ionen folgende analytische Ausdrücke: Für einwertige Metalle:

$$\frac{Q}{23\,100} = E_a + E_k - 0{,}029 \log 2\, L_1,$$

und für zweiwertige Metallle:

$$\frac{Q}{23\,100} = E_a + E_k - 0{,}029 \log 4\, L_2.$$

Wird diese letzte Gleichung auf Thalliumsulfid und sein auf 18° reduziertes Löslichkeitsprod. $4{,}5 \cdot 10^{-23}$ angewandt, so ergibt sich das *elektrolytische Potential des Schwefels* zu —0,536 Volt, welche Zahl mit dem KÜSTERschen Wert —0,547 Volt gut übereinstimmt. Werden umgekehrt mit diesem Potentialwerte die Löslichkeitsprodd. der Metallsulfide berechnet, so ergeben sich, mit Ausnahme des Kupfer- u. Eisensulfids, gut mit den experimentell ermittelten übereinstimmende Werte. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 267—312. 25/9. 1909. Krakau. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

L. Bruner und **J. Zawadzki**, *Über die Mitfällung des Thalliumsulfids mit anderen Sulfiden.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Bekanntlich wird Thallium aus stark sauren Lsgg. mit den Sulfiden mancher Metalle gefällt. Bei der Fällung der Thalliumsalze durch Schwefelwasserstoff neben Zinn-, Arsen- und Antimonlsgg. hat HAWLEY (Journ. of Physical Chem. **10**. 651; C. **1907**. I. 1754) die B. der Sulfosalze, Tl_2AsS_4 u. Tl_2SnS_4, wie auch von festen Lsgg. nachgewiesen. Nachdem Vff. die Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstoffällung der Thalliumsalze festgestellt hatten, versuchten, sie dieselbe Methode auf die Erscheinungen der Mitfällung anzuwenden. Wird nämlich bei der Fällung der Bodenkörper geändert, indem an Stelle des Tl_2S entweder eine andere Verb. oder eine feste Lsg. erscheint, so wird dadurch die Löslichkeit des Tl_2S und somit auch die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[Tl^{\cdot}]^2 \cdot [H_2S]}{[H^{\cdot}]^2}$ verschoben. Die Ermittlung der Werte dieser Konstante als Funktion der molaren Zus. des Nd. wird also über die chemische Natur des gefällten Nd. Auskunft geben. Vff. hatten die *Mitfälluug des Tl_2S in Ggw. von As- und Cu-Salzen* in Lsg. untersucht und versuchten, die sich einstellenden Gleichgewichte von beiden Seiten zu erreichen, indem sie einerseits Lsgg. von $Tl_2SO_4 + As_2O_3$ u. $Tl_2SO_4 + CuSO_4$ längere Zeit mit H_2S behandelten, andererseits aber die erhaltenen Ndd. wieder in H_2SO_4 im H_2S-Strome auflösten. Die Einstellung der fraglichen Gleichgewichte erfolgte außerordentlich langsam, aber trotz dieser Schwierigkeit gelang es den Vff., genügendes Zahlenmaterial zu erbringen, um aus demselben folgende Schlüsse ziehen zu können: Thalliumsulfid bildet mit As_2S_3 eine Reihe fester Lsgg. bis zu einem Maximalgehalt von 73,5 Molarprozenten Tl_2S. Hierdurch wird die Tatsache erklärlich, daß in Ggw. von Arsensalzen die Konzentration des Tl_2S in Lsg. sehr gering ist. Kupfersulfid bildet mit Tl_2S eine Verb. $Tl_2S \cdot 4CuS$, und in dem Konzentrationsintervall von 20—36 Molarprozenten eine Reihe fester Lsgg., die am ehesten als feste Lsgg. von $Tl_2S \cdot 2CuS$ mit $Tl_2S \cdot 4CuS$, und weiter von Tl_2S im $Tl_2S \cdot 2CuS$ aufzufassen sind. Von der Konzentration von 36 Molarprozenten Tl_2S an treten aber zwei feste Phasen auf; reines Tl_2S und wahrscheinlich die gesättigte Lsg. von Tl_2S in $Tl_2S \cdot 2CuS$. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 312—21. 25/9. 1909. Krakau. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

B. Lindener, *Über Luminescenz und Krystallform des Kaliumnatriumsulfats.* Von W. WERNADSKY (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1906**. 49) wurde darauf hingewiesen, daß zwischen der Triboluminescenz fester Stoffe und ihrer Krystallform

insofern ein gewisser Zusammenhang zu bestehen scheint, als die Abwesenheit von Symmetriezentren das Auftreten der Lumineszenz begünstigt. Zur Prüfung dieser Verallgemeinerung hatte Vf. das *Kaliumnatriumsulfat*, an dem die Lumineszenzerscheinungen zuerst beobachtet wurden, einer ausführlichen Unters. unterworfen.

Krystallolumineszenz. Bekanntlich wird das Ausscheiden des Doppelsalzes $K_3Na(SO_4)_2$ aus wss. Lsgg. vom Aufleuchten begleitet, wie dies bereits von SCHÖNWALD 1786 beobachtet wurde. Vf. bestätigt die Angaben von BANDROWSKI (Ztschr. f. physik. Ch. **15**. 323; C. **95**. I. 7), daß das Auskrystallisieren des Doppelsalzes stets vom Aufleuchten begleitet wird, daß aber in Fällen, wo beide Komponenten des Doppelsalzes nebeneinander herauskrystallisieren, auch keine Lumineszenzerscheinungen auftreten. Auf die Intensität der Krystallolumineszenz hat einen großen Einfluß sowohl die Konzentration der Lsg. wie auch Anwesenheit von freien Basen. Das stärkste Aufleuchten wurde beim Auskrystallisieren wss. Lsgg. von der Zus. 2—2,5 K_2SO_4 + Na_2SO_4 beobachtet. Sehr schwach tritt es auf auch in Ggw. von Essig-, Citronen- und Ameisensäure, dagegen niemals in Ggw. von Schwefelsäure. Temp. scheint ohne Einfluß zu sein, da das Aufleuchten ebenso bei +2° wie auch bei +61° beobachtet wurde.

Tribolumineszenz. Ebenfalls von SCHÖNWALD stammen die ersten Beobachtungen über das Aufleuchten der $K_3Na(SO_4)_2$-Krystalle beim Zerdrücken derselben. Nach Vfs. Beobachtungen dauert das Leuchten des Doppelsalzes beim Herauskrystallisieren während ca. 3 Stdn. Aber noch nach einigen Tagen können die niedergeschlagenen Krystalle zum Leuchten gebracht werden, wenn man sie schüttelt oder mittels eines festen Körpers ritzt. Auch die mit Filtrierpapier getrockneten Krystalle leuchten beim Schütteln, — aber bereits nach einigen Tagen büßen sie diese Eigenschaft ein. Die Tribolumineszenz frisch bereiteter großer Krystalle kann sogar bei Tageslicht beobachtet werden.

Pyrolumineszenz. In Übereinstimmung mit den Angaben von PENNY und SCACCHI beobachtete Vf., daß durch Aufgießen h. W. auf frischgefällte Krystalle des Doppelsalzes dieselben zum Funkeln veranlaßt werden. Besonders schön tritt diese Erscheinung beim Zugießen h. W. zu einer auskrystallisierenden Lsg. auf. Auch leuchten die einzelnen Krystalle beim Erhitzen auf einem Uhrglase.

Krystallform und physikalische Eigenschaften. Vf. läßt beiseite die vielumstrittene Frage, ob K_2SO_4 mit Na_2SO_4 Mischkrystalle oder das Doppelsalz $K_3Na(SO_4)_2$ bilden, und unterwirft einer krystallographischen Unters. die leuchtenden Krystalle, deren Zus. der Formel $K_3Na(SO_4)_2$ entspricht. Alle diese Krystalle waren optisch einachsig und zeigten keine Zirkularpolarisationserscheinungen. Gewöhnlich werden sie in die rhomboedrisch-hemiedrische Klasse eingereiht. Aus Lsgg. von der Zus. 2—2,5 K_2SO_4 + Na_2SO_4 bekommt man kleine, aber ganz durchsichtige, prismatische Krystalle, welche Kombinationen folgender einfacher Formen darstellen: c{0001}, c'{000$\bar{1}$}, m{10$\bar{1}$0}, μ{01$\bar{1}$0}, r{10$\bar{1}$1}, r'{01$\bar{1}\bar{1}$}, s{01$\bar{1}$1} und s'{101$\bar{1}$}. Während des Aufbewahrens unter der Mutterlauge verwandeln sie sich in pirami-dale Krystalle um, die keine Tribolumineszenzerscheinungen aufweisen. — Der Charakter und die gegenseitige Lage der Ätzfiguren der prismatischen Krystalle deuten nur auf die Existenz einer Achse dritter Ordnung u. dreier Achsen zweiter Ordnung. Erst durch Unters. des pyroelektrischen Verhaltens des Doppelsalzes konnte die Frage nach seiner Krystallstruktur endgültig gelöst werden. Elektropolarität zeigten nur leuchtende Krystalle. Aus der Polarität der λ^3-Achse schließt Vf. auf Abwesenheit der Achsen zweiter Ordnung, sowie eines Symmetriezentrums. Demnach soll dem Doppelsalz die Krystallstruktur $\lambda^3 3P$ zukommen.

Das Doppelsalz krystallisiert gewöhnlich in Zwillingen, deren Formen vom Vf. eingehend beschrieben werden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1909**. 961—86. 15/10. 1909. Moskau. Mineral.-Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

de Forcrand, *Über die Dicarbonate des Rubidiums und Caesiums.* Zur Darst. dieser Dicarbonate sättigt man eine bereits sehr konz. Lsg. des neutralen Carbonats mit CO_2 und verdunstet sie bei gewöhnlicher Temp. unter einer mit CO_2 gefüllten Glocke in Ggw. von P_2O_5. Das Rubidiumdicarbonat scheidet sich hierbei meistens in großen, dicken, klinorhombischen Prismen, bisweilen auch in langen Nadeln, das Caesiumdicarbonat in langgezogenen, klinorhombischen Prismen ab. Die Krystalle sind wasserfrei und bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig; sie unterscheiden sich vom $KHCO_3$ wesentlich durch ihre Löslichkeit. 100 Teile gesättigter wss. Lsg. enthalten bei 20° 26,31 Tle. $KHCO_3$, 53,73 Tle. $RbHCO_3$ und 67,77 Tle. $CsHCO_3$. In A. ist das $KHCO_3$ nur in Spuren, das $RbHCO_3$ zu etwa 2%, das $CsHCO_3$ noch leichter löslich. Bis 125° sind die beiden Dicarbonate beständig, bei 175° gehen sie in einem indifferenten Gasstrom innerhalb einiger Stdn. in die neutralen Carbonate über. — Die Lösungswärme des $KHCO_3$ beträgt bei 15° —5,320 Cal., des $RbHCO_3$ —4,731 Cal., des $CsHCO_3$ —4,317 Cal., die Neutralisationswärme des K_2CO_3 aus gel. CO_2 und gel. K_2O +20,200 Cal., des Rb_2CO_3 +20,570 Cal., des Cs_2CO_3 +20,570 Cal., des $KHCO_3$ aus gel. CO_2 und gel. KOH +11,000 Cal., des $RbHCO_3$ +11,030 Cal., des $CsHCO_3$ +11,250 Cal., die Bildungswärme des $NaHCO_3$ aus den Elementen +228,38 Cal., des $KHCO_3$ +231,63 Cal., des $RbHCO_3$ +231,92 Cal., des $CsHCO_3$ +232,92 Cal., des Na_2CO_3 +271,97 Cal., des K_2CO_3 +275,37 Cal., des Rb_2CO_3 +274,90 Cal., des Cs_2CO_3 +274,54 Cal. Die Bildungswärmen der Basen aus den Elementen ergeben sich für KOH, RbOH und CsOH zu +102,76, +101,99 u. +101,03 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 719—21. [2/11*. 1909.].) DÜSTERBEHN.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewicht in quaternären Systemen. Das System: Natriumoxyd-Bariumoxyd-Salzsäure-Wasser.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **66**. 687 u. 699; C. **1909**. II. 328 u. 329.) *System H_2O-Na_2O-BaO.* Löslichkeit in W. bei 30° (die Bodenkörper sind in [ ] gesetzt): [$BaO \cdot 9H_2O$] 4,99% BaO, [$Na_2O \cdot 3H_2O$] 42% Na_2O; ternäre Sättigungspunkte [$BaO \cdot 9H_2O$ + $BaO \cdot 4H_2O$] 1,87% BaO und 24,63% Na_2O, [$BaO \cdot 4H_2O$ + $BaO \cdot 2H_2O$] 1,34% BaO und 29,24% Na_2O, [$BaO \cdot 2H_2O$ + $Na_2O \cdot 3H_2O$] 0,57% BaO und 41,09% Na_2O. — *System H_2O-Na_2O-HCl.* Infolge der Umsetzung von Na_2O mit HCl zu NaCl kann man dieses System auch in zwei ternäre Teilsysteme, *H_2O-Na_2O-NaCl* und *H_2O-HCl-NaCl*, zerlegen. Löslichkeit in W. bei 30° [NaCl] 26,47% NaCl (oder 14,05% Na_2O und 16,50% HCl); ternärer Sättigungspunkt [NaCl + $Na_2O \cdot 3H_2O$] 41,42% Na_2O u. 0,97% NaCl (oder 41,94% Na_2O u. 0,61% HCl). Die Löslichkeit von [NaCl] in Salzsäure nimmt mit zunehmendem HCl-Gehalt der Lsg. stark ab; 0,11% NaCl bei 35,60% HCl (oder 0,06% Na_2O bei 35,65% HCl). — *System H_2O-BaO-HCl.* Läßt sich ebenfalls in zwei Teilsysteme zerlegen: *H_2O-BaO-$BaCl_2$* und *H_2O-HCl-$BaCl_2$*. Löslichkeit in W. bei 30° [$BaCl_2 \cdot 2H_2O$] 27,6% $BaCl_2$; ternäre Sättigungspunkte [$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ + $BaCl(OH) \cdot 2H_2O$] 1,75% BaO und 27,41% $BaCl_2$; [$BaCl(OH) \cdot 2H_2O$ + $BaO \cdot 9H_2O$] 4,65% BaO u. 18,10% $BaCl_2$ (da die Analyse der gesättigten Lsg. an diesem Übergangspunkt keine gut übereinstimmende Werte ergab, ist es möglich, daß hier noch eine ganz kleine Sättigungskurve einer anderen Verb. auftritt); [$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ + $BaCl_2 \cdot H_2O$] 37,34% HCl u. 0,00% $BaCl_2$. Die Löslichkeit von [$BaCl_2 \cdot 2H_2O$] wird bei steigendem Gehalt an HCl ebenfalls stark herabgedrückt. — System H_2O-$BaCl_2$-NaCl vgl. SCHREINEMAKERS und DE BAAT (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 586; C. **1909**. I. 972).

Das quaternäre System. Vf. erörtert ganz allgemein die Gleichgewichte für Systeme, die aus zwei Basen, welche keine Hydrate bilden, einer fl. S. und W. aufgebaut sind. Bilden sich in diesem System die beiden Salze unter Wasseraustritt, so kommen bei der Darst. des Systems in einem Tetraeder, dessen Eck-

punkte die 4 Komponenten bilden, die Punkte für die beiden Salze entsprechend außerhalb des Tetraeders zu liegen. Es treten 6 Sättigungsflächen (je eine für die beiden Basen, je zwei für die beiden Salze u. zwar eine mit Überschuß an S. und eine mit Überschuß an Base, welche sich in der Sättigungslinie für die beiden Salze in W. ohne Überschuß an S. oder Base schneiden), fünf Kurven für Sättigung an zwei festen Stoffen gleichzeitig u. zwei Punkte für Sättigung an je drei Stoffen (zwei Basen und ein Salz, bezw. eine Base und zwei Salze).

Das System Na_2O-BaO-HCl-H_2O wird gegenüber dem vorigen allgemeinen System durch das Auftreten mehrerer fester Hydrate und Salze ([$Na_2O \cdot 3H_2O$], [$BaO \cdot 2H_2O$], [$BaO \cdot 4H_2O$], [$BaO \cdot 9H_2O$], [$BaCl(OH) \cdot 2H_2O$], [NaCl], [$BaCl_2 \cdot 2H_2O$], [$BaCl_2 \cdot H_2O$] und [$BaCl_2$]) kompliziert. Es läßt sich in zwei Teilsysteme, *Na_2O-BaO-NaCl-$BaCl_2$-H_2O* und *NaCl-$BaCl_2$-HCl-H_2O*, zerlegen, welche, da in dem ersteren Fall die Rk.: $Na_2Cl_2 + BaO = BaCl_2 + Na_2O$ möglich ist, beide quaternär sind. Bei 30° treten im ganzen 11 Sättigungsflächen (je zwei für [$BaCl_2 \cdot 2H_2O$] und [NaCl], und zwar die eine mit Überschuß an S., die andere mit Überschuß an Base, je eine für die übrigen festen Stoffe), welche sich in 14 Sättigungslinien (je eine für Sättigung an [$Na_2O \cdot 3H_2O + BaO \cdot 2H_2O$], [$BaO \cdot 2H_2O + BaO \cdot 4H_2O$], [$BaO \cdot 4H_2O + BaO \cdot 9H_2O$], [$BaO \cdot 9H_2O + BaCl(OH) \cdot 2H_2O$], [$BaCl(OH) \cdot 2H_2O + BaCl_2 \cdot 2H_2O$], [$Na_2O \cdot 3H_2O$ + NaCl], [$BaO \cdot 2H_2O$ + NaCl], [$BaO \cdot 4H_2O$ + NaCl], [$BaO \cdot 9H_2O$ + NaCl], [$BaCl(OH) \cdot 2H_2O$ + NaCl], [$BaCl_2$ + NaCl], [$BaCl_2 \cdot H_2O$ + NaCl], je zwei für Sättigung an [$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ + NaCl] mit Überschuß an S., resp. an Base in der Lsg.) schneiden.

Quaternäre Sättigungspunkte bei 30° [$Na_2O \cdot 3H_2O + BaO \cdot 2H_2O$ + NaCl] 17,165% Mol.-% Na_2O, 0,020 Mol.-% BaO u. 0,226 Mol.-% H_2Cl_2 (oder 16,939 Mol.-% Na_2O, 0,020 Mol.-% BaO und 0,226 Mol.-% Na_2Cl_2), [$BaO \cdot 2H_2O + BaO \cdot 4H_2O$ + NaCl] 10,775 Mol.-% Na_2O, 0,255 Mol.-% BaO und 0,551 Mol.-% H_2Cl_2, [$BaO \cdot 4H_2O + BaO \cdot 9H_2O$ + NaCl] 9,367 Mol.-% Na_2O, 0,330 Mol.-% BaO und 0,896 Mol.-% H_2Cl_2, [$BaO \cdot 9H_2O + BaCl(OH) \cdot 2H_2O$ + NaCl] 6,236 Mol.-% Na_2O, 0,170 Mol.-% BaO und 3,501 Mol.-% H_2Cl_2, [$BaCl(OH) \cdot 2H_2O + BaCl_2 \cdot 2H_2O$ + NaCl] 5,001 Mol.-% Na_2O, 0,541 Mol.-% BaO und 5,266 Mol.-% H_2Cl_2; die übrigen Punkte, [$BaCl_2 \cdot 2H_2O + BaCl_2 \cdot H_2O$ + NaCl] und [$BaCl_2 \cdot H_2O + BaCl_2$ + NaCl], wurden nicht näher untersucht, da bei diesen der Gehalt der Lsg. an $BaCl_2$ und NaCl sehr gering ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 83—103. 26/10. [5/7.] 1909. Leiden. Anorgan.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

N. Ssurgunow, *Monokline Varietät des Natronalauns.* Durch Umkrystallisieren des Natronalauns gelang es dem Vf., eine andere als die gewöhnliche Form zu erhalten, die eine Holoedrie des monoklinen Systems vorstellt, in drei ausgesprochenen Typen. — Wenn die Lsgg. des Natronalauns bei 20° u. tiefer übersättigt werden, fallen reguläre Krystalle aus, bei Tempp. über 20° monokline. Die Zus. der Krystalle war: $Na_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1909**. 1057—65. 1/11. [Mai.] 1909. Moskau. Mineral. Kabinet des Landwirtsch. Inst.) FRÖHLICH.

G. Urbain, *Die kathodische Phosphorescenz der seltenen Erden.* Die vorliegende, sehr umfangreiche Abhandlung zerfällt in folgende Abschnitte. 1. Einleitung. — 2. Geschichtlicher Überblick über die Arbeiten von CROOKES, LECOQ DE BOISBAUDRAN u. MUTHMANN. — 3. Die Yttererdenfrage. — 4. Prinzip der zur Trennung der Yttererden benutzten Methoden. — 5. Untersuchungsmethoden. — 6. Allgemeine Beobachtungen über die Phosphorescenz der fraktionierten seltenen Erden. — 7. Phosphorescenzoptima der binären Systeme. — 8. Phosphorescenz der seltenen Erden in der Verdünnung mit Kalk. — 9. Die Verdünnungserscheinungen. — 10. Die auf der Unters. der Phosphorescenzspektren beruhende Analyse der seltenen Erden.

— 11. Die Phosphorescenz bei den unzusammenhängenden Spektren der Flußspate. — 12. Schlußfolgerungen. — Den Schluß bilden Abbildungen einer größeren Reihe von Phosphorescenzspektren.

Über den wesentlichen Inhalt der Abhandlung ist bereits kurz aus den C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. I. 389; **1908**. I. 604; II. 583; **1909**. I. 715 berichtet worden. Vgl. hierzu auch URBAIN u. BRUNINGHAUS, C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 839. 1040; C. **1907**. I. 1722; II. 284 und URBAIN u. SCAL, C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 30. 1363; C. **1907**. I. 687; II. 880. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. Chim. et Phys. [8] **18**. 222—376. Okt. u. Nov. 1909.) DÜSTERBEHN.

E. H. Riesenfeld und **F. Seemann**, *Chromiaquotriammine.* Nach WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2673; C. **1906**. II. 1387) kann man bei den Kobaltiaquotriamminen für je 1 Mol. NH_3 je 1 Mol. H_2O einführen, ohne daß eine Änderung im chemischen Verhalten eintritt. Vff. haben bei den Chromiaquotriamminen ein ähnliches Verhalten beobachtet, wodurch die WERNERsche Auffassung neu gestützt wird, daß zum mindesten ein Teil der Metallsalzhydrate komplexe Salze sind. Von der Reihe der Chromiaquotriammine: $[Cl_3Cr(NH_3)_3]$, I., II. u. III. sind nunmehr alle Glieder bis auf $[Cl_3Cr(NH_3)_3]$ bekommt. Sie zeigen (wie auch die Co-Salze) nicht nur im festen Zustande, sondern auch in wss. Lsg. charakteristische Farbenunterschiede; die Hydrate sind daher auch in Lsg. vorhanden. Sogar im Farbenton selbst sind sich die entsprechenden Cr- u. Co-Verbb. sehr ähnlich:

	Me = Co	Me = Cr
$[(NH_3)_3Me \cdot H_2O]$	blaugrüne Lsg.	blaue und grüne Lsg.
$[(NH_3)_3Me \cdot 2H_2O]$	rotblaue Lsg.	violettrote Lsg.
$[(NH_3)_3Me \cdot 3H_2O]$	purpurfarbige Lsg.	purpurfarbige Lsg.

Da bei den typischen Cr- u. Co-Salzen die Färbungen ganz verschieden sind, so muß man annehmen, daß die Farbe eines Salzes mehr durch seine Konstitution als durch das am Aufbau des Kations beteiligte Metall bedingt ist. Man gelangt also auch hier zu dem Schluß, daß Absorption und Elektronengehalt u. -verteilung in engem Zusammenhange stehen.

I. $\left[Cl_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl$ II. $\left[ClCr\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_2$ III. $\left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_3$

IV. $\left[(NH_3)_3Cr\begin{matrix}(OH_2)_2\\Cl\end{matrix}\right]SO_4$ V. $\left[(NH_3)_3Cr\begin{matrix}(OH_2)_2\\NO_3\end{matrix}\right](NO_3)_2$ VI. $\left[(NH_3)_3Cr(OH_2)_3\right]\begin{matrix}Cl_2\\NO_3\end{matrix}$

Wird Chromtetroxydtriammin allmählich in k., verd. HCl eingetragen, so entsteht unter heftiger Rk. (O_2- und Cl_2-Entw.) eine rote Lsg.; durch Zugabe von konz. HCl erhält man *Dichloroaquotriamminchromichlorid* (I.) (WERNER) in rotvioletten, dichroitischen Krystallen; l. in W. mit blauer Farbe; die Lsg. wird beim Erwärmen grün, beim Sieden rot, nach längerem Kochen grün unter Trübung und Abscheidung von Chromihydroxyd. Das Salz läßt sich aus konz., wss. Lsg. durch Zusatz von konzentrierter HCl umkrystallisieren. Bei der Analyse (durch Fällung des Cl mit $AgNO_3$ in der Kälte) schwankten die Werte zwischen 2 und 3 Chloratomen, während nach WERNERs Formel I. nur 1 Cl zu erwarten ist. Diese Erscheinung ist auf einen Übergang des Monaquochlorids in das Di-, bezw. Triaquochlorid zurückzuführen; hierdurch werden die intraradikal gebundenen Cl-Atome in ionogene Cl-Atome verwandelt. Beweis dafür ist der Übergang des blauen Tons bei Zusatz von $AgNO_3$ in einen violettroten. Für die Richtigkeit der Formel sprechen auch die von WERNER beschriebenen Nitrat- und Sulfatderivate.

Neben diesem Chlorid gelang die Darst. *zweier isomerer Monoaquochloride.* Verwendet man, statt der verd. HCl, konz. zur Lsg. des Chromtetroxydtriammins, so scheiden sich nach einiger Zeit aus der hellgrünen Lsg. graue, nadelige Krystalle ab; ziemlich unl. in k. W.; l. in w. W. mit roter Farbe. — Die dritte Modifikation wird gewonnen durch längeres Erwärmen der salzsauren Lsg. von I. auf ca. 60°; es tritt langsam Grünfärbung ein, und man erhält schließlich dunkelgrüne, nadelige Krystalle; geht beim Umlösen aus W. leicht in I. über. Unterschieden sind die 3 Salze durch ihr Verhalten gegen W.: I. löst sich blau, das graue Chlorid grün, das dunkelgrüne ist unl. Da keines der 3 Chloride leicht W. verliert, so ist dieses wahrscheinlich bei allen dreien im Komplex gebunden. Die Isomerie läßt sich nach WERNER durch verschiedene räumliche Anordnung der Gruppen in dem komplexen Radikal erklären.

Bei Siedetemp. werden die wss. Lsgg. der 3 Chloride violettrot, und aus der Lsg. läßt sich durch wenig konz. HCl das *Chlorodiaquotriamminchromichlorid* (II.) gewinnen. Durch den Eintritt eines Mol. H_2O geht also die Farbe der wss. Lsg. von Blau oder Grün in Violettrot über. Das Salz bildet dunkelrote, nadelige Krystalle mit einem leichten Stich ins Violette; ll. in W. (rot). Wird bei der Darst. zuviel HCl zugegeben, so erfolgt leicht Umwandlung in Monaquochlorid; dasselbe geschieht auch bei Zusatz von A. — Daß durch den Wassereintritt eines der Cl-Atome ionogenen Charakter angenommen hat, geht aus der Existenz eines Sulfats (IV.) hervor. Man gewinnt dieses Salz durch tropfenweisen Zusatz von konz. H_2SO_4 zur k., wss. Lsg. von Chlorodiaquotriamminchromichlorid oder Triaquotriamminchromichlorid; der rote Farbenton schlägt dabei in Violett um, und durch A. scheidet sich das blaßviolette Salz als voluminöser Nd. aus; l. in W. (violett); scheint im feuchten Zustand sehr hygroskopisch zu sein. — Das Nitrat (V.) wird dargestellt durch Einw. von konz. HNO_3 auf Chromtetroxydtriammin; nach heftiger Rk. fallen aus der roten Lsg. rosarote Krystalle; kann aus verd. HNO_3 durch rauchende HNO_3 umkrystallisiert werden. Aus dem Nitrat lassen sich durch HCl je nach den Versuchsbedingungen, alle 3 isomeren Monaquochloride gewinnen.

Triaquotriamminchromichlorid (III.), durch Auflösen von Chromtetroxydtriammin in verd. HCl (tiefrot) u. Einleiten von gasförmiger HCl unter Kühlung; hellrote Krystallnadeln; umkrystallisierbar aus W. durch wenig konz. HCl. — Wird zu der konz., wss. Lsg. des Triaquochlorids unter Kühlung tropfenweise konz. HNO_3 zugegeben, so scheidet sich *Triaquotriamminchromidichloridnitrat* (VI.?) ab; zinnoberrote Krystalle; l. in W. (tiefrot). — In dem Salz ist nur eines der Cl-Atome durch NO_3 ersetzt. Daß trotzdem die $3H_2O$-Mol. im Komplex gebunden sind, ist aus der tiefroten Farbe der wss. Lsg. zu schließen (Triaquosalze). Zwei der H_2O-Mol. sind nicht besonders fest gebunden, denn bei längerem Stehen der salpetersauren Lsg., sowie beim Absaugen geht der Farbenton in Blaurot über, und das abgeschiedene Salz ist blaugrau; die Analyse deutet auf das Vorliegen der entsprechenden Monaquoverb. hin. Aus der Lsg. des blaugrauen Salzes in w. W. erhält man Nadeln des Monaquodichlornitrats. Es wurden bei dieser Rk. also zwei H_2O-Mol. abgespalten, während die beiden Chloratome in den Komplex, in direkte Bindung zu dem Zentralatom traten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4222—32. 20/11. [1/10.] 1909. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

L. Moeser und **H. Borck**, *Über Verbindungen, die Eisensuperoxyd, FeO_2, enthalten.* Strontiumferrat liefert bei schwachem Erhitzen unter O_2-Abgabe eine braune M., die, an der Luft stärker erhitzt, wieder O_2 aufnimmt und schwarz wird (EIDMANN, MOESER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2290; C. **1903**. II. 415). Dieselbe schwarze Verb. erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von $Fe(OH)_3$ u. $Sr(OH)_2$

an der Luft oder im O_2-Strom. Zur Darst. dampft man eine Mischung der konz. Lsgg. von Ferrinitrat u. Strontiumnitrat [auf 1 Mol. $Fe(NO_3)_3$ etwa 1—2 Mol. $Sr(NO_3)_2$] zur Trockene, zerreibt und erhitzt im O_2-Strom (nicht über 600°), bis keine Stickoxyde mehr entweichen. Aus den Analysenzahlen geht deutlich hervor, daß in der Substanz das Fe als Eisensuperoxyd, FeO_2, enthalten ist; die Verb. stellt ein *Eisensuperoxydstrontiumoxyd*, $FeO_2 \cdot SrO$, dar. Die Rk. verläuft nach:

$$Fe_2O_3 + 2SrO + O = 2SrFeO_3 = 2SrO,FeO_2.$$

Schwieriger läßt sich das *Eisensuperoxydbariumoxyd*, BaO,FeO_2, erhalten; man gewinnt es aus $Ba(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$ im O_2-Strom bei 400°.

Beide Verbb. sind leicht zerreibliche, lockere, tiefschwarze Substanzen ohne erkennbare Krystallform; sie zerfallen erst über 650° allmählich in Fe_2O_3,SrO, bezw. BaO u. O, der jedoch bei 300—400° unter Rückbildung der Verbb. teilweise wieder aufgenommen wird. W. wirkt in der Kälte sehr langsam ein; sd. W. zers. unter O_2-Entw. Diese Zers. hört jedoch auf, sobald das W. durch gelöstes $Sr(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$ stark alkal. geworden ist; eine 2%ig. Lsg. von $Sr(OH)_2$ z. B. wirkt bei 100° nicht mehr merklich zers. auf SrO,FeO_2. Mit H_2O_2 wird heftig O_2 entwickelt; SS. zers. gleichfalls unter O_2-Entw.; HCl entwickelt Cl_2 u. O_2 nebeneinander, Oxalsäure O_2 und CO_2. Trockenes CO_2 wirkt erst in der Glühhitze ein, feuchtes schon bei gewöhnlicher Temp. — Beide Verbb. wirken *Sauerstoff übertragend;* leitet man Gemische von Luft und Dämpfen von A. oder anderen brennbaren Substanzen über die erhitzten Verbb. (auf Asbest verteilt), so erfolgt Verbrennung zu H_2O und CO_2. Die einmal eingeleitete katalytische Rk. geht unter Glühen weiter. — Verb. von Li_2O mit FeO_2 (?), schwarzer, unl. Nd. beim Oxydieren von $Fe(OH)_3 + Li(OH)$ mit Brom. — Verbb. mit anderen Basen ließen sich nicht gewinnen. — Sehr wahrscheinlich ist in diesen Verbb. das Fe als vierwertig anzunehmen; das FeO_2 spielt die Rolle eines Säureanhydrids. — Eine Verb. von Strontiumhydroxyd mit Eisenoxyd (H. Borck) wird erhalten durch Erwärmen von $Sr(OH)_2$-Lsg. mit Eisenhydroxyd; weißer bis schwach gelblichbrauner Nd.; enthält 1—2 SrO auf 1 Fe_2O_3; ziemlich beständig gegen W.; W. + CO_2, sowie SS. zers. sofort. Beim Erhitzen erfolgt Zers. unter W.-Abgabe u. Braunfärbung; über 300° bildet sich unter O_2-Aufnahme SrO,FeO_2. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4279 bis 4283. 20/11. [28/10.] 1909. Gießen. Univ.-Lab.) Jost.

Le Chatelier und **S. Wologdine**, *Über die Phosphide des Eisens.* In der Literatur sind zur Zeit 9 Eisenphosphide beschrieben, u. zwar: Fe_6P, Fe_4P, Fe_3P, Fe_5P_2, Fe_2P, Fe_4P_3, FeP, Fe_3P_4 u. Fe_2P_3. Von diesen 9 Eisenphosphiden existieren, wie Vff. nachweisen konnten, die Verbb. Fe_6P, Fe_4P, Fe_5P_2, Fe_4P_3 u. Fe_3P_4 nicht. — 1. Fe_3P. Dieses bereits von Stead isolierte Phosphid läßt sich auch durch Erhitzen von 9 Tln. reduziertem Fe mit 1 Tl. P, Pulverisieren der Reaktionsmasse und Behandeln der letzteren mit einem Magnet erhalten. Der am stärksten magnetische Teil der M. zeigt die Zus. Fe_3P. Außerdem kann man diese Verb. durch Zusammenschmelzen von Kupferphosphid mit der nötigen, aus Vorverss. sich ergebenden Menge Fe darstellen. Die erkaltete M. besteht aus 2 Schichten, von denen die obere nahezu reines Fe_3P ist; man pulverisiert diesen Anteil und unterwirft ihn der Einw. eines Magnets. F. 1110°, D. 6,74, magnetischer Umwandlungspunkt 445—435°, unl. in verd. SS., l. in konz. HCl unter Entw. von reinem H, besitzt bei gewöhnlicher Temp. kaum ein Drittel der Durchlässigkeit des reinen Fe. Fraglich ist noch, ob dieses Phosphid mit dem folgenden von der Zus. Fe_2P eine feste Lsg. bilden kann.

2. Fe_2P. Leicht darstellbar nach dem Verf. von Maroneau, ferner durch Abtrennung der nicht magnetischen Anteile des bei der Darst. des Phosphids Fe_3P

aus Fe u. P (s. o.) erhaltenen Reaktionsprod., oder auch unter gewissen Bedingungen durch Reduktion der Eisenphosphate auf alumino-thermischem Wege. F. 1290°, D. 6,56, magnetischer Umwandlungspunkt 80°, etwa 50 mal weniger magnetisch als das Phosphid Fe_3P, unl. in h. konz. SS., l. in sd. Königswasser.

3. FeP. Wird gewonnen durch wiederholtes Überleiten von Phosphordämpfen über fein pulverisiertes Fe_2P bei Rotglut, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. D. 5,76, magnetischer Umwandlungspunkt 48°, ist $1^1/_2$ mal stärker magnetisch, als das Phosphid Fe_2P. — 4. Fe_2P_3. Entsteht beim Überleiten von mit P_2J_4-Dämpfen beladenem H über reduziertes Fe. Stahlgraue Krystalle, D. 4,5, ist um 75 mal schwächer magnetisch, als das Phosphid FeP; bei —50° ist der Magnetismus dreimal stärker, als bei gewöhnlicher Temp. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 709—14. [2/11.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

E. Wedekind und **H. Baumhauer**, *Über kolloides Thorium.* (Vgl. WEDEKIND, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 289; C. **1908**. II. 20.) Thorium geht außerordentlich leicht in den kolloiden Zustand über. Man verreibt rohes Thoriummetall (95—96%ig.; Darst. wird später beschrieben) in einer gläsernen Reibschale mit rauher Oberfläche unter k., verd. Essigsäure und wäscht mit W. auf einem Filter aus, bis schließlich bei einem bestimmten Punkte das Th kolloid durch das Filter geht. Das so dargestellte *Thoriumhydrosol* (im auffallenden Licht grauopalescierend, im durchfallenden bräunlich; ziemlich beständig, wenn auch etwas weniger als bei Zr) verhält sich gegen Elektrolyte und im elektrischen Potentialgefälle ähnlich wie Zr. Sichere Koagulation erreicht man durch Ausfrieren. Bezüglich der Emanationsabgabe entsprachen 0,0235 g kolloides Thorium (in 23,5 ccm W. aufgeschlämmt) 0,111 g *Thoriummetall*; *Radioaktivität* des letzteren 15,4 Urankaliumsulfateinheiten, des *Thoriumoxyds*, aus dem dieses dargestellt wurde, 8,6. Das Sol ist außerordentlich empfindlich gegen den O_2 der Luft; infolgedessen enthielt das *Thoriumgel* 78% Thoriumoxyd. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 191—93. Okt. [Sept.] 1909. Tübingen.) GROSCHUFF.

P. Kusnezow, *Über labile Modifikationen von Tetrahydraten des Manganchlorürs und Manganbromürs.* (Ann. Chim. et Phys. [8] **18**. 214—22. — C. **1909**. II. 680.) FRÖHLICH.

Rudolf Ruer, *Das System Nickel-Eisen.* Das Schmelzdiagramm des Systems Ni-Fe zeigt nach GUERTLER u. TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. **45**. 205; C. **1905**. II. 108) zwischen 20 und 35% Ni horizontalen Verlauf. Dies läßt (vgl. RUER, Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 1; **64**. 371; C. **1907**. II. 4; **1908**. II. 1662) auf eine Verb. (4—2 At. Fe auf 1 At. Ni) schließen. Vf. beabsichtigt, das Diagramm unter Verwendung möglichst reiner Stoffe nachzuprüfen. (Metallurgie **6**. 679—80. 8/11. 1909. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

N. Beketow, *Ein Versuch, die Eigenschaften des Radiums zu erklären.* Das chemische Verhalten der Elemente deutet darauf hin, daß der Energieinhalt derselben sehr groß ist. Wahrscheinlich befindet sich die Materie eines Atoms in fortwährender (wirbelartiger) Bewegung. Obwohl im allgemeinen die Atome sehr stabile Systeme darstellen, so kann dennoch diese innere Energie auch Ursache ihrer Zerstörung sein, wie dies beim Radium der Fall ist. — In den verschiedenen Elementreihen findet mit wachsendem At.-Gew. auch ein Anwachsen ihrer Atomenergie statt — besonders stark, wenn zugleich auch das Atomvolumen zunimmt. Deshalb sind auch Elemente mit großen Atomvolumina sehr reaktionsfähig. — Die Atomenergie setzt sich wahrscheinlich aus der eigentlichen chemischen Energie zusammen, die bei chemischen Wrkgg. zum Vorschein kommt — und aus der Be-

wegungsenergie der kleinsten Teilchen, aus welchen jedes Atom zusammengesetzt ist. Beim Zerfall der Atome wird diese Bewegungsenergie in andere Energieformen umgewandelt, wie dies beim Radium beobachtet wird. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1909**. 879—86. 1/10. 1909.) v. ZAWIDZKI.

A. Mazzucchelli, *Über die komplexen Säuren des Molybdäns.* Mitbearbeitet von **M. Borghi** und **G. Zangrilli**. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 963; C. **1907**. II. 883.) *Ammoniummolybdoxalat* nimmt in Ggw. von H_2O_2 an Löslichkeit zu unter B. einer gelben Fl., aus der (1 Tl. Salz gegen 1,4% 10%ig. H_2O_2) sich allmählich Krystalle der *Zus.* $(N_2H_4)_2C_2O_4, MoO_4$ abschieden. Infolge der Hydrolyse dieser Persalze lassen sie sich durch A. nicht fällen. Die sauren Molybdoxalate $MoHC_2O_4, MoO_3$ ändern bei Addition von H_2O_2 ihre Zus., das saure K-Salz liefert eine Verb. annähernd der Zus. $K_2C_2O_4, 2MoO_4, 3H_2O$, das entsprechende NH_4-Salz ein Pulver $(NH_4)_2C_2O_4, 2MoO_4, 3H_2O$, wl. in w., fast unl. in k. W., damit sich hydrolysierend. Das saure Na-Salz gab in nicht sehr konz. Lsg. mit A. die *Verb.* $Na_2C_2O_4, 2MoO_4$. Molybdjodate, -phosphate und -arseniate ließen sich nicht in feste Persalze überführen, ebensowenig *Molybdäntartrate*, doch ließ sich deren Existenz in Lsg. durch polarimetrische Beststt. nachweisen. Eine Lsg. von $(NH_4)_2C_4H_4O_6, MoO_3$ mit der äquivalenten Menge H_2O_2 änderte z. B. sein molekulares Drehungsvermögen, bezogen auf Weinsäure, von +528 auf +203°, wohl infolge B. eines Salzes $(NH_4)_2C_4H_4O_6, MoO_4$. Vf. berichtet noch über kryoskopische Beststt. zum Nachweis der Addition von H_2O_2 an verschiedene komplexe Molybdänsäuren, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 259—64. 17/10. 1909. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Organische Chemie.

A. Werner, *Zur Frage nach den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution.* (Vorläufige Mitteilung.) Die farbigen additionellen Verbb. von aromatischen Polynitrokörpern und aromatischen Kohlenwasserstoffen, bezw. Aminen gehören wahrscheinlich in die gleiche Gruppe farbiger Mol.-Verbb. wie die Chinhydrone etc. und dürften auch zu den intensiv farbigen Salzen der Nitrophenole in Beziehung stehen. Durch Aufklärung der Konstitution der genannten Additionsverbb. werden sich Anhaltspunkte für die Beurteilung vieler, scheinbar recht verschiedenartiger Substanzen ergeben. — Die Kettung der mit dem Nitrokörper verbundenen Komponenten kann vermittelt werden durch Wasserstoff (der entweder an O oder aromatisch gebunden ist), durch den aromatischen Kern (infolge seines ungesättigten Charakters) oder schließlich durch die Nitrogruppe. Da Polynitrokörper, die keinen H in der erwähnten Bindung enthalten, trotzdem noch farbige Additionsverbb. zu bilden vermögen, so kommt dem H keine ausschlaggebende Rolle zu; *Trinitromesitylen* (farblos) gibt z. B. mit Dimethylanilin eine orangegelbe, mit Diäthylanilin eine gelbe, mit Anilin eine schwach gelbe Lsg. — Um die Bedeutung des aromatischen Kerns festzustellen, untersuchte man wasserstofffreie, fette Nitroverbb. In Bzl. löst sich das farblose *Tetranitromethan* gelb, in Toluol noch etwas intensiver, in m-Xylol goldgelb; Naphthalin wird von Tetranitromethan leuchtend orangegelb, Anthracen rötlichbraun, Acenaphthen dunkelbraunrot, Fluoren rotgelb, Diphenyl gelb, Phenanthren und Reten gelbrot aufgenommen. Da bei *Pikrinsäure* die gleichen Farbabstufungen zu beobachten sind, so ist die Erscheinung unabhängig vom aromatischen Kern und kann mithin nur beruhen auf der Fähigkeit der Nitrogruppe, neue Bindungen einzugehen.

Mit aromatischen Aminen zeigt Tetranitromethan gleichfalls intensive Farben-

erscheinungen (häufig auch nach einiger Zeit heftige Rk.). — *Chlorpikrin* gibt mit o-Toluidin, Dimethyl-, Diäthyl- und Methylanilin braungelbe Lsgg.; Anethol und Eugenol lösen sich mit gelber, Isoeugenol mit goldgelber Farbe. In Tetrachlormethan lösen sich alle diese Stoffe farblos. — Bezüglich der Art der Beteiligung der KW-stoffe an der B. der Verbb. hat sich gezeigt, daß außer aromatischen KW-stoffen auch ungesättigte aliphatische Farberscheinungen zeigen; es entstehen mit $C(NO_2)_4$ goldgelbe Lsgg. Demnach ist *Tetranitromethan ein Reagens zum Nachweis von Lückenbindungen in KW-stoffen.* Auch Fettsäuren, bei denen die Äthylenbindung nicht der COOH-Gruppe benachbart ist, lösen sich gelb (Linolsäure); SS. mit α-ständiger Lückenbindung (Acrylsäure) geben dagegen farblose Lsgg. Die Farbe wird um so intensiver, je ungesättigter der Zustand der Lückenbindung ist; Anethol liefert eine dunkelbraunrote, Eugenol eine braunrote, Isoeugenol eine schwarzbraune (nach einiger Zeit heftig reagierende) Lsg.; Dibenzyl löst sich orangegelb, Stilben gelbrot. — Mit *Trimethylamin* in Lg. gibt $C(NO_2)_4$ sofort dunkelbraune Färbung; die Nitrogruppe kann sich also auch an Aminstickstoff anlagern: $R{\cdot}NO_2 \cdots N{<}^{R}_{R}$. Damit erklärt sich die Tatsache, daß zahlreiche Amine mit Polynitroverbb. viel intensiver farbige Verbb. geben, als die KW-stoffe, von denen sie sich ableiten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4324—28. 20/11. [4/11.] 1909. Zürich. Univ.-Lab.) JOST.

S. M. Losanitsch, *Über die Elektrosynthesen. IV.* (III.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2683; C. **1908**. II. 1255.) Setzt man *Isopentan* (Kp. 30—31°) im Elektrisator der stillen elektrischen Entladung aus, so erfolgt Kondensation unter Gasabscheidung; das Gas besteht aus *Wasserstoff* u. *Methan* u. enthält ca. 5 Vol.% ungesättigte KW-stoffe. Nach Abdest. des unveränderten Isopentans bildet das kondensierte Prod. eine ölige, angenehm riechende Fl., ll. in Ä., weniger l. in A. Wird Wasserdampf hindurchgeblasen, so bildet der nichtflüchtige Teil eine dicke, gelbliche, klare M., der flüchtige eine farblose, leichtbewegliche, wohlriechende Fl. Die Analyse der Fraktionen der letzteren zeigt, daß höhere gesättigte und (vorwiegend) ungesättigte Verbb. vorliegen, die O_2 aus der Luft aufgenommen haben. — *Hexan* liefert bei gleicher Behandlung ein Gas mit 40 Vol.-% H_2, 58 Vol.-% gesättigten und 2 Vol.-% ungesättigten KW-stoffen. Das Kondensat wurde wie oben behandelt; es enthielt hauptsächlich gesättigte Produkte. — Methyl- oder Äthylalkohol liefern unter Einw. der stillen elektrischen Entladung langsam aldehydartige Prodd.; bei *Äthyläther* verläuft die Rk. sehr schnell unter starker Gasentw. Das Gas enthält 80 Vol.-% Methan, 20 H_2, daneben wenig ungesättigte KW-stoffe und CO; das kondensierte Prod., eine gelbliche, bewegliche Fl., besitzt Formaldehydgeruch und gibt eine starke Aldehydrk. Auf Grund der Analyse der einzelnen Fraktionen läßt sich der Verlauf der Rk. darstellen durch:

$$(C_2H_5)_2O = CH_2O + CH_4 + C_2H_4.$$

Hierbei wird das *Äthylen* zum größten Teil weiter kondensiert. *Formaldehyd* und Ä. bilden *Äthylal:* $CH_2O + (C_2H_5)_2O = CH_2(O{\cdot}C_2H_5)_2$.

Wird *Acetaldehyd* der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt, so kondensieren sich nur 20%, das Übrige vergast (gleiche Raumteile *Kohlenmonoxyd* u. Methan neben wenig H_2 u. Äthylen). Ferner bildet sich eine beträchtliche Menge Formaldehyd, der sich weiter polymerisiert. Das Kondensat, eine grünlichgelbe, bewegliche Fl., riecht aldehydartig und zeigt die Aldehydrk.; Kp. 70—190°; ll. in A. und Ä.; nur teilweise in W.; es ist ein Gemisch Polymerer von Acet- u. Formaldehyd: $2C_2H_4O{\cdot}H_2O$; $2CH_2O{\cdot}3C_2H_4O{\cdot}H_2O$ u. $3CH_2O{\cdot}3C_2H_4O$. — *Ameisensäure* zers. sich

im Elektrisator in W. und CO, *Essigsäure* liefert daneben noch eine teerige M., die durch Kondensation des Methyls entstanden ist. — *Äthylacetat* liefert H_2, Methan, CO u. eine gelbliche, aldehydartig riechende Fl., die bei der Dest. Paraformaldehyd, dimolekularen Acetaldehyd, eine Verb. von Formaldehyd und Äthylacetat und ein höheres Polymeres des Acetaldehyds ergibt.

Bei der Zers. von *Chloroform*, die ziemlich schnell verläuft, bildet sich unter HCl-Abspaltung eine dicke, ölige Fl., aus der sich *Hexachloräthan*, C_2Cl_6, isolieren ließ; klare Prismen aus A.-Ä. von camphcrartigem Geruch; F. 185°. — Die gleichen Prodd. erhält man aus *Kohlenstofftetrachlorid*, CCl_4, in H_2-Atmosphäre. — Unterwirft man elektrokondensiertes *Äthylen* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4664; C. **1908**. I. 328) der Wasserdampfdest., so bildet der flüchtige Teil eine farblose, ölige Fl. ($C_{16}H_{30}$), der nichtflüchtige eine rote, dicke, klare M. ($C_{26}H_{44}$); beide ziehen O_2 aus der Luft an. — In ähnlicher Weise wurde das im Elektrisator kondensierte *Benzol* (l. c.) verarbeitet. Die Analysen deuten auf die Verbb. $(C_6H_6)_n$, bezw. $C_{24}H_{26}$ hin. — Das elektrokondensierte Prod. aus *Benzol und Wasserstoff* (l. c.) liefert bei der Wasserdampfdest. als flüchtigen Anteil eine farblose, ölige Fl. vom Kp. 241—243° ($C_{12}H_{14}$). Der nichtflüchtige Teil ($C_{28}H_{34}$) ist eine rote, dicke, klare M. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4394—4400. 20/11. [1/10.] 1909. Belgrad. I. Chem. Inst. der Univ.)
JOST.

K. A. Hofmann und **H. Kirmreuther**, *Metallsalze von Monochlor- und Monobromacetylen.* Das aus Acetylentetrabromid und alkal. Quecksilbercyanidlsg. gewonnene, sehr beständige *Mercuritribromäthylenid* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 314; C. **1908**. I. 816) bildet monokline, prismatische (STEINMETZ) Krystalle aus Chlf. Entsprechend der Beobachtung, daß alkal. Hg-Cyanidlsg. Abspaltung von Halogenwasserstoff bewirkt, erhält man aus *Dichloräthylen*, CHCl : CHCl, mit alkal. $Hg(CN)_2$ *Mercurichloracetylid*, $Hg(C : CCl)_2$ in guter Ausbeute; dünne Tafeln von quadratischem Umriß aus h. Chlf.; zeigt starke Doppelbrechung und Streifung längs der Kanten; verpufft bei 195°. Die Substanz ist identisch mit dem früher (l. c.) auf umständlichem Wege erhaltenen Chloracetylid. Beim Erwärmen mit KCN-Lsg. und Lauge liefert Mercurichloracetylid reines *Chloracetylen*, CH : CCl. Dieses läßt sich auch durch Kochen von Dichloräthylen mit alkoh. KOH gewinnen; doch hat das Verf. den Nachteil, daß das in A. sll. Gas beim Auseinandernehmen des App. infolge seiner Selbstentzündlichkeit Explosionen verursacht. Da das so gewonnene Chloracetylen auch nicht frei von Aldehyd ist, so bewirkt man die Reindarst. zweckmäßig aus Hg-Chloracetylid und alkal. KCN-Lsg. in H_2-Atmosphäre.

Außer dem n. Ag-, Cu- und Mercurisalz bildet das Monochloracetylen mit Quecksilberchlorid *Trischlorquecksilberessigsäure*, $(ClHg)_3C \cdot COOH$; schweres weißes, krystallines Pulver; bläht sich beim Erhitzen auf und hinterläßt eine sehr voluminöse Kohle, während Kalomel sublimiert. Verd., h. HCl löst unter Spaltung in $HgCl_2$ und Essigsäure; KCN-Lsg. bildet $Hg(CN)_2$ und Acetat; k. verd. KOH löst klar, beim Erwärmen fällt polymere Quecksilberessigsäure. — Setzt man bei der Darst. Na-Acetat zu, so hat der weiße, pulverige Nd. die Zus. der *Dichlormonohydroxytriquecksilberessigsäure*, $(ClHg)_2(HO \cdot Hg)C \cdot COOH$, zeigt aber dasselbe Verhalten wie die Trichlorsäure; beide SS. liefern beim Fällen der Lsg. in k., verd. KOH mit CO_2 die *Trishydroxyquecksilberessigsäure*, $(HOHg)_3C \cdot COOH$; gelblichweißes Pulver; verpufft schwach beim Erhitzen; wird durch HCl oder KCN sofort gespalten.

Mercurichloracetylid eignet sich zur Darst. von gemischten Kohlenstoffhalogeniden. Durch Einw. von Jod in Ä. entsteht *Chlortrijodäthylen*, $CClJ : CJ_2$; licht grüngelbe, langgestreckte Platten aus Eg., die lebhafte Polarisationsfarben zeigen und parallel der langen Kante auslöschen; F. 78—80°; verliert bei höherer Temp. Jod; der Rückstand verpufft schließlich unter Flammenerscheinung. — *Mer-*

curimonobromacetylid, $Hg(C:CBr)_2$, aus Dibromäthylen und alkal. Hg-Cyanidlsg. oder beim Einleiten des aus Tribromäthylen und alkoh. KOH entwickelten Gasgemisches in alkal. Hg-Cyanidlsg.; starkglänzende, dünne, rechteckige Platten aus Chlf.; schwärzt sich bei 153—155° und verpufft dann unter Feuererscheinung und starker Rußbildung (starker Geruch nach den Oxydationsprodd. des Bromacetylens); zwl. in Chlf., A., Ä., unl. in k. W.; detoniert beim Reiben auf Ton; ist mit Wasserdampf flüchtig. Sd., verd. HCl spaltet in $HgCl_2$ und *Monobromacetylen;* ebenso spaltet h. KCN-Lsg.; H_2S wirkt nur langsam. Durch Anlagerung von $HgBr_2$ entsteht eine Hg-substituierte Essigsäure. — Monobrom- u. -chloracetylen entzünden sich an der Luft von selbst und verbrennen bei mangelhaftem Luftzutritt unter Rußabscheidung; in Ggw. von viel Luft erfolgt Explosion. Chloracetylen ist in W. bedeutend l.; vor Auseinandernehmen des App. muß daher das gelöste Gas mittels durchgeleiteten H_2 vertrieben werden. In Ag-NH_3-Lsg. erzeugt Chloracetylen einen weißen Nd., der am Licht sehr schnell braun wird und, getrocknet, bei schwachem Reiben viel heftiger explodiert als Acetylensilber; KCN macht das Gas wieder frei; verd. HCl veranlaßt Explosionen. — Auch der in Cu-NH_3-Lsg. entstehende orangegelbe Nd. explodiert viel leichter und heftiger als Cuproacetylid; er ist leicht veränderlich, entwickelt Chloracetylen mit HCl oder KCN-Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4232—38. 20/11. [28/10.] 1909. München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.) JOST.

F. B. Dains und **E. W. Brown**, *Über Reaktionen von Formamidinderivaten.* 2. Mitteilung. (Vgl. DAINS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2496; C. **1902**. II. 436.) Substituierte Formamidine reagieren mit Körpern, die Methylengruppen enthalten, wie Acetessigester, Acetylaceton etc. nach der Gleichung:

$$RNHCH:NR + CH_2XY = RNHC:CXY + RNH_2.$$

Enthält die Methylenverb. eine Carboxäthylgruppe, so tritt noch die Rk.:

$$RNHCH:CXCO_2C_2H_5 + RNH_2 = C_2H_5OH + RNHCH:CXCONHR$$

ein. Die Ausbeute bei der zweiten Rk. hängt von der Natur des Esters ab. Malonester gibt quantitativ, Acetessigester 50—60%, Cyanessigester gar kein Amid. Die Leichtigkeit der ersten Rk. scheint von dem positiven oder negativen Charakter des Moleküls abzuhängen. Benzylcyanid und Desoxybenzoin reagieren schwerer als der mehr negative Malonester und Acetessigester etc.

Di-α-naphthylformamidin, $C_{21}H_{16}N_2 = C_{10}H_7N:CHNHC_{10}H_7$, entsteht leicht in guter Ausbeute beim Erhitzen äquimol. Mengen α-Naphthylamin und Orthoameisensäureester. — *α-Naphthalid des α-Naphthalidomethylenmalonsäureäthylesters*, $C_{26}H_{22}O_3N_2 = C_{10}H_7NHCH:C(CO_2C_2H_5)CONHC_{10}H_7$, aus dem Amidin und Malonester bei 3-stünd. Erhitzen auf 150°, gelbe Nadeln, F. 162°, wl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Geht bei Einw. von Br in Chlf. in das *Monobromderivat*, $C_{26}H_{21}O_3N_2Br$, über. Gelbe Krystalle (aus Eg.), F. 227°. Beim Erhitzen des Br-Prod. mit α-Naphthylamin entsteht nicht das erwartete Dinaphthylprodukt, sondern *Dinaphthylharnstoff* (F. 285°). — *β-Naphthalid des β-Naphthalidomethylenmalonsäureäthylesters*, $C_{26}H_{23}O_2N_3$, feine, gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 172°, wl. in h. A. — *β-Naphthalidomethylenmalonanilid*, $C_{26}H_{21}O_2N_3 = C_{10}H_7NHCH:C(CONHC_6H_5)_2$, aus Malonanilid u. β-Naphthylformamidin, hellgelbe Nadeln, F. 289°, wl. in A. u. Eg. — *m-Toluidid des m-Toluidomethylenmalonsäureäthylesters*, $C_{20}H_{22}O_3N_2 = CH_3C_6H_4NHCH:C(CO_2C_2H_5)CONHC_6H_4CH_3$, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 95°. — *Methenyldi-o-phenetidin*, $C_{17}H_{20}O_2N_2 = CH(:NC_6H_4OC_2H_5)(NHC_6H_4OC_2H_5)$, aus o-Phenetidin u. Orthoameisensäureester bei 140°. Weiße Nadeln (aus Lg.), F. 81°, ll. in A. [Chloroplatinat, $(C_{17}H_{20}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$, rote Krystalle, F. 178°]. Geht bei Einw. von Malon-

ester bei 130° in das *o-Äthoxyanilid des o-Äthoxyanilidomethylenmalonsäureäthylesters*, $C_{22}H_{26}O_5N_2$, über. Weiße Nadeln (aus A.), F. 110°, zl. in A.

Derivate des Acetessigesters. *Acetessigsäure-p-bromanilid*, $C_{10}H_{10}O_2NBr$, aus Acetessigester und p-Bromanilin bei 135°. Dünne Blättchen (aus Bzl. + Lg.), F. 137,5°, wl. in W. und in Bzl. + Lg. Ist nicht identisch mit der von KNORR (LIEBIGS Ann. **236**. 79) durch Einw. von Br auf Acetessigsäureanilid dargestellten Verb. $CH_3COCHBrCONHC_6H_5$ (F. 138°). Ein Gemisch der beiden Verbb. schmilzt bei 117°. Bei Einw. von Diphenylformamidin bei 125° geht Acetessigsäure-p-bromanilid in *Anilidomethylenacetessigsäure-p-bromanilid*, $C_{17}H_{15}O_2N_2Br$, über. Feine, schwach gelbliche Krystalle (aus A.), F. 158°. — *p-Bromanilidomethylenacetessigsäure-p-bromanilid*, $C_{17}H_{14}O_2N_2Br_2 = BrC_6H_4NHCH : C(COCH_3)CONHC_6H_4Br$, aus Di-p-bromdiphenylformamidin und Acetessigester bei 125°, weiße Nadeln, F. 190°, zl. in A., Eg. Daneben entsteht *p-Bromanilidomethylenacetessigsäureäthylester*, $C_{13}H_{14}O_3NBr = BrC_6H_4NHC : C(COCH_3)CO_2C_2H_5$, weiße Nadeln, F. 107°, ll. in A. — *p-Toluidomethylenacetessigsäureanilid*, aus Acetessigsäureanilid u. Di-p-tolylformamidin, $C_{18}H_{18}O_2N_2$, F. 142°, wl. in h. A. — *ψ-Cumidomethylenacetessigsäure-ψ-cumidid*, $C_{23}H_{28}O_2N_2$, weiße Krystalle (aus Eg.), F. 183°. — *ψ-Cumidomethylenacetessigsäureäthylester*, $C_{16}H_{21}O_3N$, weiße Klumpen, F. 98°, sll. in A. — *Dianisylformamidin*, aus Anisidin und Orthoameisensäureester durch Erhitzen auf 140°, F. 105° (aus Bzl. + Lg.). Geht bei Einw. von Acetessigester bei 150° in *o-Methoxyanilidomethylenacetessigsäureäthylester*, $C_{14}H_{17}O_4N$, über. Nadeln (aus A.), F. 112°. — *p-Äthoxyanilidomethylenacetessigsäure-p-äthoxyanilid*, $C_{21}H_{24}O_4N_2$, aus Methenyldi-p-phenetidin u. Acetessigester bei 150°. Feine, gelbe Krystalle, F. 138°, ll. in A. — Di-α-naphthylformamidin gibt mit Acetessigester *α-Naphthalidomethylenacetessigsäure-α-naphthalid*, $C_{25}H_{20}O_2N_2$ (feine, gelbe Nadeln, F. 167—168°, wl. in h. A.) und *α-Naphthalidomethylenacetessigsäureäthylester*, $C_{17}H_{17}O_3N$, F. 92°, sll. in A., zl. in Ligroin. — Das Naphthalid (F. 167°) gibt in Chlf. mit 1 Mol. Br ein *Dibromid*, $C_{25}H_{20}O_2N_2Br_2$, schweres, gelbes Pulver, F. 226°, fast unl. in h. Eg. Im allgemeinen ist das Br in diesen Methylenverbb. lose gebunden, da sie die Tendenz besitzen, Monobromverbb. zu bilden, oder das Br beim Umkrystallisieren abzuspalten. — *β-Naphthalidomethylenacetessigsäure-β-naphthalid*, $C_{25}H_{20}O_2N_2$, hellgelbe Körner (aus Eg.), F. 184°. — *β-Naphthalidomethylenacetessigsäureäthylester*, $C_{17}H_{17}O_3N$, farblose Klumpen (aus Lg.), F. 95°, sll. in A.

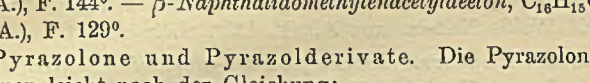
Mit Cyanessigester reagieren die Formamidine bei 125° unter Bildung eines Amids u. des Aminomethylenderivates. *ψ-Cumidinomethylencyanessigsäureäthylester*, $C_{15}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2NHCH : C(CN)CO_2C_2H_5$, weiße Nadeln (aus Eg.), F. 196°. — *α-Naphthalidomethylencyanessigsäureäthylester*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, schwach gelbe Nadeln (aus A.), F. 146°. — *β-Naphthalidomethylencyanessigsäureäthylester*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, bräunlichgelbe Nadeln (aus A.), F. 152°.

Derivate des Benzylcyanids. *m-Toluidomethylenbenzylcyanid*, $C_{16}H_{14}N_2 = CH_3C_6H_4NHCH : C(CN)C_6H_5$, aus Benzylcyanid u. m-Tolylformamidin bei 160—180°. Silbergraue Blätter (aus A. oder Lg.), F. 126°. — *β-Naphthalidomethylenbenzylcyanid*, $C_{19}H_{14}N_2$, entsteht erst bei 200°. Feine, gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 194°, wl. in. h. A. — *α-Naphthalidomethylendesoxybenzoin*, $C_{25}H_{19}ON = C_{10}H_7NHCH : C(C_6H_5)\cdot COC_6H_5$, entsteht leicht bei 150° aus Desoxybenzoin und Di-α-naphthylformamidin. Rotbraune Nadeln (aus A.), F. 161°.

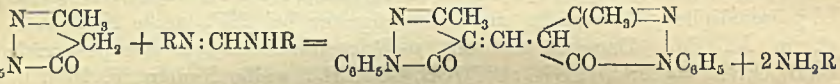
Acetylaceton reagiert schon bei 125° mit Formamidinen. *o-Toluidomethylenacetylaceton*, $C_{13}H_{15}O_2N = CH_3C_6H_4NHCH : C(COCH_3)_2$, weiße Nadeln (aus Lg.), F. 124°. — *m-Toluidomethylenacetylaceton*, $C_{13}H_{15}O_2N$, farblose Nadeln, F. 75°, sll. in A. — *o-Phenetidylmethylenacetylaceton*, $C_{14}H_{17}O_3N$, farblose Nadeln (aus Lg.), F. 115—116°. — *α-Naphthalidomethylenacetylaceton*, $C_{16}H_{15}O_2N$, breite, gelbe Nadeln

(aus A.), F. 144°. — *β-Naphthalidomethylenacetylaceton*, $C_{16}H_{15}O_2N$, bräunliche Nadeln (aus A.), F. 129°.

Pyrazolone und Pyrazolderivate. Die Pyrazolone reagieren mit Formamidinen leicht nach der Gleichung:



unter B. von Aminomethylenpyrazolon, stark gelb oder rot gefärbten Verbb. Zuweilen reagiert auch die Iminogruppe des Formamidins unter B. von Methenyldipyrazolon entsprechend der Gleichung:

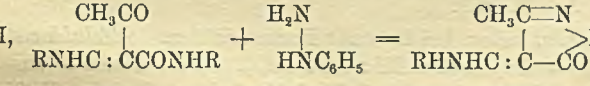


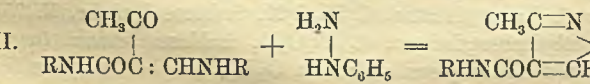
Diese Rk. entspricht der von CLAISEN (LIEBIGS Ann. **297**. 16; C. **97**. II. 833) angegebenen B. von Methenyldipyrazolonen aus Orthoameisensäureester.

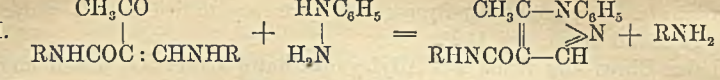
1-Phenyl-3-methyl-4-anilidomethylen-5-pyrazolon, $C_{17}H_{15}ON_3$, entsteht aus Methylphenylpyrazolon u. Diphenylformamidin bei 130—150°. Breite, gelbe Nadeln (aus A. und Eg.), F. 154°, l. in konz. H_2SO_4, aus der schwefelsauren Lsg. wird es durch W. unverändert gefällt. Als Nebenprodukt wird *Methenylbismethylphenylpyrazolon*, $C_{21}H_{18}O_2N_4$, gebildet. Orangerote Nadeln, F. 180°, wl. in A. u. Eg. Entsteht auch quantitativ aus Methylphenylpyrazolon und β-Naphthalidomethylenmethylphenylpyrazolon bei 150°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-β-naphthalidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{21}H_{17}ON_3$, aus Methylphenylpyrazolon u. Di-β-naphthylformamidin, gelblichbraune Nadeln (aus A.), F. 177°. Die entsprechende *α-Naphthalidoverb.* bildet tief gelbe Krystalle, F. 122°. Diese geht beim Kochen mit alkoh. KOH in eine rote Verb., F. 174°, über. — *1-Phenyl-3-methyl-4-p-bromanilidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{17}H_{14}ON_3Br$, dunkelbraune Nadeln (aus A.), F. 168°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-p-toluidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{18}H_{17}ON_3$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 164°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-ψ-cumidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{20}H_{21}ON_3$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 171°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-p-äthoxyanilidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{19}H_{19}O_2N_3$, rötlichgelbe Krystalle, F. 162°.

1,3-Diphenylpyrazolon reagiert mit Formamidinen leicht bei 125°. *1,3-Diphenyl-4-anilidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{22}H_{17}ON_3$, aus Diphenylpyrazolon u. Diphenylformamidin, feine, gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 140°. — *1,3-Diphenyl-4-o-toluidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{23}H_{19}ON_3$, aus Diphenylpyrazolon und Di-o-tolylformamidin, gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 146°. — *1,3-Diphenyl-4-β-naphthalidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{26}H_{19}ON_3$, aus Diphenylpyrazolon und Di-β-naphthylformamidin, gelbe Krystalle, F. 192°, wl. in Eg.

Pyrazolsynthesen. RÜGGEBERG (Diss., Freiburg **1904**) hat aus Acetessigester und Anilidomethylenbenzoylessigsäureanilid, bezw. o-Toluidomethylenbenzoylessigsäureanilid Verbb. erhalten, die er als Pyrazolone auffaßt. Da sie von den eben beschriebenen Prodd. der Einw. von Formamidinen auf Pyrazolone verschieden sind, haben Vff. sie nochmals dargestellt. Zur B. von Pyrazolderivaten können die in den folgenden 3 Gleichungen wiedergegebenen Rk. führen:







Da die entstehenden Prodd. von den oben beschriebenen Körpern verschieden sind, so kann der Reaktionsverlauf nicht der Gleichung I. entsprechen. Daß die CONHR-Gruppe unverändert bleibt, ergibt sich daraus, daß Anilidomethylenacetessigsäureanilid und p-Toluidomethylenacetessigsäureanilid dasselbe Pyrazolderivat liefern. Daß aber III. den Reaktionsverlauf zutreffend wieder gibt, ist daraus zu entnehmen, daß die aus β-Naphthalidomethylenacetessigester erhaltenen Pyrazolderivate mit der 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure u. ihrem Ester (CLAISEN, LIEBIGS Ann. **295**. 312; C. **97**. I. 974) identisch sind.

Das *Anilid der 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure*, $C_{17}H_{15}ON_3$, entsteht aus Anilidomethylenacetessigsäureanilid u. Phenylhydrazin bei 2-stünd. Erhitzen in A. Weiße Krystalle (aus A. und Bzl.), F. 183°. — *p-Tolylamid der 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure*, $C_{18}H_{17}ON_3$, weiße Nadeln (aus A.), F. 177°. — *α-Naphthalid*, $C_{21}H_{17}ON_3$, weiße Nadeln (aus A.), F. 168. — *β-Naphthalid*, $C_{21}H_{17}ON_3$, weiße Nadeln (aus A.), F. 170°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1148—57. Oktober 1909. Topeka. Kansas. WASHBURN Coll.) ALEXANDER.

Charles Mauguin, *Säurecharakter der halogensubstituierten Amide. Hofmannsche Umlagerung.* Löst man 2,3 g Na in 40 g absol. A., kühlt die Lsg. auf —15° ab, trägt in dieselbe eine Chloroformlsg. von 14 g *Bromacetamid*, $CH_3 \cdot CONHBr$, ein und fällt mit auf —15° abgekühltem Ä. aus, so scheidet sich die Na-Verb. $CH_3 \cdot CO \cdot N(Na)Br$ als weißes, in W. u. A. sll., in Chlf., Bzl. u. Ä. unl. Pulver ab. Wss. Lsgg. derartiger Metallverbb. erhält man auch durch Auflösen von Bromacetamid in titrierter NaOH-, KOH- oder $Ba(OH)_2$-Lsg. Diese wss. Lsgg. sind nicht besonders beständig und zers. sich allmählich selbst bei gewöhnlicher Temp. Die frisch bereitete wss. Lsg. der Na-Verb. scheidet auf Zusatz von $AgNO_3$ eine weiße, in HNO_3 völlig l. Silberverb. ab, die sehr unbeständig ist und in trockenem Zustande bereits bei der Berührung mit einem Glasstabe heftig explodiert. Wird die wss. Lsg. der Na-Verb. bei niedriger Temp. rasch eingedampft, so resultiert stets ein NaBr-haltiges Prod. — *Brompropionamid* und *Bromisobutyramid* bilden analoge Na-Verbb., die indessen nur bei niedriger Temp. beständig sind und sich bereits bei gewöhnlicher Temp., häufig unter Explosion, zers. Die Na-Verb. des Bromacetamids explodiert dagegen erst bei 80—100°.

Die Na-Verbb. dieser Bromamide zers. sich spontan gemäß der Gleichung:

$$CH_3CON(Na)Br = NaBr + CH_3CON \longrightarrow OC : N \cdot CH_3$$

allmählich in NaBr und einen Komplex, der sich sofort in den *Cyansäureäther* umlagert. Die gleiche Zers. erfolgt auch in Ggw. von wasserfreiem Ä. und absol. A., wobei im letzteren Falle der entstehende Cyansäureäther mit dem A. sogleich das betreffende Urethan bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 790—93. [9/11.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

Brulé, *Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Allylcyanid. — Einwirkung von Brom auf Allylcyanid. — Vinylacetamid und Crotonsäureamid.* (Vgl. LESPIEAU, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 55; C. **1905**. I. 434.) *Crotonsäurenitril* liefert bei der Einw. von HBr das gleiche Amid vom F. 92° und die gleiche S. vom F. 18°, welche LESPIEAU aus HBr und Allylcyanid erhalten und als *β-Brombuttersäure*, bezw. deren Amid angesprochen hat. Da nach HEMILIAN (LIEBIGS Ann. **174**. 325) bei der Anlagerung von HBr an Crotonsäure α-Brombuttersäure entstehen soll, wiederholte Vf. diesen Vers., indem er geschmolzene Crotonsäure mit HBr sättigte, wobei wiederum β-Brombuttersäure vom F. 18° entstand. Die aus Butyrylchlorid durch

Bromieren etc. dargestellte α-Brombuttersäure krystallisiert erst unter 18°, das zugehörige Amid schm. bei 112°.

Bei der Einw. von Brom auf Allylcyanid hatte LESPIEAU neben ungesättigten Monobromnitrilen in der Hauptsache β,γ-Dibrombuttersäurenitril vom $Kp._{20}$ 138 bis 139° erhalten, während PALMER (Amer. Chem. Journ. **11.** 89) und LIPPMANN (Monatshefte f. Chemie **12.** 40) bei derselben Rk. lediglich die B. von α,β-Dibrombuttersäurenitril beobachtet haben. Vf. hat bei der Wiederholung der Verss. ungesättigte, bei 13 mm Druck unterhalb 90° sd. Monobromnitrile, α,β- und β,γ-Dibrombuttersäurenitril erhalten. Das Mengenverhältnis zwischen diesen Reaktionsprodd. schwankte jedoch von einem Vers. zum anderen. So lieferte frisches Allylcyanid 9,5% Monobromnitrile, 5,5% α,β- und 85% β,γ-Dibromnitril, frisches Allylcyanid, welches 8 Stdn. mit 10 Gewichtsteilen KCN erhitzt worden war, 8,4% Monobromnitrile, 16,6% α,β- und 75% β,γ-Dibromnitril, 2 Jahre altes Allylcyanid 26,3% Monobromnitrile, 28,9% α,β- und 44,7% β,γ-Dibromnitril. Bei dem letzteren Vers. wurde das vollständige Verschwinden der Bromfärbung (PALMER und LIPPMANN) abgewartet, während in den beiden ersten Verss. die Fl. sogleich nach beendetem Bromzusatz (LESPIEAU) destilliert wurde. Das Allylcyanid kann sich demnach unter gewissen Einflüssen in Crotonsäurenitril umlagern. Die unter 13 mm Druck gegen 50° sd. Fraktion der ungesättigten Monobromnitrile bildete bei der Einw. von HBr α,β-Dibrombuttersäurederivate.

Behandelt man β,γ-Dibrombuttersäureamid in alkoh. Lsg. mit Zinkstaub, so gelangt man zum *Vinylacetamid*, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, dünne Blättchen aus PAe., F. 72—73°. Das durch Dest. von Ammoniumcrotonat im NH_3-Strom erhältliche *Crotonsäureamid* schm. bei 150°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5.** 1019—22. 20/10.—5/11. 1909.) DÜSTERBEHN.

G. Bertrand und **F. Ducháček**, *Wirkung des „bulgarischen Ferments" auf die Zuckerarten.* (Ann. Inst. Pasteur **23.** 402—14. — C. **1909.** II. 117. 972.) PROSK.

W. Lee Lewis, *Über die Einwirkung von Fehlingscher Lösung auf Maltose.* Im Anschluß an die Unterss. von NEF über die Einw. von Oxydationsmitteln auf verschiedene Zuckerarten berichtet Vf. über Verss, welche die Einw. Cuprioxyd enthaltender alkal. Lsgg. (FEHLINGscher Lsg.) auf *Maltose* betreffen. Nach den Ergebnissen dieser Verss. sind die Mengenverhältnisse, in denen die verschiedenen SS. (Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Hexonsäuren, Glycerinsäure, Trioxybuttersäure) gebildet werden, wesentlich andere, als bei den einfachen Hexosen, Dextrose, Lävulose und Mannose (vgl. NEF LIEBIGS Ann. **357.** 214; C. **1908.** I. 236). Sodann entsteht aus Maltose eine neue Hexonsäure, wahrscheinlich α-Oxymethyl-d-ribonsäure; während die genannten einfachen Hexosen d-Gluconsäure und kleine Mengen d-Mannonsäure geben, gibt Maltose große Mengen Glucosido-d-mannonsäure. Die Oxydation der Maltose durch FEHLINGsche Lsg. ist nicht von einer in Betracht kommenden Spaltung in 2 Mol. d-Glucose begleitet. Als Hauptprod. der Oxydation entstehen monobasische Glucosidosäuren, die als solche bisher nicht isoliert werden konnten. Eine geringe Spaltung in 2 Mol. Dextrose tritt möglicherweise ein, da bei nachträglicher Hydrolyse der gebildeten Glucosidosäuren immer weniger Dextrose erhalten wird, als gebildet werden müßte, wenn nur die eine Hälfte des Maltosemoleküls, d. h. der Aldehydanteil, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHO$, oxydiert wäre. Aus den aus 24 g Maltose erhaltenen, durch FEHLINGsche Lsg. nicht mehr beeinflußbaren Glucosidosäuren wurden bei nachträglicher Hydrolyse durch 10-stdg. Erhitzen mit 5%ig. H_2SO_4 auf 100° im Mittel von 4 unabhängigen Verss. 10,145 g d-Glucose und bei 3 ähnlichen Verss. aus 144 g Maltose, 47,67 g, 55,04 g und 48,40 g Dextrose erhalten. Nimmt man

an, daß die verwendete Maltose die gewöhnliche Menge, d. h. 1 Mol. Krystallwasser enthalten hat, so würde die theoretisch mögliche Menge d-Glucose, die aus den Glykosidosäuren bei der Hydrolyse hätte entstehen können, genau die Hälfte der ursprünglich angewandten Zuckermenge betragen haben. Zieht man in Betracht, daß d-Glucose selbst beim Erhitzen mit 5%ig. H_2SO_4 auf 100° nicht vollkommen unverändert bleibt, so ergibt sich aus den ermittelten Tatsachen, daß das Maltosemolekül durch FEHLINGsche Lsg. hauptsächlich als solches unter B. von Glucosidosäuren oxydiert wird. Die bekannte Tatsache, daß 1 Mol. Dextrose, $C_6H_{12}O_6$, bei der Einw. von FEHLINGscher Lsg. 2,48 Atome aufnimmt, 1 Mol. Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, dagegen nur 2,86 Atome, findet dadurch ihre Erklärung.

Die auffallendste Verschiedenheit, die Maltose einerseits und die einfachen Hexosen, Dextrose, Lävulose u. Mannose andererseits bei der Einw. von FEHLINGscher Lsg. aufweisen, besteht in den relativen Mengen Ameisen- und Kohlensäure, die gebildet werden. 100 g Maltose gaben 3,60 g Ameisensäure und 7,37 g CO_2, während aus 100 g einer einfachen Hexose 2,0—4,0 g CO_2 und 12—14 g Ameisensäure erhalten worden sind. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß aus Mannose, Dextrose und Lävulose neben Glykol- und Hexonsäuren große Mengen Glycerin- und Trioxybuttersäure entstehen, während bei der Maltose die Ggw. einer monobasischen 3 oder 4 C-Atome enthaltenden S. unter den Oxydationsprodd. überhaupt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Der Aldehydanteil des Maltosemoleküls muß deshalb unter den vorliegenden Bedingungen in wesentlich anderer Weise oxydiert werden, als bei den einfachen Aldohexosen.

Betreffs der experimentellen Daten sei auf das Original verwiesen. (Amer. Chem. Journ. **42**. 301—19. Oktober 1909. Univ. of Chicago, Kent Chem. Lab.)

ALEXANDER.

L. Bruner und **S. Czarnecki**, *Zur Kinetik der Bromierung.* Im Anschluß an die Unterss. von BRUNER u. DLUSKA (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 691; C. **1908**. I. 1169) u. BRUNER u. VORBRODT (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 221; C. **1909**. I. 1807), in denen zahlenmäßig nachgewiesen wurde, daß die Verteilung des Broms in Kern- und Seitensubstitution von der Verdünnung u. von der Natur des Mediums in ausgesprochener Weise beeinflußt wird, zeigen Vff., daß die von HOLLEMAN, POLAK, VAN DER LAAN u. EUWES (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 435; C. **1909**. I. 345) ermittelten Bromverteilungsverhältnisse nach beendeter Rk. keine vergleichbaren Zahlen darstellen können, da die Verteilung des Broms zwischen Kern- und Seitenreaktion eine Funktion der Konzentration ist. Soweit die Genauigkeit der HOLLEMANschen Beststs. ausreichte, hatten Vff. aus denselben den Wert des hier maßgebenden Differentialquotienten $\frac{d\,(\text{Benzyl})}{d\,(\text{Brom})}$ für verschiedene Konzentrationen berechnet. — Da HOLLEMAN außerdem auf Grund seiner Verss. geschlossen hat, daß gel. HBr einen bestimmenden Einfluß auf die Ergebnisse der Bromierung ausüben soll, so hatten Vff. die *Bromierung des Äthylbenzols* in Eg. ohne u. mit Zusatz von HBr u. LiBr im Dunkeln verfolgt, aber keinen nachweisbaren Einfluß des HBr u. LiBr auf die Bromverteilung zwischen Kern- und Seitenkettensubstitution gefunden.

Schließlich wurde noch die *elektrolytische Bromierung des Toluols* im Dunkeln und im Lichte näher untersucht, und die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Beobachtungen von COHEN (Journ. Chem. Soc. London **87**. 1034; C. **1905**. II. 671) und HOLLEMAN auf Unterschiede in der Belichtung der elektrolytischen Zelle zurückgeführt. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 322—33. 25/9. Krakau. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

L. Bruner und **Z. Łahociński**, *Über photochemische Nachwirkung.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Die *Photobromierung des Toluols* wird durch Ggw. des Sauer-

stoffs stark gehemmt, weshalb Vff. versucht haben, den gel. Sauerstoff durch vorangehende kurze Belichtung zu entfernen. Dabei stellte sich aber heraus, daß die auf solche Weise behandelten, stark gefärbten Bromlsgg. in der Dunkelkammer momentan entfärbt wurden. Bei näherer Unters. dieser Erscheinung hatte sie sich als eine *ausgeprägte photochemische Nachwrkg.* erwiesen. Vorläufige Unterss. derselben, welche in der Weise ausgeführt waren, daß Lsgg. des Broms in Toluol zunächst im Sonnenlichte photobromiert und dann nach passenden Zeitintervallen zu bekannten Bromlsgg. in Toluol im Dunkeln zugesetzt wurden, haben folgendes ergeben: 1. Während bei reiner Dunkelbromierung des Toluols die Seitenkettenausbeute in verd. Lsgg. bei 10° etwa 20% beträgt, wird das in der photochemischen Nachwrkg. verbrauchte Brom ausschließlich in der Seitenkette substituiert. — 2. Getrenntes Beleuchten des Broms u. Toluols ruft die Erscheinung der Nachwrkg. nicht hervor. — 3. Je stärker die Lichtintensität bei der vorangehenden Photobromierung war, desto stärker war auch die nachherige Nachwrkg. — 4. Mit steigender Konzentration der zur Nachwrkg. gelangenden Lsg. wird die Nachwirkungserscheinung immer weniger deutlich. — 5. Die Nachwirkungserscheinungen dauern mehrere Stunden, werden aber durch 2-stdg. Erhitzen der betreffenden Lsgg. auf 100° gänzlich aufgehoben. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 265—67. 25/9. 1909. Krakau. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

Edward Kremers und **Nellie Wakeman**, *Thymochinon und Thymohydrochinon.* (Vgl. Pharmaceut. Review **26**. 314; C. **1908**. II. 1874.) Darstellung und Reinigung von Thymohydrochinon. Es wurde durch Behandeln von Thymochinon in wss. Suspension (10 g : 500 ccm W.) mit SO_2 hergestellt u. durch Umlösen aus h., SO_2-haltigem W. gereinigt. Weiße, kubische Prismen, F. 140°, l. in h. W., A., Ä., Eg., in NH_3 mit roter Farbe, unl. in k. W., Limonen, Bzl., Hexan. — Eine Lsg. (10 g in 50 ccm A.) von Thymochinon färbte sich durch die Einw. des Lichtes schon nach einigen Stdn. tiefrot, nach einigen Tagen war ein Nd. von Thymohydrochinon entstanden. 2-, 5- und 20%ig. Lsgg. von Thymochinon in Limonen wurden dem Lichte ausgesetzt. Sie nahmen nach 1 Stde. eine dunkle Farbe an, nach 6 Stdn. hatten sie sich, entsprechend ihrer Stärke, verschieden tiefbraun gefärbt und behielten bis zuletzt (22 Stdn.) diese die B. von *Thymochinhydron* anzeigende dunkle Färbung bei, Thymohydrochinon war nicht ausgefallen. Dem Lichte nicht ausgesetzte Lsgg. hatten ihr Aussehen nicht verändert.

Darstellung von Chinhydronen. Thymochinhydron wurde dargestellt durch Lösen molekularer Mengen von Thymochinon und Thymohydrochinon in A., Mischen und freiwilliges Verdunstenlassen dieser Lsgg. Erhalten wurden violettschwarze, sehr unbeständige Krystalle. — Beim Verdampfen einer alkoh. oder äth. Lsg. von Thymohydrochinon und Chinon entsteht ein tiefrotes Chinhydron. Verfährt man auf gleiche Weise mit Thymochinon und Hydrochinon, so erhält man eine tiefblaue, in Rotbraun umschlagende Verb.

Darstellung von Thymochinon. 10 g Thymol werden in 20 g H_2SO_4 gel., u. dann wird langsam eine Lsg. von 10 g $K_2Cr_2O_7$ in ca. 300 ccm W. hinzugefügt, die Temp. darf dabei nur so hoch steigen, als man mit der Hand ertragen kann. Nach dem Verdünnen mit W. auf ca. 500 ccm wird mit Wasserdampf abdestilliert. Die Ausbeute betrug 20—25%. — Auf folgende Weise wurden 90—93% erhalten: Zuerst wird nach den Angaben KREMERS' und BRANDELS (Pharmaceut. Archives **4**. 170) *Nitrosothymol* hergestellt, indem man zu einer durch Kältemischung gekühlten Lsg. von 5 g Thymol in 25 ccm 95%ig. A. 25 ccm konz. HCl und nach und nach bis 5 g $NaNO_2$ hinzufügt, die so entstehende bläuliche M. wird so lange mit k. W. verrührt und gewaschen, bis ein hellgelbes, faseriges Prod. resultiert, dieses löst man in ca. 300 ccm 10%ig. NH_3 und leitet so lange H_2S ein, bis alles als *Amino-*

thymol ausgefällt ist. Diese schnell abfiltrierte u. ausgewaschene Aminoverb. wird in ca. 200 ccm 5%ig. H_2SO_4 gel., nach und nach mit ca. 8 g $NaNO_2$ versetzt und auf dem Wasserbade bei ca. 60° erwärmt. Das Thymochinon wird mittels Wasserdampf abdestilliert. Gelbe Krystalle, F. 45°, l. in h. W., A., Ä., Chlf., Bzl., Limonen, Hexan, Kerosen.

Polymerisierende Wrkg. des Lichtes auf die Chinone. Wasserfreie, 1%ig. äth. Lsgg. von Thymochinon, Thymohydrochinon, *Chinon* und *Hydrochinon* wurden dem Licht ausgesetzt, nach 1 Stde. gaben Chinon und Hydrochinon noch die Chinhydronrk., aber mit Thymochinon u. Thymohydrochinon wurde keine blaue Färbung mehr erhalten, nach 2 Stdn. blieb bei ersteren die Rk. aus, bei letzteren war die beim Mischen entstandene bräunliche Färbung viel heller geworden, und nach 6 Stdn. trat auch diese nicht mehr ein. Vor Licht geschützt aufbewahrte Lsgg. behielten die Fähigkeit, diese Rk. zu geben. Ferner geben Vff. noch eine zusammenfassende Übersicht über die geschichtlichen Daten, das Vorkommen, die B. und Herst. und die Eigenschaften des Thymochinons und des Thymohydrochinons. (Pharmaceut. Review **26**. 329—37. 364—70. Lab. v. EDWARD KREMERS.)

HEIDUSCHKA.

A. Guyot, *Neue allgemeine Methoden zur Synthese der aromatischen Aldehyde.* Diese neuen Methoden beruhen auf folgenden Beobachtungen. 1. Die *α,β-Diketonsäureester*, $X \cdot CO \cdot CO \cdot COOR$ (WAHL, C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 212; C. **1907**. I. 1035), vermögen am *α*-Ketonkohlenstoff ein Mol. eines *Phenols*, *KW-stoffs* oder eines *tertiären aromatischen Amins* zu fixieren, unter B. eines *Acidylphenylglykolsäureesters*, $COOR \cdot C(OH)(C_6H_4Y) \cdot CO \cdot X$. Die Kondensation erfolgt stets in p-Stellung zur Phenol- oder Aminogruppe, wenn diese nicht frei ist, entweder gar nicht oder in o-Stellung. Um die Kondensation herbeizuführen, genügt bei den tertiären Aminen ein Erhitzen der Komponenten in Eg.-Lsg. während einiger Minuten auf 100°, bei den Phenolen desgleichen unter Zusatz von $ZnCl_2$, während bei den KW-stoffen ein Erhitzen in konz. schwefelsaurer Lsg. notwendig ist, wodurch neben dem gewünschten Ester durch weitere Kondensation ein Körper von der Formel $COOR \cdot C(C_6H_4Y)_2 \cdot CO \cdot X$ gebildet wird.

2. Diese Acidylphenylglykolsäureester spalten sich unter dem Einfluß gewisser Reagenzien quantitativ und bilden dabei die korrespondierenden Aldehyde. Es genügt häufig, den Ester mit überschüssiger konz. H_2SO_4 auf eine unter 100° liegende Temp. zu erhitzen, wobei die Rk. wie folgt verläuft:

$$COOR \cdot C(OH)(C_6H_4Y) \cdot CO \cdot X + 2H_2O = X \cdot COOH + R \cdot OH + Y \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot COOH,$$
$$Y \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot COOH = Y \cdot C_6H_4 \cdot CHO + H_2O + CO.$$

In den Fällen, wo sich der entstehende Aldehyd in Berührung mit der konz. H_2SO_4 zers. würde, wird der Ester zunächst durch eine Kupfersalzlsg. zur korrespondierenden Phenylglyoxylsäure oxydiert:

$$COOR \cdot C(OH)(C_6H_4Y) \cdot CO \cdot X + O + H_2O = X \cdot COOH + R \cdot OH + Y \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$$

überführt, und diese darauf durch Kochen ihrer Lsg. in Dimethyl-p-toluidin unter Abspaltung von CO_2 in den Aldehyd verwandelt. Ferner kann man den Acidylphenylglykolsäureester auch mit überschüssiger wss. Kalilauge behandeln und die entstehende Phenylglykolsäure durch alkal. Oxydation in den zugehörigen Aldehyd verwandeln:

$$COOR \cdot C(OH)(C_6H_4Y) \cdot CO \cdot X + 2KOH = X \cdot COOK + R \cdot OH + Y \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot COOK,$$
$$Y \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot COOH + O = CO_2 + H_2O + Y \cdot C_6H_4 \cdot CHO.$$

Im allgemeinen ist es nicht notwendig, die Phenylglykolsäure zu isolieren, sondern es genügt, das alkal. Verseifungsprod. mit der berechneten Menge Kaliumferricyanid zu behandeln. — Die *α,β*-Diketonsäureester können in dieser Synthese

durch die Mesoxalsäureester, COOR·CO·COOR, ersetzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 788—90. [9/11.* 1909].) DÜSTERBEHN.

Atherton Seidell, *Löslichkeit der salicylsauren Salze der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten in wässerigem Alkohol bei 25°.* Die Löslichkeit der in Frage kommenden Salze wurde durch Schütteln mit dem Lösungsmittel im Thermostaten bei 25° und Eindampfen der Lsg. bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle (s. S. 27) enthalten.

Lithiumsalicylat ist am wenigsten l. bei einem Alkoholgehalt des Lösungsmittels von 95%. Das Chininsalz hat ein Löslichkeitsmaximum bei 90%, das Strontiumsalz ein Minimum bei 0 und ein Maximum bei 100% Alkoholgehalt. Es sind dies die drei H_2O-haltigen Salze, doch reicht das Gewicht des Krystallwassers nicht aus, um die Anomalien zu erklären. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1164 bis 1168. Oktober 1909. Washington. Div. of Pharm. U. S. Public Health and Marine Hospital Service. Hygienic Lab.) ALEXANDER.

J. Bishop Tingle und **B. F. Parlett Brenton**, *Intramolekulare Umlagerungen von Phthalamidsäuren. IV.* Früher (TINGLE und CRAM, Amer. Chem. Journ. **37**. 569; C. **1907**. II. 393; TINGLE u. LOVELACE, Amer. Chem. Journ. **38**. 612; C. **1908**. I. 360; TINGLE u. ROLKER, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1882; C. **1909**. I. 652) wurde gezeigt, daß nicht zu negative sekundäre u. tertiäre Amine, die *Phthalamidsäuren*, $RNHCOC_6H_4COOH$, in Imide $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NR$ verwandeln, während primäre Amine, $R'NH_2$, die Phthalamidsäuren, $R'NHCOC_6H_4COOH$, die Imide $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NR$ und $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NR'$ oder die Amide $RNHCOC_6H_4CONHR'$ u. $C_6H_4(CONR')_2$ geben. Das primäre Reaktionsprod. ist stets ein Ammoniumsalz. In der Erwartung, daß sich auf dieses Verhalten eine allgemeine Methode zur Darst. unsymm. substituierter Phthalamide, $RNHCOC_6H_4CONHR'$, gründen lassen würde, haben Vff. eine größere Anzahl verschiedener Amine auf mehrere Phthalamidsäuren, und zwar besonders auf *m-Nitrophenylphthalimidsäure* einwirken lassen. Mit Butylamin, Isobutylamin, Isoamylamin, Benzylamin, Benzyläthylamin und Dibenzylamin erhielten sie normale Salze, während NH_3 u. Diamylamin keine Salze gaben. Eine allgemeine Methode zur Darst. unsymm. Phthalamide ließ sich auf die Zers. dieser Salze nicht gründen, da das Gelingen der Rk. von der Natur der Gruppen R in $RNHCOC_6H_4COOH$, sowie von dem verwendeten Amin abhängt. Am glattesten gab Benzylamin bei verschiedenen Phthalamidsäuren Diamide, jedoch nicht bei der m-Nitrophenyl- und der β-Naphthylphthalamidsäure. Aus p-Tolylphthalamidsäure wurde das Benzylammoniumsalz u. aus diesem das Diamid, $CH_3C_6H_4CONHC_6H_4CONHCH_2C_6H_5$, erhalten. β-Naphthylphthalamidsaures Benzylammonium gab Dibenzylphthalamid, $C_6H_4(CONHCH_2C_6H_5)_2$, Dibenzylammoniumphthalat gab Benzylphthalimid (s. nebenstehende Formel).

$C_6H_4<^{CO}_{CO}>NCH_2C_6H_5$

Neu dargestellt wurde die *p-Chlorphenylphthalamidsäure*, $ClC_6H_4NHCOC_6H_4CO_2H$ (F. 180°). Diese S. wird bei längerem Erhitzen mit 40%ig. A. nicht verändert. Pyridin u. Anilin verwandeln sie bei 65°, β-Naphthylamin bei 100° in *p-Chlorphenylphthalimid*, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NC_6H_4Cl$. — Von Verbb. vom Typus $RNR'COC_6H_4CO_2H$ wurden erhalten die *Diisobutyl-*, die *Diphenyl-* und die *Phenyl-β-naphthylphthalamidsäure.* Diamylamin, Methyl-, Äthyl- und Amylanilin, sowie Benzylmethyläthyl- u. Benzyläthylamin gaben ölige Prodd. — *Diisobutylphthalamidsäure* wird durch Kochen mit Aceton oder 40%ig. A. nicht verändert, auch nicht durch Pyridin bei 65°, Anilin

Gewichtsprozente Alkohol im Lösungsmittel	Lithiumsalicylat		Ammonium-salicylat		Natriumsalicylat		Salicylsäure		Phenylsalicylat		Chininsalicylat		Strontium-salicylat		Wismut-sub-salicylat
	D.[25] der gesättigten Lsg.	100 g der gesättigten Lsg. enthalten $Li \cdot C_7H_5O_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$ (g)	D.[25] der gesättigten Lsg.	100 g der gesättigten Lsg. enthalten $NH_4 \cdot C_7H_5O_3$ (g)	D.[25] der gesättigten Lsg.	100 g der gesättigten Lsg. enthalten $Na \cdot C_7H_5O_3$ (g)	D.[25] der gesättigten Lsg.	100 g der gesättigten Lsg. enthalten $C_7H_6O_3$ (g)	D.[25] der gesättigten Lsg.	100 g der gesättigten Lsg. enthalten $C_6H_5 \cdot C_7H_5O_3$ (g)	D.[25] der gesättigten Lsg.	100 g der gesättigten Lsg. enthalten $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot C_7H_6O_3 \cdot 2H_2O$ (g)	D.[25] der gesättigten Lsg.	100 g der gesättigten Lsg. enthalten $Sr \cdot (C_7H_5O_3)_2 \cdot 2H_2O$ (g)	100 g der gesättigten Lsg. enthalten $BiO \cdot C_7H_5O_3$ (g)
0	1,209	56,0	1,148	50,8	1,256	53,6	1,001	0,22	0,999	0,015	0,999	0,065	1,022	5,04	0,010
10	1,195	55,9	—	—	1,235	52,1	0,984	0,38	—	—	0,982	0,080	1,006	4,88	—
20	1,180	55,4	1,122	50,3	1,205	50,2	0,970	0,80	0,967	0,020	0,966	0,200	0,993	5,22	0,015
30	1,163	54,5	—	—	1,176	48,0	0,959	2,20	—	—	0,952	0,48	0,982	6,20	—
40	1,144	53,7	1,088	48,3	1,142	45,5	0,951	5,90	0,934	0,022	0,935	1,00	0,966	7,70	0,022
50	1,124	52,5	1,067	46,7	1,106	42,2	0,945	12,20	0,914	0,76	0,916	1,70	0,948	8,08	—
60	1,104	51,1	1,042	44,7	1,066	38,4	0,943	18,30	0,895	2,10	0,896	2,45	0,923	7,15	0,036
70	1,083	49,5	1,015	42,0	1,016	33,0	0,941	24,00	0,877	4,40	0,876	3,25	0,893	5,90	—
80	1,056	47,5	0,979	38,0	0,957	25,0	0,937	28,30	0,863	7,70	0,854	4,20	0,859	4,40	0,065
85	—	—	0,958	35,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	1,026	45,8	0,936	31,6	0,885	15,0	0,930	31,40	0,865	14,00	0,832	4,71	0,824	2,56	0,095
92,3 [1])	1,020	45,6	0,925	30,0	0,864	12,0	0,928	31,90	0,868	17,70	0,826	4,62	0,815	2,02	0,105
95	—	—	0,907	27,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	1,027	48,2	0,875	22,3	0,805	3,82	0,919	33,20	0,898	35,00	0,797	3,15	0,790	0,44	0,160

[1]) U. S. Pharmakopöe.

verwandelt sie zum Teil in Phenylphthalimid. β-Naphthylamin gibt bei 100° β-Naphthylphthalimid.

Diphenylphthalamidsäure, $(C_6H_5)_2NCOC_6H_4CO_2H$, und Pyridin geben bei 100° *Dipyridiniumphthalat*, $C_6H_4(CO_2NHC_5H_5)_2$, F. 109°. Verss., ein Monopyridiniumphthalat zu gewinnen, waren ohne Erfolg. Mit Anilin entsteht Phenylphthalimid, das neben β-Naphthylphthalimid auch bei der Einw. von β-Naphthylamin erhalten wurde. Da Phenylphthalamidsäure mit β-Naphthylamid β-Naphthylphthalamidsäure gibt, mit Anilin aber viel schwerer, und zwar unter B. von Phenylphthalimid reagiert (vgl. TINGLE, ROLKER, l. c.), scheint ein Teil der Diphenylphthalamidsäure bei der Rk. mit β-Naphthylamin vorher in Phenylphthalamidsäure übergeführt zu werden. — *Phenyl-β-naphthylphthalamidsäure*, $C_6H_5N(C_{10}H_7)COC_6H_5CO_2H$, wurde zweimal dargestellt, konnte dann aber nicht wieder erhalten werden. Vff. können dies nicht erklären.

Zum Schlusse erheben Vff. gegenüber KOMATSU (Memoirs of the Coll. of Science and Enginering, Kyoto, Imp. Univ. 1. 431—36; C. **1909**. II. 984) die Darst. von Salzen der Phthalamidsäuren betreffende Prioritätsansprüche.

Experimentelles. *m-Nitrophenylphthalamidsäure*, $C_{14}H_{10}O_5N_2 = NO_2C_6H_4 \cdot NHCOC_6H_4CO_2H$, Prismen (aus 40%ig. A.), wird bei 100° durch A. und Aceton nicht verändert. NH_4-Salz, $C_{14}H_{13}O_5N_3$, F. 202° (aus Aceton). Butylammoniumsalz, $C_{18}H_{21}N_3O_5$, Nadeln (aus Aceton), F. 169°. Isobutylammoniumsalz, $C_{18}H_{21}N_3O_5$, Nadeln (aus Aceton), F. 182°. Isoamylammoniumsalz, $C_{19}H_{23}N_3O_5$, Tafeln (aus A.), F. 172°. Benzyläthylammoniumsalz, $C_{23}H_{23}O_5N_3$, Prismen (aus Chlf.), F. 169°. Dibenzylammoniumsalz, $C_{28}H_{25}N_3O_5$, F. 163° (aus Aceton). — *Benzylammoniumsalz der p-Tolylphthalamidsäure*, $C_{22}H_{22}O_3N_2$, entsteht aus den Komponenten in Chlf., Nadeln (aus Toluol), F. 168°. Geht beim Schmelzen in *p-Toluylbenzylphthalamid*, $C_{22}H_{20}O_2N_2 = CH_3C_6H_4NHCOC_6H_4CONHCH_2C_6H_5$, über, F. 153° (aus Bzl.). Läßt man die Komponenten statt in Chlf.-Lsg. bei Ggw. von Bzl. 45 Min. lang im Wasserbade aufeinander einwirken, so entsteht statt des Ammoniumsalzes *p-Tolylphthalimid*. — *β-Naphthylphthalamidsäure* gab mit Benzylamin neben Dibenzylphthalamid das Benzylammoniumsalz, $C_{25}H_{22}N_2O_3 = C_{10}H_7NHCOC_6H_4CO_2NH_3CH_2C_6H_5$, Prismen, F. 165°. — *Benzylammoniumphthalat*, $C_{22}H_{24}O_4N_2 = C_6H_4(CO_2NH_3CH_2C_6H_5)_2$, entsteht aus den Komponenten in Aceton, Nadeln (aus Aceton), F. 185°. — *p-Chlorphenylphthalamidsäure*, $C_{14}H_{10}O_3NCl = ClC_6H_4NHCOC_6H_4CO_2H$, wurde dargestellt durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid und p-Chloranilin bei Ggw. von etwas Gasolin (Kp. 100—120°) u. Verseifen des so entstehenden Imids mit NaOH. F. 180°, ll. in Sodalsg., Aceton, A., weniger l. in Toluol.

Diisobutylphthalamidsäure, $C_{16}H_{23}O_3N = [(CH_3)_2CHCH_2]_2NCOC_6H_4CO_2H$, farbloses Krystallpulver (aus Bzl.), F. 153°, ll. in Sodalsg., Bzl., Toluol, weniger leicht in Aceton und 40%ig. A. — *Diphenylphthalamidsäure*, $C_{20}H_{15}O_3N$, F. 151° (nicht 147—148°), ll. in Bzl., Toluol, sll. in Aceton, verändert sich nicht bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Toluol auf 100°. — *Phenyl-β-naphthylphthalamidsäure*, $C_{24}H_{17}O_3N = C_6H_5N(C_{10}H_7)COC_6H_4CO_2H$, feine, farblose Krystalle, F. 115°, ll. in Bzl., Toluol, Aceton, A. u. wss. Sodalsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1157—64. Okt. [Juli] 1909. Toronto, Canada. MC MASTER Univ.) ALEXANDER.

W. Manchot und **J. R. Furlong**, *Über Isomerie bei Anilen (Schiff'schen Basen)*. 2. Mitteilung. Im Gegensatz zu dem Anil aus p-Aminobenzoesäureäthylester und Salicylaldehyd, das in zwei chemisch verschiedenen Isomeren auftritt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3030; C. **1909**. II. 1554), zeigen der entsprechende Methylester, sowie die Säure diese Erscheinung nur in beschränktem Maße. — *o-Oxybenzal-p-aminobenzoesäuremethylester*, $C_{15}H_{13}O_3N$, aus p-Aminobenzoesäure-

methylester und Salicylaldehyd in A.; verfilzte M. gelber bis gelblicher Blättchen aus A.; u. Mk. farblose, sechsseitige Krystalle (ähnlich der gelben Form des Äthylesters); wird bei 100° dunkler, rötlich, beim Erkalten wieder hell; F. 145°; die Lsg. in Amylalkohol ist beim Kp. (129°) dunkler als bei Zimmertemp. Zwei Formen konnten indessen durch Krystallisation nicht isoliert werden. — *o-Oxybenzal-p-aminobenzoesäure*, gelbliche bis orangerote Nadeln aus A.; u. Mk. farblose oder nahezu farblose, sechsseitige Krystalle (wie Äthylester); ist beim Krystallisieren aus Amylalkohol oberhalb 100° oder beim Erhitzen mit Paraffin oder Petroleum intensiv rot, verblaßt aber beim Herausnehmen aus der Fl. in einigen Sek. Die Substanz rötet sich bei ca. 90°, ist bei 160° orange, bei 220° ziegelrot, bei 250° blutrot und schm. bei 259° zu einer dunkelroten Fl., die rot erstarrt, dann gelb wird.

Dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, färbt sich die S. in wenigen Sekunden intensiv orangerot, wird jedoch im Dunkeln in einigen Stdn. wieder blaßgelb. Auch der *Äthylester* ist lichtempfindlich (die gelbe Form wird rot); beim Methylester konnte *Phototropie* nicht festgestellt werden. — Ähnliche Wrkg. wie das Licht bringt auch die Wärme hervor. In fl. Luft wird die gelbe Form des Äthylesters fast farblos, die rote gelbgrünlich; bei Zimmertemp. wird die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt. Fast ebenso verhält sich die S., während der Methylester farblos wird. Diese *Farbänderung bei starker Abkühlung* zeigen auch andere Anile (s. u.); es wird fast überall Verblassen oder Verschwinden der Färbung beobachtet. Vff. sprechen über die möglichen Ursachen dieser Farbänderungen. — Aus den beiden Formen des o-Oxybenzal-p-aminobenzoesäureäthylesters lassen sich Chlorhydrate als gelbe, feinkrystallinische Ndd. vom F. 175—180° (unter vorherigem Sintern) gewinnen, welche keinerlei Verschiedenheit voneinander zeigen, aber beim Verreiben mit W. die gelbe, bezw. rote Ausgangsform zurückliefern. Das Chlorhydrat der gelben Form wird erhalten durch Einleiten von HCl in die sd. Bzl.-Lsg., das der roten Form aus äth. Lsg. durch HCl bei —15°.

o-Oxy-m-methoxybenzal-p-aminobenzoesäure, $C_{15}H_{13}O_4N$, aus Vanillin und p-Aminobenzoesäure in sd. A.; amorph aus A.; F. 209°; ll. in A.; schm. in h. W. bei 70° zu einem roten Öl (das sich in viel sd. W. löst). Beim Erkalten erstarrt das Öl zu roten Nadeln, die beim Trocknen rasch das krystallinische Aussehen verlieren; die feste Substanz verliert bei 75—77° die rote Farbe u. schm. gegen 200°. — *Äthylester*, schwach gelbliche Blättchen aus Toluol; F. 149°; liefert mit W. + HCl eine rote, krystallisierte Substanz, die sich bei ca. 75° entfärbt, gegen 200° schm. u. mit HCl ein gelbes *Chlorhydrat* gibt. Dieses hat denselben F. 213—217° wie das aus dem Anil direkt erhaltene. — *p-Oxy-m-methoxybenzal-o-toluidin*, $C_{15}H_{15}O_2N$, fast farblose Krystalle aus Toluol; F. 115,5°. — *p-Toluidinverb.*, farblose Säulen aus Toluol; F. 117°. — *p-Methylbenzal-p-aminobenzoesäure*, $C_{15}H_{13}O_2N$, fast farblose Krystalle aus A.; F. 241°. — *p-Isopropylbenzal-p-aminobenzoesäure*, $C_{17}H_{17}O_2N$, aus Cuminol u. p-Aminobenzoesäure in sd. A.; citronengelbe Krystalle aus A.; F. 245°. — *3,4-Methylendioxybenzal-p-aminobenzoesäure*, $C_{15}H_{11}O_4N$, aus Piperonal; hellgelbe Krystallmasse; F. 242°. — *Benzal-p-aminobenzoesäure*, $C_{14}H_{11}O_2N$, fast farblose Krystalle aus A.; F. 193,5°. — *p-Oxybenzal-o-toluidin*, $C_{14}H_{13}ON$, Krystalle aus Toluol; F. 169,5°. — *p-Oxybenzal-p-aminobenzoesäureäthylester*, $C_{16}H_{15}O_3N$, hellgelbe bis fast farblose Blättchen aus Toluol; F. 174,5°. — *Methylester*, fast farblose Nadeln aus A.; F. 189°. — *o-Methoxybenzal-p-aminobenzoesäure*, $C_{15}H_{13}O_3N$, schwach gelbe Krystalle aus A.; F. 227°. — *Äthylester*, aus Salicylaldehydmethyläther und Aminoester; schwach gelbliche Krystallmasse aus A.; F. 106°. — p-Aminobenzoesäureäthylester liefert mit Methyl-o-oxybenzaldehyd, $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^4(CHO)^3$, zwei chemisch verschiedene, getrennt erhältliche Isomere, während der Methylester und die S. ähnliche Prodd. geben wie bei Salicylaldehyd.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4383—89. 20/11. [6/11.] 1909. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

I. **Kondakow**, *Zur Geschichte der Terpene.* Das vor kurzem von O. WALLACH herausgegebene Werk über „Terpene u. Campher" weist bei allen seinen Vorzügen nach Ansicht des Vfs. in historischer Hinsicht einige Mängel auf. Vf. sucht sein Urteil vornehmlich durch Zitate aus den Abhandlungen zweier russischer Forscher, FLAWITZKY und KANONNIKOW, zu begründen; seine Darlegungen lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben, es sei deshalb auf das Original verwiesen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 455—68. 15/11. [Juni] 1909. Dorpat.) HELLE.

P. Golubew, *Über das l-Camphen.* Vf. hat aus dem äth. Öl der sibirischen Tanne nach sorgfältiger Fraktionierung, Ausfrierenlassen und Umkrystallisieren reines *l-Camphen* erhalten; F. 50°, Kp. 159—160°, α_D = —92,37°; angenehm riechend und äußerst flüchtig. Nach der Dest. ist das Camphen undurchsichtig, wird aber bald klar. — Bei der Behandlung dieses Camphens mit Essigsäure und verd. H_2SO_4 (vgl. BERTRAM u. WALBAUM, Journ. f. prakt. Ch. **49**. 19) bei 50—60° während 2—3 Stdn. wurde *Isoborneolacetat*, $CH_3CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$, erhalten, wobei unter B. eines Gleichgewichtes $^1/_5$ des angewandten Camphens nicht in Rk. trat.

Bei direkter Behandlung des äth. Öles (Kp. bis 170°) mit Essigsäure u. verd. H_2SO_4 wurde neben dem gleichen *Isoborneolacetat* (Ausbeute: 57,9%), aus der Mutterlauge nach Verseifung desselben etwas *i-Camphen* u. *Cymol* erhalten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1004—14. 30/9. [Mai.] 1909. Pharm. Lab. der Militär-Mediz.-Akademie.) FRÖHLICH.

W. Smirnow, *Über das l-Pinen und seine Isomerisierung zu Dipenten.* Vf. hat diese Isomerisierung unter dem Einflusse von H_2SO_4 näher untersucht, indem er den Verlauf der Rk. polarimetrisch verfolgte, da nach der Voraussetzung von FLAWITZKI zuerst Ringsprengung stattfindet unter B. eines optisch-aktiven Terpinols, der sich durch Dehydratation in l-Isoterpen (Limonen) u. weiter in Dipenten verwandelt. 5 ccm l-Pinen, 15 ccm A., 0,6 ccm W. u. 1 ccm (2%ig.) alkoh. H_2SO_4 wurden gekocht und von Zeit zu Zeit das auf 18—20° abgekühlte Gemisch polarisiert, wobei konstatiert wurde, daß die optische Aktivität anfangs rasch steigt und dann langsam auf 0° abfällt. Aus einem Reaktionsprod., das dem Maximum der Aktivität entsprach (nach $2^1/_2$ Stdn.), konnte neben unverändertem Pinen die *Verb.* $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_2H_5$, $Kp._{740}$ 216—217°, isoliert werden; $D.^{17,5}$ 0,9010, $n_{17,5}$ = 1,4649, α_D = —66,95°. — Aus einem anderen Reaktionsprod., nach 4 Stdn., wurde gleichfalls obige Verb. isoliert, aber kein l-Limonen, woraus Vf. schließt, daß im Anfangsstadium die Isomerisierung nicht über das l-Limonen zum Dipenten geht. Das auch sorgfältig gereinigte Pinen enthält geringe Mengen Fenchen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 996—1004. 30/9. 1909. Moskau. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

Darmois, *Über die Zusammensetzung der Terpentinöle.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 195; C. **1908**. II. 947.) Die Dest. des linksdrehenden, französischen Terpentinöles führt zu analogen Resultaten; Drehung und Dispersion nehmen gleichzeitig ab. Die zwischen 155 u. 163° sd. Fraktion des französischen Terpentinöls ist ein Gemisch eines KW-stoffs mit starker l-Dispersion (Pinen) und eines solchen mit schwacher l-Dispersion. Der letztere KW-stoff ist derselbe, welcher auch in den rechtsdrehenden Ölen enthalten ist: $[\alpha]_D$ = etwa —21°7. Um erfahren zu können, in welcher Menge dieser Körper in den Terpentinölen enthalten ist, müßte man die Drehung des ihn begleitenden Pinens kennen. Vf. hat zu diesem Zweck das aus linksdrehendem Öl abgeschiedene krystallinische *l-Pinen*

weiter gereinigt u. den F. zu —55° u. die Dispersion für λ 436 zu 1,99 ermittelt. Noch bessere Resultate lieferte die Dest. des rechtsdrehenden Öles der Aleppokiefer; das erhaltene *d-Pinen* besaß den F. —50°, das $[\alpha]_D$ = ca. +48° und die Dispersion für λ 436 = 2,02. Aus diesen Werten läßt sich in der l. c. angegebenen Weise die Drehung des in einem Öl enthaltenen Pinens von der Dispersion 2,02 ermitteln. Man gelangt dann zu der Schlußfolgerung, daß das französische Öl l-Pinen, die rechtsdrehenden Öle mit Ausnahme desjenigen der Aleppokiefer *rac. Pinen* enthalten. Nimmt man für das Pinen und seinen linksdrehenden Begleiter die Werte 48 u. 22 an, so würde ein gewöhnliches linksdrehendes Terpentinöl 62% Pinen und 38% des zweiten KW-stoffs enthalten. Der zweite KW-stoff ist wahrscheinlich Nopinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 730—33. [2/11.* 1909.].)
DÜSTERBEHN.

H. Masson, *Zusammensetzung des Nelkenöles. Aldehyde und Ester.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 630; C. **1909**. II. 2004.) Die Fraktionen des Nelkenöles vom $Kp._{15}$ 65—90° enthalten neben Methyl-n.-heptylketon, Kp. 194 bis 196°, einen Aldehyd, das *α-Methylfurfurol*, $CHO \cdot C : CH \cdot CH : C(CH_3) \cdot O$, Kp. 184 bis 186°, $Kp._{20}$ 75°, D.° 1,1365, bildet eine ll. Disulfitverb., wird durch Ag_2O zu α-Methylbrenzschleimsäure vom F. 107—108° oxydiert. *Semicarbazon*, F. 210—211°; *Phenylhydrazon*, F. 147—148°. — Aus der Fraktion vom $Kp._{15}$ 105—120° isolierte Vf. ein *Dimethylfurfurol*, $C_7H_8O_2$, Kp. 206—208°, liefert bei der Oxydation mittels Ag_2O eine Dimethylbrenzschleimsäure, $C_7H_8O_3$, vom F. 129—130°, gibt mit α-Naphthol u. H_2SO_4 eine intensiv violette Färbung. Dieselbe Fraktion enthält außerdem *Salicylsäuremethylester*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 795—97. [9/11.* 1909.].)
DÜSTERBEHN.

Paul Levy, *Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums.* Nach den bisherigen Unterss. sind in der *Abietinsäure*, $C_{20}H_{30}O_2$, eine CO_2H-Gruppe und zwei doppelte Bindungen anzunehmen. Für das Vorhandensein der letzteren wird eine weitere Stütze dadurch erbracht, daß die S. bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine *Tetrahydroxyabietinsäure* liefert, in der an Stelle der beiden Doppelbindungen vier OH-Gruppen getreten sind (vgl. FAHRION, Ztschr. f. angew. Ch. **14**. 1230; C. **1902**. I. 120). — Zu einer wss. Lsg. von abietinsaurem Na wird eine 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. bis zur bleibenden Färbung hinzugefügt. Die Oxydationsprodd. werden nach dem Ansäuern der erhaltenen Lsg. mittels Ä. aufgenommen. Aus dem harzigen Rückstand der äth. Lsg. werden durch Dest. mit Wasserdampf die entstandenen Fettsäuren, Propionsäure und Isobuttersäure, entfernt, die unter den gewählten Bedingungen nur in geringer Menge, bei Anwendung eines beträchtlichen Überschusses an Oxydationsmittel und bei erhöhter Temp. aber reichlich auftreten. Das bei der Oxydation als Hauptprod. entstehende Harz ist in den meisten Lösungsmitteln ll. Beim Kochen mit W. geht es teilweise in Lsg.; der gel. Anteil hinterbleibt beim Verdampfen des W. als gelbrotes, in Ä. wl. Harz. Bei der Einw. von Aceton wird ein Teil des mit W. ausgekochten Harzes gel., die Hauptmenge aber als weißes Pulver abgeschieden. Dieses wird aus Aceton, Essigester und verd. A. in Krystallen vom F. 246—247° (Wasserabspaltung) erhalten, ist in Eg. und absol. A. zl., in Ä., Aceton, Essigester, Bzl. wl., in PAe. unl., erweist sich als eine einbasische Säure und ist nach seiner Zus. $C_{20}H_{34}O_6$ die *Tetrahydroxyabietinsäure.* — $Ag \cdot C_{20}H_{33}O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Krystalle. — $Ba(C_{20}H_{33}O_6)_2 + 4H_2O$. Krystalle. — Die Ausbeute an dieser S. ist nur gering, da bei der Oxydation der Abietinsäure vorwiegend harzartige Prodd. entstehen. — Die oben erwähnte, in Aceton ll. S. reagiert mit essigsaurem Phenylhydrazin und scheint daher eine Ketonsäure zu sein. — Bei der Oxydation der Tetrahydroxyabietinsäure mit $KMnO_4$ und mit HNO_3 werden krystallinische Verbb. erhalten, über die später berichtet werden

soll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4305—8. 20/11. [3/11.] 1909. Aachen. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

A. Tschitschibabin, *Zur Frage nach der Existenz des zweiten isomeren Triphenylmethylmagnesiumchlorids.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1118—29. — C. **1909**. II. 1557.) FRÖHLICH.

A. Tschitschibabin, *Notiz über das Phenyl-o-tolylcarbinol.* Das bisher unbekannte Carbinol wurde nach der WAGNER-GRIGNARDschen Methode hergestellt, aus 11,4 g o-Bromtoluol, 1,7 g Mg und 6,6 g Benzaldehyd: *Phenyl-o-tolylcarbinol*, $C_{14}H_{14}O$, F. 95°; Prismen aus Lg.; ll. in A., Ä., Bzl. Zersetzt sich beim Destillieren; in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe etwas l. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1116—17. 30/9. 1909. Moskau. Chem. Lab. des Landwirtsch. Inst.) FRÖHLICH.

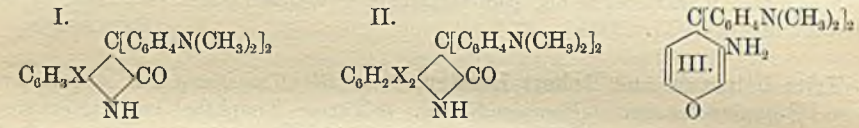
M. Padoa und **F. Graziani**, *Untersuchung neuer phototropischer Substanzen.* (Vgl. PADOA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 694; C. **1909**. II. 809.) Die bisherigen Unterss. haben ergeben, daß von den dargestellten Verbb. die *β-Naphthylhydrazone* phototrop sind, dagegen nicht die entsprechenden *α*-Verbb.

Experimenteller Teil. *α-Naphthylhydrazon des Benzaldehyds*, $C_6H_5CH : NNHC_{10}H_7$. Diese nach E. FISCHER (LIEBIGS Ann. **232**. 241) bereitete Verb., F. 145°, hellgelbe Nadeln, zeigte keine Phototropie, ebensowenig die folgenden *α-Naphthylhydrazone* von a) *Anisaldehyd*, $CH_3OC_6H_4CH : NNHC_{10}H_7$, aus einer schwach sauren Lsg. von *α*-Naphthylhydrazin und wenig Anisaldehyd, gelbliche Nädelchen (aus A.), F. 176°, b) *Cuminol*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : NNHC_{10}H_7$, gelbliche Nädelchen (aus A.), F. 159°, c) *Zimtaldehyd*, $C_6H_5CH : CH \cdot CH : NNHC_{10}H_7$, gelbes Krystallpulver (aus A.), F. 165°. Dagegen zeigten Phototropie die *β-Naphthylhydrazone* von a) *Benzaldehyd* nach E. FISCHER (weiße Blättchen, F. 192°; FISCHER: 194°); färbt sich am Sonnenlicht in 2—3 Minuten hellrosa, im Dunkeln verschwindet die Färbung in 4—5 Tagen, beim Erhitzen entfärbt es sich vollständig gegen 120°, b) *Anisaldehyd*, $CH_3OC_6H_4CH : NNHC_{10}H_7$, weißes Pulver (aus A.), F. 176° (ROTHENFUSZER, Arch. der Pharm. **245**. 360; C. **1907**. II. 1513, F. 187°); färbt sich an der Sonne in 2—3 Minuten rosa, beim Erhitzen gegen 130° tritt Färbung ein, die im Dunkeln in 3—4 Tagen zurückgeht. c) *Cuminol*, $(CH_3)_2CHC_6H_4CH : NNHC_{10}H_7$, weiße Blättchen (aus A.), F. 184°; nimmt an der Sonne in 2—3 Minuten eine Rosafärbung an; entfärbt sich im Dunkeln in wenigen Tagen, ferner beim Erhitzen auf 110—115°. d) *Zimtaldehyd*, $C_6H_5CH : CH \cdot CH : NNHC_{10}H_7$, gelbes Pulver (aus A.), F. 193° (ROTHENFUSZER, l. c., 188°); nimmt an der Sonne bereits in einer Minute eine bräunliche Färbung an; entfärbt sich im Dunkeln in etwa 30 Stdn., beim Erhitzen gegen 105°.

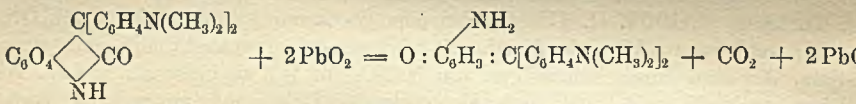
Die im folgenden beschriebenen *p-Tolylhydrazone* wurden sämtlich aus den entsprechenden Aldehyden mittels Hydrazinchlorhydrats gewonnen. a) *Hydrazonderivat von Benzaldehyd*, $C_6H_5CH : NNHC_6H_4CH_3$, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 125°, wie SCHLENK (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 49; C. **1908**. II. 689) gefunden; wird an der Sonne in 4 oder 5 Minuten rot, entfärbt sich im Dunkeln in einigen Tagen, beim Erhitzen zwischen 105—110°, b) von *Anisaldehyd*, $CH_3OC_6H_4CH : NNHC_6H_4CH_3$, gelbe, nicht phototropische Blättchen (aus A.), F. 136°, c) von *Zimtaldehyd*, $C_6H_5CH : CH \cdot CH : NNHC_6H_4CH_3$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 155°; nimmt an der Sonne eine braune Färbung an, die im Dunkeln in 7—8 Stdn. verschwindet; entfärbt sich beim Erhitzen bei 140—145°, d) von *Cuminol*, $(CH_3)_2CHC_6H_4CH : NNHC_6H_4CH_3$, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 137°, an der Luft sich unter Rötung oxydierend; wird an der Sonne in 2 Minuten rot; entfärbt sich im Dunkeln in etwa 10 Stdn. und beim Erhitzen bei etwa 80°, e) von *Piperonal*, $CH_2O_2C_6H_3CH : NNHC_6H_4CH_3$, weiße

Nadeln (aus A.), F. 123°, an der Sonne sich in einer Minute rötend, im Dunkeln in 12 Stdn., u. beim Erhitzen auf 110—115° sich entfärbend, f) von *p-Tolualdehyd*, $CH_3C_6H_4CH : NNHC_6H_4CH_3$, weiße Blättchen (aus A.), F. 151°, ohne Phototropie, g) von *Vanillin*, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH : NNHC_6H_4CH_3$. B. aus der wss. Lsg. des p-Tolylhydrazinchlorhydrats (2 Vol.) durch eine alkoh. Lsg. von Vanillin (1 Vol.). Weiße Nadeln (aus 2 Vol. W. + 1 Vol. A.), F. 127°, ohne phototropische Eigenschaften. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 269—73. 17/10. 1909. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

N. Danaila, *Über die Oxydation der Dimethylanilinisatine.* Nach C. LIEBERMANN u. DANAILA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3588; C. **1907**. II. 1746) sind die durch Oxydation des Phenolisatins und seiner Substitutionsprodd. entstehenden Farbstoffe keine o-Aminobenzaurine, sondern o-Aminoaurine. Vf. hat diese Unterss. auf die Farbstoffe der Malachitgrünreihe ausgedehnt, welche durch Oxydation des Dimethylanilinisatins und seiner Brom-, Chlor-, Nitro-, Dichlor- u. Dibromderivate erhalten werden. Diese farblosen Substitutionsprodd. des Dimethylanilinisatins (I. u. II.; X = Br, Cl, NO_2, $X_2 = Cl_2$, Br_2) lassen sich leicht nach der von



v. BAEYER u. LAZARUS für das Dimethylanilinisatin selbst angegebenen Methode darstellen. *Acetat des Dimethylanilinisatins*, Krystalle aus A. + Bzl., F. 179—180°. Die durch Oxydation der Dimethylanilinisatine mittels PbO_2 entstehenden Prodd. sind nicht farblos, sondern schwach grün oder blaugrün gefärbt. Die durch Auflösen in wss. Oxalsäurelsg. u. Wiederausfällen mit NH_3 gereinigten Basen lieferten bei der Analyse Werte, welche nicht auf Derivate des o-Aminomalachitgrüns, sondern auf solche des p-Oxy-o-aminomalachitgrüns stimmten. Weiter unterscheidet sich die freie Base von dem o-Aminomalachitgrün von v. BAEYER und VILLIGER dadurch, daß sie sich in Eg. nicht mit rein blauer, sondern mit grünlich blauer Farbe löst. Die Oxydation des Dimethylanilinisatins dürfte daher im Sinne der folgenden Gleichung:



verlaufen u. die resultierenden Farbstoffe dürften *p-Oxy-o-aminomalachitgrüne* (III.) sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 793—95. [9/11.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

E. Baud, *Untersuchung des Systems Wasser—Pyridin.* Die in der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 96; C. **1909**. I. 660) angegebenen EE. der wss. Pyridinlsgg. und die aus ihnen abgeleitete Kurve erwiesen sich inzwischen als unrichtig; sie werden in der vorliegenden Abhandlung verbessert. Studiert wurden ferner die D.D. und Volumenkontraktionen, das Brechungsvermögen, die thermischen Konstanten und die Dest. der Pyridin-W.-Gemische, sowie die DD. des Gemisches $C_5H_5N + 3H_2O$. Den niedrigsten Kp., nämlich 94°, besitzt das Gemisch $C_5H_5N + 3{,}3H_2O$. Die Dämpfe des Gemisches $C_5H_5N + 3H_2O$ enthalten bei ihrem Kp. eine kleine Menge von nicht dissoziiertem Hydrat.

Aus den richtig gestellten Ergebnissen der Arbeit zieht Vf. folgende Schlüsse.

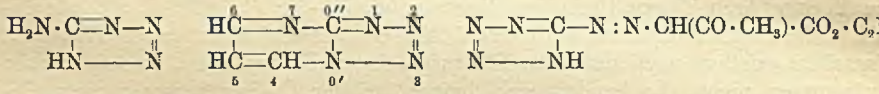
Die Erstarrungskurve des Pyridin-W.-Gemisches zeigt, daß die wasserreichen Lsgg. beim Abkühlen Mischkrystalle von Hydrat und W., die pyridinreichen Lsgg. Krystalle von reinem Pyridin und die zwischen beiden liegenden Gemische Krystalle eines Hydrats etwa von der Zus. $C_5H_5N \cdot 2H_2O$ abscheiden. Die Wärmemenge, welche beim Mischen von Pyridin mit W. oder umgekehrt ad 100 ccm entwickelt wird, ist am größten bei der Zus. $C_5H_5N + 2{,}06H_2O$. Da nur ein einziges Hydrat, wie aus den Krystallisationsverss. hervorgeht, in nennenswerter Menge gebildet wird, so kann man annehmen, daß die Zus. des thermischen Maximums auch diejenige des Hydrats ist. Die abgerundete Form der Kurve der Bildungswärmen zeigt, daß das gebildete Hydrat teilweise dissoziiert ist. Das Hydrat bildet sich nicht nur im Augenblick der Krystallisation, sondern existiert außerdem in fl. Form. Die wss. Pyridinlsgg. enthalten also das Hydrat $C_5H_5N \cdot 2H_2O$ im Gleichgewicht mit W. und reinem Pyridin. Die Kontraktion, welche das Mischen von W. und Pyridin begleitet, passiert ihr Maximum bei $C_5H_5N \cdot 2{,}3H_2O$. Die Übereinstimmung in der Zus. des Hydrats ist hier weniger gut, indessen muß man bedenken, daß die Volumenänderung auch durch andere Ursachen als die B. einer Verb. hervorgerufen werden kann. Jedenfalls besteht eine große Analogie zwischen der thermischen Kurve u. derjenigen der Kontraktionen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1022—33. 20/10.—5/11. 1909.) DÜSTERBEHN.

Fritz Ullmann und **Robert Heisler**, *Über die Herstellung von Azinen aus Nitroso-β-naphtholen und o-Phenylendiamin.* α-Nitroso-β-naphthol kondensiert sich mit o-Phenylendiamin zu α,β-Naphthophenazin (s. Formel). Die Umsetzung erfolgt am besten in essigsaurer Lsg. u. meist in Ggw. von HCl. Unter den Nebenprodd. konnte das 2,3-Diaminophenazin isoliert werden. — Bei Verwendung der Nitrosoverb. des 2,7-Dioxynaphthalins, der 2,3-Oxynaphthoesäure etc. an Stelle des Nitrosonaphthols werden entsprechende Naphthophenazinderivate erhalten. — Das *α,β-Naphthophenazin* (s. Formel) erhält man, wenn man zu einer h. Lsg. von α-Nitroso-β-naphthol und o-Phenylendiamin in Eg. verd. HCl (D. 1,12) hinzufügt, $^1/_2$ Stde. kocht und die Lsg. mit W. fraktioniert fällt. Aus den salzsauren Mutterlaugen des Naphthophenazins wird durch Alkalien das *2,3-Diaminophenazin* (F. oberhalb 340°) ausgeschieden. — Das von KEHRMANN u. BRUNNEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1836; C. **1908**. II. 178) beschriebene *9-Oxynaphthophenazin*, $C_{16}H_{10}ON_2$, entsteht, wenn man o-Phenylendiamin mit 1-Nitroso-2,7-dioxynaphthalin oder seinem Zn-Salz, das man durch Hinzufügen von $NaNO_2$ (in W.) zu einer sd. h. Lsg. von 2,7-Dioxynaphthalin und $ZnCl_2$ in A. als braunrotes Pulver gewinnt, mit Eg. kocht, rohe HCl hinzufügt und 5—10 Minuten aufkocht. Gelbe Nadeln aus Anilin, wl. in k. A. und Toluol mit gelber Farbe. — *Acetylverb.*, $C_{18}H_{12}O_2N_2$. Braungelbe Nadeln aus A., F. 207°; wl. in k. A. und Bzl.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelbgrüner Farbe; wird durch alkoh. KOH verseift. — *Methyläther*, $C_{17}H_{12}ON_2$. Mittels Dimethylsulfat in alkal. Lsg. dargestellt. Gelbbraune Nadeln, F. 168°; ll. in Bzl., Eg., sd. A. mit schwachgelber Farbe u. grüner Fluorescenz. — *1-Nitroso-2,3-oxynaphthoesäure* wird nach dem von v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2898; C. **94**. I. 155) angegebenen Verf. dargestellt, wobei zweckmäßig ein Überschuß von $NaNO_2$ angewandt wird. — Erwärmt man eine mit HCl versetzte Lsg. von Nitrosooxynaphthoesäure u. o-Phenylendiamin bis nahe zum Sd., so erhält man die *Naphthophenazin-5-carbonsäure*, $C_{17}H_{10}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 275 bis 278°, ll. in sd. Pyridin, wl. in Toluol u. Eg., swl. in A., l. in konz. H_2SO_4 mit roter, in Alkalien mit gelber Farbe; gibt beim Dest. α,β-Naphthophenazin. — $Na \cdot C_{17}H_9O_2N_2$. Gelbe Nadeln; ll. in W., wl. in A. — Beim Kochen einer wss.

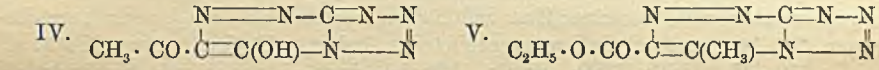
Lsg. der 1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfosäure mit o-Phenylenchlorhydrat u. roher HCl entsteht die *Naphthophenazin-8-sulfosäure*, $C_{16}H_{10}O_3N_2S$. Orangegelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, sll. in W. mit orangegelber, wl. in Eg. mit gelber Farbe, unl. in Lg. und Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit roter, in Alkalien mit gelber Farbe. — $Ba(C_{16}H_9O_3N_2S)_2$. Rot; wl. in sd. W. — Beim Erwärmen von 5-Acetamino-1-nitrosonaphthol(2) mit o-Phenylendiamin und Eg. wird das *7-Acetaminonaphthophenazin*, $C_{18}H_{13}N_3O$, erhalten. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 311—313°, swl. in k. A. u. Toluol; die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von W. gelb. — Die Acetylverb. gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 das *7-Aminonaphthophenazin*, $C_{16}H_{14}N_3$. Rotbraune Nadeln aus Toluol, F. 270—271°; swl. in Lg., wl. in k. Toluol, reichlicher in der Wärme mit orangegelber Farbe u. grüner Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4263—68. 20/11. [28/10.] 1909. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Carl Bülow, *Über heterokondensierte, heterocyclische Doppelkernverbindungen: Substituierte Tetrazotopyrimidine.* Ebenso wie das N-1-Amino-1,3,4-triazol (BÜLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2208. 2596; C. **1909**. II. 448. 537) läßt sich auch die *C-Aminotetrazotsäure* (I.) mit *1,3-Diketonen* und *1,3-Ketocarbonsäureester* zu *heterokondensierten, heterocyclischen Doppelkernverbb.* kondensieren, deren Muttersubstanz als *1,2,3-Triazoto-7,0'-pyrimidin* (II.) bezeichnet wird. Acetylaceton gibt mit Aminotetrazotsäure *4,6-Dimethyl-1,2,3-tetrazoto-7,0'-pyrimidin*, Benzolaceton das *4-Methyl-6-phenyl-1,2,3-tetrazoto-7,0'-pyrimidin* und Methylacetylaceton das *4,5,6-Trimethyl-1,2,3-tetrazotopyrimidin.* Die drei Verbb. lassen sich bei langsamem Erhitzen fast unzers. verflüchtigen, verpuffen aber bei unvorsichtigem Erwärmen unter Abscheidung von Kohle und B. stechend riechender Gase. Sie sind im allgemeinen ziemlich indifferent. — Die aus der Aminotetrazotsäure und 1,3-Ketocarbonsäureestern (Acetessigester) entstehenden Kondensationsprodd. lassen sich in Ggw. von Phenolphthalein scharf titrieren u. sind deshalb zu den „*Heterohydroxylsäuren*" zu rechnen. Das saure K-Salz der *6-Methyl-1,2,3-tetrazoto-7,0'-pyrimidin-4-hydroxylsäure* liefert durch doppelte Umsetzung Salze, von denen sich indessen nur das Ag, Hg- und Cu-Salz durch Schwerlöslichkeit auszeichnen. — In derselben Weise wie mit Dimethylanilin u. β-Naphthol läßt sich die Diazoverb. der C-Aminotetrazotsäure (vgl. THIELE, LIEBIGS Ann. **270**. 59) mit aliphatischen Verbb. mit saurer Methylengruppe kombinieren. Es wurde der *C-Aminotetrazotsäureazoessigester* (III.) dargestellt. Die Überführung dieses Esters in eine Verb. von der Zus. IV. oder V. gelang nicht.

I. II. III.



IV. V.



Mit Phenylhydrazin gibt er ein Phenylhydrazon, das bei längerem Kochen mit Eg. in das *1-Phenyl-3-methyl-4-C-aminotetrazotsäureazo-5-pyrazolon* übergeht.

4,6-Dimethyl-1,2,3-tetrazoto-7,0'-pyrimidin, $C_6H_7N_5$. Beim Kochen von Aminotetrazotsäure u. Acetylaceton in absol. alkoh. Lsg. in Ggw. von Piperidin. Schief abgeschnittene Blättchen aus A. etc. durch Lg. oder Ä., Nadeln aus W., F. 151 bis 152°; wl. oder kaum l. in Ä. u. Lg., ll. in Chlf., Bzl., sd. Essigester, h. Aceton und absol. A. Im Vakuum unzers. destillierbar. Zers. sich bei schnellem Erhitzen. — *4,5,6-Trimethyl-1,2,3-tetrazo-7,0'-pyrimidin*, $C_7H_9N_5$. Aus Aminotetrazotsäure und Methylacetylaceton in sd., absol. A. in Ggw. von Piperidin. Nadeln aus Bzl.-Lg.,

F. 123—123,5°; sll. in Chlf. u. Bzl., ll. in sd. W., wl. in CS_2, swl. in Lg. u. Ä. — *4-Methyl-6-phenyl-1,2,3-tetrazoto-7,0'-pyrimidin*, $C_{11}H_9N_5$. Aus Aminotetrazotsäure und Benzoylaceton in sd. A. in Ggw. von Piperidin. Nadeln aus absol. A. oder aus Oxalester + Lg., haarfeine Krystalle aus sd. W., F. 185°; zl in Oxalester, sonst wl. — *6-Methyl-1,2,3-tetrazoto-7,0'-pyrimidin-4-hydroxylsäure*, $C_5H_5ON_5$. Aus Aminotetrazotsäure u. Acetessigester in sd. Eg. Nadeln aus sd. W. oder A., F. 246—247°; wl. in Ä., Bzl., Chlf., l. in sd. Eg., sd., absol. A., sd. W.; l. in k., verd. Alkalien. Das ll. NH_4-Salz wird beim Kochen seiner wss. Lsg. hydrolytisch gespalten. Das Ag- und Cu-Salz sind amorph, das Quecksilberoxydul-, Quecksilberoxyd-, Blei- und Bariumsalz krystallisieren in Blättchen oder Nadeln. — *6-Phenyl-1,2,3-tetrazoto-7,0'-pyrimidin-4-hydroxylsäure.* Aus Aminotetrazotsäure u. Benzoylessigester in sd. Eg. Nadeln aus sd. A., F. 261° (Zers.).

Zur *Diazotierung* der *Aminotetrazotsäure* werden 4 g der S. in 20 ccm 20%ig. NaOH gel., 16,5 ccm 20%ig. $NaNO_2$-Lsg. u. 30 g Eis hinzugefügt u. das Gemisch in ein Gemenge von 17 g konz. HCl, 100 g Eis u. 50 g W. eingegossen. Maximum der Temp. während der Diazotierung —4°. Läßt man in diese Lsg. in eine abgekühlte Lsg. von Acetessigester (6,5 g) und geschm. Na-Acetat (16 g) in W. (50 ccm) einlaufen, so scheidet sich der *C-Aminotetrazotsäureazoacetessigester*, $C_7H_{10}O_3N_6$, ab. Krystalle aus verd. A., Nadeln aus Essigester und sd. W., F. 140—141°; ll. in sd. Aceton u. Eg., wl. in Ä., swl. in Bzl. u. Chlf., unl. in Lg. Zers. sich bei längerem Kochen mit W. Wird aus der gelben Lsg. in NaOH bei sofortigem Übersättigen mit HCl unverändert gefällt. — *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{16}O_2N_8$. Aus dem Ester in A. mittels Phenylhydrazin. Orangefarbenes Pulver, F. 192—193° (Zers.), l. in Oxalester mit gelber Farbe, wl. in sd. A., Essigester u. Aceton, sonst unl. Die gelbe Eg.-Lsg. färbt sich bei längerem Kochen orangefarben. Ist in k., verd. KOH ll., aus der gelben Lsg. wird durch CO_2 unter Entfärbung die Azoverb. gefällt. — Beim Kochen des Aminotetrazotsäureazoacetessigesters mit Eg. wird das *1-Phenyl-3-methyl-C-aminotetrazotsäureazo-5-pyrazolon*, $C_{11}H_{10}ON_8$, erhalten. Derbe, tiefrote, glänzende Krystalle oder orangefarbene Nadeln, F. 201° (Zers.). Die roten Krystalle lassen sich durch Umkrystallisieren aus A. in die orangefarbenen Nadeln überführen und zeigen denselben F. wie diese; leichter l. als das Hydrazon. Löst sich in sehr verd. KOH mit gelber Farbe, wird aus dieser Lsg. nicht durch CO_2, aber durch HCl gefällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4429—38. 20/11. [9/11.] 1909. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Alfred Schittenhelm, *Über die Harnsäureverbindung der Nucleinsäure.* Die von Y. SEO (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **58**. 75—92; C. **1908**. I. 533) als Cu-Salz isolierte und analysierte *Verb. aus 1 Mol.-Gew. Nucleinsäure und 2 Mol.-Gew. Harnsäure* existiert nach den vom Vf. ausgeführten Kontrollverss. und kritischen Darlegungen nicht. Es handelt sich danach bei den Cu-Salzen nur um ein Gemenge, welches sich in seiner Zus. willkürlich verschieben läßt, wenn man die Mengen der Ausgangsmaterialien gegeneinander ändert. (Ztschr. f. exper. Path. u. Th. **7**. 110—15. 18/10. 1909. Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Alfred Schittenhelm und **Philipp Seisser**, *Über die Beeinflussung des Stoffwechsels von Kaninchen durch Zufuhr von Nucleinsäure, Harnsäure und Allantoin (gleichzeitig ein Beitrag zur Frage der Nuclein-Harnsäure-Verbindung).* Die Vorstellung MINKOWSKIS über das Verhalten der Harnsäure im Organismus basieren auf der Annahme einer *Harnsäure-Nucleinsäure-Verbindung* im Organismus. Die Verss. von Y. SEO (vgl. vorst. Ref.) stützen diese Hypothese. Vf. unternimmt eine Nachprüfung dieser Verss. durch 4-wöchentliche Beobachtung der Ausscheidungen

an demselben Kaninchen durch die unten beschriebenen Verss. Die Resultate machen die Beweise für eine Nucleinsäure-Harnsäure-Verb. hinfällig.

Bei der *Verfütterung von 3 g thymonucleinsaurem Na* steigt die Ausscheidung von Harnsäure und Purinbasen nur minimal an, während die Allantoinausscheidung intensiv vermehrt ist. Bei *Injektion von 1 g thymonucleinsaurem Na + 0,2 g Harnsäure* werden beinahe sämtliche applizierten Purinsubstanzen in der Allantoinfraktion gefunden und nur ein kleiner Teil als Harnsäure und Purinbasen ausgeschieden. Eine bessere Ausscheidung u. eine verminderte Zerstörung der Harnsäure im Organismus unter dem Einfluß der Nucleinsäurefütterung ist demnach nicht zu konstatieren. Nach *intravenöser Zufuhr von 2 g Nucleinsäure* steigt nur die Purinbasen- und die Allantoinausscheidung an. Die Harnsäurezunahme ist minimal. Nach *intravenöser Eingabe von Allantoin* trat eine intensive Steigerung des Gesamt-N ein. Die Allantoinausscheidung betrug nahezu das Doppelte der Allantoinzufuhr.

Experimentelles. Die *Best. der Harnsäure* im Harn erfolgte nicht direkt, sondern erst nach 3-stdg. Kochen mit 3%ig. H_2SO_4. Vor dem Auskrystallisieren der Harnsäure wird zur Entfernung von Xanthin mit konz. H_2SO_4 gel. und mit W. verd. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7**. 116—33. 18/10. 1909. Erlangen. Mediz. Klinik.) GUGGENHEIM.

Physiologische Chemie.

L. E. Warren, *Der giftige Bestandteil von Rhus.* Vf. gibt eine Übersicht der giftigen Arten von Rhus und der über die Giftstoffe dieser Pflanzen bekannt gewordenen Arbeiten (vgl. auch STEVENS u. WARREN, Amer. Journ. Pharm. **79**. 499; C. **1908**. I. 270). — Das Gift läßt sich durch keine chemische Rk. nachweisen. Es geben allerdings alle harzigen Prodd. des Rhussaftes mit Alkali schwarze Verbb., welche im gewissen Sinne charakteristisch sind u. die Löslichkeit in einem großen Überschuß von PAe. ist ein brauchbares Merkmal, biologische Unterss. können nur zwischen aktiven und unwirksamen Harzen einen Unterschied ergeben. Werden die Giftsubstanzen ohne Anwendung von Wärme oder in alkoh. Lsg. gewonnen, so sind sie haltbar. Das giftige Harz ist seinem chemischen Verhalten nach eine stark hydroxylierte Verb., und wahrscheinlich stehen diese Hydroxylgruppen in Zusammenhang mit der giftigen Wrkg. Der Ester des Giftstoffes zeigt die Eigenschaften eines Phenols. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß keine der bekannten Verbb. der giftigen Substanz selbst giftig ist. — Zum Schluß macht Vf. noch nähere Angaben über die Immunität gegen die Rhusgifte. Nach seiner Meinung beruht die Annahme einer Immunität bestimmter Personen auf Irrtum. (Pharmaceutical. Journ. [4] **29**. 531—32. 30/10. 562—64. 6/11. 1909.) HEIDUSCHKA.

C. Gerber, *Ablagerung der proteolytischen Fermente in der Vasconcellea quercifolia. Lab und von selbst koagulierender Milchsaft.* Vasconcellea quercifolia macht in bezug auf die Ablagerung der proteolytischen Fermente in ihren Geweben eine Ausnahme von der Regel, und zwar in ganz besonderer Weise. Im Gegensatz zu der Mehrzahl der Pflanzen sind hier die Blattnerven weit aktiver als das Parenchym, das Holz der Wurzel und des Stammes wirksamer und reicher an Lab, als die Rinde und der Bast, ferner koaguliert das Mark der Stengel die Milch. Diese Abweichungen von der Regel können hier nicht durch die Ggw. eines anormalen Bastes erklärt werden, denn weder das Mark, noch das Holz enthalten Siebröhren.

Die Labwrkg. der verschiedenen Teile der Pflanze steht dagegen in direkter Beziehung zu deren Gehalt an spontan koagulierendem Milchsaft. Der Milchsaft ist also die Ursache der auffälligen Anomalie in der Lokalisierung der proteolytischen Fermente. Andererseits sind aber durchaus nicht alle milchsaftführenden Pflanzen reich an proteolytischen Fermenten. Es scheint vielmehr eine direkte Beziehung zwischen der Labwrkg. gewisser Pflanzen u. der Koagulierbarkeit ihres Milchsaftes zu bestehen, da sich der Milchsaft der stark labhaltigen Pflanzen von demjenigen der wenig wirksamen Pflanzen scharf dadurch unterscheidet, daß ersterer spontan, häufig sogar fast augenblicklich, letzterer dagegen nicht koaguliert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 737—40. [2/11.* 1909].) DÜSTERBEHN.

R. Kraus und **J. Novotný**, *Zur Theorie Friedbergers über Anaphylaxie.* (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. **2**. 208; C. **1909**. I. 2000.) Vff. führen Tatsachen an, aus denen es sich direkt ableiten läßt, daß Sensibilisin und Präcipitin nicht identische Körper sein können. Nach den Verss. von DOERR u. RUSZ (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. **3**. 180; C. **1909**. II. 1061) haben Präcipinogen des Serums und Antisensibilisin eine gemeinschaftliche bindende Gruppe; Präcipitin fällt auch Antisensibilisin. Daraus kann man schließen, daß die Ansicht FRIEDBERGERS, Präcipitine seien die Ursache der anaphylactischen Vergiftung, nicht zutrifft. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. **3**. 683—92. 13/11. [18/9.] 1909. Wien. Staatl. serotherap. Inst.) PROSKAUER.

E. Friedberger, *Weitere Mitteilung über Anaphylaxie.* III. (Erwiderung auf vorstehende Arbeit.) Vf. zeigt, daß, entgegen den Darlegungen von KRAUS und NOVOTNÝ, das Kaninchen passiv mit präcipitiertem Serum anaphylactisierbar ist. Die beiden Genannten haben die quantitativen Verhältnisse in der Anaphylaxie des Kaninchens außer acht gelassen. Vf. hält also seine Theorie von der Identität des anaphylactischen Reaktionskörpers mit dem Eiweißantikörper aufrecht. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. **3**. 692—705. 13/11. [21/9.] 1909. Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

R. Doerr und **V. K. Ruß**, *Studien über Anaphylaxie.* IV. (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. **3**. 180; C. **1909**. II. 1061.) Die Fähigkeit zu sensibilisieren, toxisch zu wirken und Anaphylaxie zu erzeugen, sind Funktionen desselben Antigens, des spezifischen Eiweißes. Erhitzt man Lsgg. eines solchen Antigens (durch Zusatz von W. unkoagulierbar gemachtes Serum), so bleibt ein gewisser Anteil der Antigens erhalten, dessen Menge der Dauer u. dem Grade der Erhitzung umgekehrt proportional ist. Auf 90—100° erhitzte Eiweißlsgg. enthalten nur Spuren nicht denaturierten Antigens. Daß das Erhitzen tatsächlich nur eine rein quantitative Abnahme des spezifischen Eiweißes, nicht aber eine Zerstörung einer bestimmten Eigenschaft desselben bewirkt, wie BESREDKA, KRAUS und VOLK meinen, erhellt daraus, daß man durch einfaches Verdünnen von Serum mit isotoner NaCl-Lsg. Antigenlsgg. erhält, die sich im anaphylactischen Experiment genau wie erhitzte Sera verhalten. Der Gehalt letzterer an präcipitabler Substanz steht in direkter Proportion zu ihrem Gehalt an anaphylactischem Antigen. Der anaphylactische Immunkörper erscheint u. verschwindet nach derselben Zeitfolge, wie die Präcipitine; das anaphylactische Experiment läßt sich nicht umkehren, d. h. vorinjiziertes Antigen wird nicht in dem Sinne an die giftempfindlichen Zellen fixiert, daß reinjizierter Immunkörper toxisch wirkt. — Die von FRIEDBERGER und HARTOCH am Meerschweinchen beobachtete Komplementverarmung infolge der anaphylactischen Rk. kann auch an Hunden leicht festgestellt werden. Die von Letzteren beobachtete Verhinderung der Anaphylaxie durch Injektion konz. Salzlsg.

(Hypertonie des Blutes) muß nicht ausschließlich auf der Unmöglichkeit der Komplementverankerung beruhen; sie läßt sich auch zum Teil durch die Tatsache erklären, daß Präcipitin und präcipitable Substanz in hypertonischen Salzlsgg., besonders in hypertonischem Serum, träge und unvollkommen reagieren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. **3.** 706—25. 13/11. [4/10.] 1909. Wien. Bakteriol. Lab. des K. K. Militärsanitätskomit.) PROSKAUER.

Paul Andrejew, *Über das Verhalten von Normal- und Immunagglutininen bei Absorption und Filtration und beim Erhitzen — mit besonderer Berücksichtigung der Rotzagglutinine.* Die Rotagglutinine werden durch einige Kolloide u. Suspensionen, wie Casein, Kaolin, Bariumsulfat, Kieselgur, SiO_2, Kohle, sowie bei der Filtration durch Kieselgur stark absorbiert und durch Erhitzen bei 60° stark geschädigt. Bei allen diesen Einww. zeigen sich oft erhebliche Differenzen im Verhalten einzelner Sera. Ein deutlicher und regelmäßiger Unterschied zwischen den in normalen Pferdesera und den in Seris von rotzkranken Pferden enthaltenen Agglutininen tritt jedoch nicht zutage. Insbesondere läßt sich aus den angestellten Verss. keine Methode ableiten, um relativ hochwertige normale und relativ geringwertige Rotzsera zu differenzieren. — Die *Typhus-* und *Paratyphus-*, sowie *Ruhragglutinine* werden bei Filtrations- und Absorptionsverss. in ungleichem Grade von dem absorbierenden Material zurückgehalten. Ein gesetzmäßiger Zusammenhang mit der Titerhöhe der Sera ließ sich ebensowenig erkennen, wie ein prinzipieller Unterschied zwischen den untersuchten normalen und Immunagglutininen. Offenbar spielen individuelle Unterschiede der serumliefernden Tiere eine große Rolle. Aus hochwertigen Typhus- und Paratyphusseris wurden bei der gewählten Anordnung etwa 90%, aus einem Paratyphuskaninchenserum etwa 75% des Agglutinins durch Kaolin herausgenommen. Ruhrsera zeigten geringere Verluste. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **33.** 84—108. Nov. 1909.) PROSKAUER.

Ernst Mayerhofer und **Ernst Pribram**, *Zur Frage der Durchlässigkeit der Darmwand für Eiweißkörper, Toxine und Fermente.* Die von den Vff. festgestellte Differenz der osmotischen Permeabilität des akut enteritischen und des gesunden Darmes für Krystalloide erstreckt sich auch auf in W. l. Kolloide (Eiweißkörper, Toxine, Fermente). Die von anderen Autoren konstatierte Permeabilität des Darmes für Eiweiß u. Toxine während der ersten Lebensperiode dürfte auf die Erzeugung abnormer Verhältnisse infolge der Fütterung mit artfremdem Eiweiß zurückzuführen sein. Wenn die in vitro gefundenen Permeabilitätsdifferenzen auch in vivo vorhanden sind, so können sie einerseits zu schweren Ernährungsstörungen (Diffusion von Eiweißkörpern, bevor die Verdauungstätigkeit den Höhepunkt erreicht hat, Diffusion von Fermenten), andererseits zu schweren Intoxikationen (Toxin- u. Hämotoxindiffusion) Anlaß geben. Die Ursache der *Permeabilitätsunterschiede zwischen der gesunden u. akut enteritischen Darmwand für Kolloide* ist in ihrem verschiedenen Quellungszustande zu suchen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7.** 247—60. 18/10. 1909. Wien. K. K. serotherap. Inst.) GUGGENHEIM.

Reinhard von den Velden, *Blutuntersuchungen nach Verabreichung von Halogensalzen. (Ein Beitrag zur hämostyptischen Wirkung der Bromide und Chloride.)* Bei stomachaler, subcutaner u. intravenöser Zufuhr von NaCl wird die *Gerinnungsfähigkeit des Blutes im Organismus* erhöht. Derselbe Effekt läßt sich mit den Bromiden, aber nicht mit den Jodiden erzielen. Außerhalb des Organismus läßt sich keine koagulationsbeschleunigende Wrkg. des NaCl u. NaBr konstatieren, es tritt in größerer Konzentration vielmehr eine Hemmung der Gerinnung auf. Die Wrkg. der Halogensalze im Organismus ist eine Folge der Konzentrationsänderung

des Blutes, was durch Blutkörperchenzählung, Hämoglobinbestst., Best. des spezifischen Gewichtes, Viscositätsbestst. bestätigt wird. Die Konzentrationsänderung tritt nicht ein durch Abgabe von W. an den Darm, sondern durch Veranlassung einer reaktiven histogenen, bezw. lymphogenen Hydrämie. Auch in den verabreichten kleinen Dosen wirken die Chloride als starke Lymphagoge. Die im Gegensatz zur Verdünnung bestehende Verstärkung der Gerinnungsfähigkeit ist eine Folge der aus den Geweben ausgeschwemmten u. vermehrten Thrombokinese. Vf. empfiehlt zu therapeutischen Zwecken bei Blutungen intravenöse Injektion einiger ccm einer hypertonischen NaCl-Lsg. Schädliche Nebenwrkgg. wurden dabei nicht beobachtet. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 290—325. 18/10. 1909. Düsseldorf. Mediz. Klinik der Akademie für prakt. Mediz.) GUGGENHEIM.

B. Molnár, *Zur Frage der Ausscheidung von flüchtigen Fettsäuren im Harne beim Menschen.* Bei länger fortgesetzter Wasserdampfdestillation des mit Phosphorsäure angesäuerten Harns erhielt Vf. beim Gesunden und Kranken viel größere Fettsäurewerte, als bisher gefunden worden waren. Bei normaler Kost schwankte beim Gesunden die Menge der Fettsäuren in 24 Stdn. zwischen 91,76 u. 316,96 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH. Die Gesamtmenge geht im großen u. ganzen der Harnmenge parallel, so daß im allgemeinen der prozentuelle Fettsäuregehalt des Harns keine so großen Schwankungen aufweist. Ausgesprochen hohe prozentuelle Werte wurden nur beim extremen Hunger (Hungerkünstler) gefunden. (Ztsch. f. exper. Path. u. Therap. 7. 343—48. 18/10. 1909. Berlin. II. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Tsuchiya, *Beiträge zur Frage der Urobilinausscheidung.* Verss. an einem Gallensteinfistelhund, und an Frauen während der Menstruationsperiode sollten entscheiden, ob das *Harnurobilin* nur enterogen, oder ob es auch parenteral entstehen kann. Die Befunde sprachen für die Möglichkeit einer parenteralen Entstehung. Im Hunger ist die Ausscheidung nur gering. Während der Menstruation steigt sie sowohl beim hungernden, wie normal genährten Individuum erheblich an.

Experimentelles. Die Best. des Urobilins erfolgte im KÖNIGschen Spektralphotometer nach Dr. MARTENS, dessen Anwendung im Original ausführlich beschrieben ist. 100 ccm des Harns von mittlerer Konzentration werden zur Entfernung der Harnsäure und des Hämatoporphyrins mit 2 Vol. gesättigtem Barytwasser und 1 Vol. gesättigter $BaCl_2$-Lsg. versetzt. Von verd. Harn werden 150 ccm genommen, konz. und auf die Hälfte verd. Die Lsg. wird vom Bariumnd. abfiltriert und im Filtrat das überschüssige $Ba(OH)_2$ mit konz. Na_2SO_4-Lsg. entfernt, die Fl. mit H_2SO_4 neutralisiert und mit gepulverten $(NH_4)_2SO_4$ vollständig gesättigt. Der gefällte Farbstoff wird mit gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. ausgewaschen. Nach oberflächlichem Trocknen wird der Farbstoff nach Zusatz von verd. H_2SO_4 mit einer Mischung von 1 Tl. Ä. und 2 Tln. A. in der Wärme extrahiert und bis zu einer bestimmten Konzentration eingedampft. Dann wird in einem abgemessenen Volumen der Extinktionskoeffizient spektralphotometrisch bestimmt. Die Best. beruht auf dem VIERORDTschen Gesetz $A = c/\varepsilon$, wo A das in einer bekannten Urobilinlsg. ermittelte Absorptionsverhältnis, c die zu berechnende Konzentration, ε der zu bestimmende Extinktionskoeffizient der untersuchten Urobilinlsg. ist. Das *Absorptionsverhältnis einer wss. alkal. Urobilinlsg.* = 0,029806, das *Adsorptionsverhältnis einer sauren äth.-alkoh. Urobilinlsg.* = 0,031825. — Aus der in der beschriebenen Weise dargestellten alkoh.-äth. Urobilinlsg. wird eine wss.-alkal. Lsg. derart dargestellt, daß man die alkoh.-äth. Lsg. in Chlf. einträgt, die Chlf.-Lsg. mit W. ausschüttelt und mit verd. wss. NH_3 das Urobilin aus dem Chlf. extrahiert. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 352—62. 18/10. 1909. Berlin. II. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENH.

Adolf Schmidt, *Zur funktionellen Darmdiagnostik. Bemerkungen zu der Arbeit von Th. Brugsch. „Experimentelle Beiträge zur funktionellen Darmdiagnostik.“* Kritik der BRUGSCHschen Arbeit (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 326—79; C. 1909. II. 463) und Hinweis auf die Bedeutung der klinischen Beobachtungen (speziell der SCHMIDTschen Kernprobe, der Bindegewebsprobe) neben der tierexperimentellen u. physiologisch-chemischen Methodik. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 263—78. 18/10. 1909. Halle a. S.) GUGGENHEIM.

E. Biernacki, *Über die Beziehungen zwischen dem Gesamtstickstoffwechsel und der Harnsäureausscheidung. (Purinwechsel.)* Vf. schließt aus den an Hunden ausgeführten Verss., daß eine Beschränkung des N-Umsatzes durch Fett- u. Kohlenhydrate auch eine Beschränkung der Harnsäurebildung bedingt. Dagegen erfährt die Purinbasenausscheidung eine Zunahme. Danach besteht die Annahme der Unabhängigkeit des Purinstoffwechsels vom Eiweißstoffwechsel zu Unrecht. Diese Befunde werden den *Theorien* und der *Therapie der Gicht* zugrunde gelegt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 134—53. 18/10. 1909. Lemberg. Inst. f. allg. u. exper. Pathol.) GUGGENHEIM.

Zdzislaus Tomaszewski, *Experimenteller Beitrag zum Oxalsäurestoffwechsel.* Vf. studierte die *B. und Zers. von Oxalsäure im Organismus*, indem er zum Brei verschiedener Organe (Niere, Milz, Leber, Blut) Na-Oxalat, bezw. eine alkal. Harnsäurelösung zufügte, bei 37° digerierte und die Zerstörung, bezw. B. von Oxalsäure, nach Feststellung der in Kontrollverss. ermittelten methodischen Fehler, durch Beststt. der Oxalsäure (nach AUTENRIETH-BART) und der Harnsäure (nach KRÜGER-SCHMIDT) verfolgte. Die Verss. deuten auf die Möglichkeit hin, daß ein Teil der Harnsäure in den Organen (speziell in der Milz) zu Oxalsäure oxydiert wird, und daß diese neue Oxalsäure zum Teil (namentlich in den Nieren) wieder weiter zerlegt wird. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 215—24. 18/10. 1909. Berlin. II. med. Klinik d. K. Charité.) GUGGENHEIM.

E. Frank und **S. Isaac**, *Die Bedeutung des Adrenalins und des Cholins für die Erforschung des Zuckerstoffwechsels.* Der Organismus vermag trotz weitgehender Ausschaltung der Adrenalinproduktion die Konstanz seines Blutzuckergehaltes zu wahren. Er bedarf also des Adrenalins zur Regulation des Kohlenhydratstoffwechsels nicht. — Die durch Sympathicusreizung der Leber auftretende Adrenalinglucosurie und Adrenalinhyperglucämie wird durch gleichzeitige Injektion autonome Nerven erregender Substanzen — *Cholin* und *Pilocarpin* — nicht beeinflußt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 326—38. 18/10. 1909. Wiesbaden. Inn. Abteil. d. städt. Krankenhauses.) GUGGENHEIM.

Heinrich v. Hoesslin, *Experimentelle Untersuchungen zur Physiologie und Pathologie des Kochsalzwechsels. Mit Beiträgen über die Wirkung des Kochsalzes auf den Umsatz und die Ausscheidung von Stickstoff und Phosphorsäure.* Als die wichtigsten Ergebnisse der Unters. sind die folgenden hervorzuheben. Bei länger dauernder konstanter *Kochsalz*zufuhr, die das Minimalbedürfnis des Körpers übersteigt, wird alles eingeführte Kochsalz durch die Nieren wieder ausgeschieden. Die Abgabe erfolgt nicht alle Tage gleichmäßig, sondern es bestehen tägliche und periodische Schwankungen, deren Ursachen nicht genau ersichtlich sind, die jedoch nicht immer kleineren Schwankungen im Wasserhaushalt entsprechen. Bei länger dauernder Zufuhr größerer NaCl-Mengen (3 g) stellt sich der Wasserwechsel auf diese ein und hält sich dann im Gleichgewicht. Der Organismus kann sich dann ohne Schaden für längere Zeit im Durstzustande befinden. Eingeführte einmalige

größere NaCl-Zulagen werden in 24 Stunden ganz oder größtenteils wieder ausgeschieden, wobei infolge des Wasserverlustes deutlicher Gewichtsabfall eintritt, falls nicht genügend W. mit der Nahrung zugeführt worden war. — Ansatz von W. hat in den meisten Fällen gleichzeitigen Ansatz von NaCl zur Folge; es kann aber auch W. ohne NaCl im Körper verbleiben, endlich kann unter bestimmten Bedingungen trotz W-Ansatz noch NaCl abgegeben werden. — NaCl wirkt sparend auf die Eiweißzersetzung, solange es nicht dem Körper W. entzieht und bei W.-Armut eine Mehrzers. von N-haltiger Substanz stattfindet. — W. in mäßigen Mengen hat daher nur einen günstigen Einfluß auf den N-Stoffwechsel, solange es selbst angesetzt wird. Eine Vermehrung des Eiweißzerfalles durch Mehrzufuhr von W. bei ursprünglichem W.-Gleichgewicht ist nicht vorhanden. — Größere NaCl-Dosen rufen eine Vergrößerung der Phosphatausscheidung hervor. Ihre Wrkg. scheint sich nur auf eine kleine Menge von Phosphaten im Blute zu erstrecken. Über pathologische Verhältnisse vgl. Original. (Ztschr. f. Biologie **53**. 25—92. 21/10. 1909. Halle. Mediz. Klinik.) RONA.

Ernst Frey, *Die Blutdurchströmung der Lunge unter dem Einfluß einiger Arzneistoffe, gemessen an der Blutung einer Lungenwunde.* An mit Urethan oder Paraldehyd tief narkotisierten Kaninchen hat sich die Blutung einer mit oxalsaurem Na bespülten Lungenwunde, gemessen am Hämoglobingehalt der Spülflüssigkeit, durch keines der untersuchten Mittel vermindern lassen. Dagegen steigert *Amylnitrit* in ganz geringem Maße die Blutung der Lungenwunde. Eine starke Vermehrung der ausfließenden Blutmenge erfolgt nach Eingabe von $BaCl_2$ und von *Adrenalin*, was auf Hebung der Blutströmung im großen Kreislauf beruht. Ebenso verursacht *NaCl* und *Coffein* durch Erweiterung der Nierengefäße einen vermehrten Zustrom zum rechten Herzen, wodurch der Blutstrom in der Lunge beschleunigt wird. Bei unterbundenen Nieren bleibt die Vermehrung der Lungenblutung nach NaCl und Coffein aus. Ein Einfluß von *Secale*, *Campher*, *Hydrastinin* und *Digitalis* hat sich nicht gezeigt.

Vf. hält es für möglich, durch Vermehrung der Blutdurchströmung der Lunge durch Salz und Coffein eine günstige Beeinflussung der Lungentuberkulose zu erzielen. — Die Blutung wird im großen Kreislauf durch gefäßverengende Mittel ($BaCl_2$, Adrenalin) verringert. Eine gestillte Blutung kann jedoch durch die gleichen Mittel (durch Herausquetschen von Blutgerinnseln) wieder angefacht werden. — Die *künstliche Atmung* wurde bei den Verss. durch einen einfachen App., „Pendeltrichter", unterhalten. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7**. 8—76. 18/10. 1909. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

G. P. Ssacharow, *Über die Wirkung des Tetrahydro-β-naphthylamins auf die Körpertemperatur und den Blutkreislauf.* (Vgl. JONESCU, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 345; C. **1909**. II. 464.) Die Wrkg. des Tetrahydro-β-naphthylamins wurde nach subcutaner und intravenöser Eingabe des Hydrochlorats (für Hunde 0,01 g pro kg; für Kaninchen 0,05—0,07 g pro kg) teils direkt, teils nach Injektion von Curare, teils nach bestimmten operativen Eingriffen festgestellt. Die Verss. führen zu folgenden Schlüssen. Tetrahydro-β-naphthylamin ruft in nicht aufgebundenen u. nicht morphinisierten Tieren eine deutliche Temperaturerhöhung hervor, die hauptsächlich durch Erregung der Wärmezentren hervorgebracht wird. Gleichzeitig erfolgt eine Verminderung der Wärmeabgabe durch einen Spasmus der Hautgefäße. Eine starke Steigerung des arteriellen Druckes wird, hauptsächlich auf peripherem Wege, durch eine Verengerung der peripheren Gefäße verursacht. Hirngefäße und Herz erfahren eine Volumenerweiterung. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7**. 224—41. 18/10. 1909. Moskau. Univ. Inst. f. allg. Pathol.) GUGGENHEIM.

Hans Aron und **Max Rothmann**, *Über die kombinierte Einwirkung von Strychnin und Cocain auf das Rückenmark.* Um über die Verwendbarkeit *des Strychnins als tonussteigerndes Mittel* bei den Hypotonien des Tabes Aufklärung zu erhalten, schädigten die Vff. zunächst die sensible Leitung des Rückenmarks durch intradurale Injektion von *Cocain* und prüften dann die Strychninwrkg. In anderen Verss. ließen sie die Cocaininjektion der Strychninwrkg. folgen. Bei beiden Versuchsanordnungen ließ sich ein gewisser Antagonismus zwischen Strychnin- u. Cocainwrkg. erkennen. Da die krampferregende Wrkg. mäßiger Strychnindosen normalerweise eine geringe und beim Tabetiker mit geschädigtem Rückenmark überdies abgeschwächt ist, dürfte nach der Ansicht der Vff. im pseudoparalytischen Stadium des Tabes eine vorsichtige intradurale Injektion von Strychninum nitricum gute Effekte erzielen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7**. 94—108. 18/10. 1909. Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Georg Joannovics und **Ernst P. Pick**, *Beitrag zur Kenntnis der Toluylendiaminvergiftung.* Toluylendiamin wirkt in vitro weder an sich, noch mit dem Zellbrei frischer Drogen hämolytisch. Die in vivo auftretenden Vergiftungserscheinungen sind verschieden bei der akuten innerhalb weniger Stunden zum Tode führenden Vergiftung und bei der subcutan und chronischen über mehrere Tage und Wochen sich erstreckenden Einw. Bei der akuten Vergifung wurde aus dem methylalkoh. Extrakt ein intensiv wirkendes Hämolysin erhalten, das wahrscheinlich unter dem unmittelbaren Einfluß des Toluylendiamins entsteht. Dieses Hämolysin kann auf Grund der relativ niederen Jodzahl und bei der relativ geringen Menge der Fettsäurefraktion nicht als Ölsäure (vgl. FAUST, TALLQUIST, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57**. 367; C. **1908**. I. 550) betrachtet werden. Sie steht jedoch in ihren Eigenschaften (l. in CH_3OH, Aceton, Ä.) den Fettsäuren nahe. Bei der subakuten und chronischen Vergiftung findet sich dieses Hämolysin nur in geringer Menge, da der größte Teil desselben, bereits von den roten Blutkörperchen gebunden, zu deren Zerstörung geführt hat.

Dagegen entsteht parallel mit der bei der chronischen Vergiftung auftretenden Verfettung der Leber ein zweites Hämolysin. Dessen Entstehung wird, im Gegensatz zu der B. des Hämolysins bei der akuten Vergiftung, durch Milzexstirpation beeinflußt. Es ist wahrscheinlich identisch mit den hämolytischen Substanzen, welche bei fettiger Organmetamorphose, bezw. Organautolyse entstehen, u. besteht hauptsächlich aus niederen und höheren Fettsäuren. Die Beeinflussung des Verlaufs der Toluylendiaminvergiftung durch die Milzexstirpation erfolgt in der Weise, daß das Auftreten der fettigen Metamorphose der Leber sowohl zeitlich als auch der Intensität nach behindert wird. In der verfetteten Leber chronisch mit Toluylendiamin vergifteter Hunde lassen sich *Palmitin-*, *Stearin-* und *Ölsäure* nachweisen. — Die *Ölsäurehämolyse* kann sowohl durch Organeiweiß als auch durch Neutralfette gehemmt und aufgehoben werden.

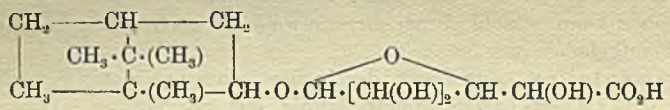
Experimentelles. Zur Darst. der in der Leber gebildeten *Hämolysine nach Vergiftung mit 1,2,4-m-Toluylendiamin* wurde das zerschnittene Organ mit der 3-fachen Menge A. extrahiert. Der Organ- und der Extraktrückstand wurden mit Ä. ausgezogen und die eingeengte äth. Lsg. mit Aceton gefällt. Die im flockigen Nd. filtrierte Ä.-Acetonlsg. hinterließ eine salbenartige M., aus der mit Methylalkohol die hämolytisch wirksame Substanz extrahiert wurde. Zur Auswertung der hämolytischen Wirksamkeit wurde 1 ccm der CH_3OH-Lsg. und 0,85% NaCl-Lsg. zu einer feinen Emulsion aufgeschwemmt, der Grenzwert der Hämolyse ermittelt und der dem Leber-, bezw. Gesamtfettgewicht entsprechende Faktor berechnet. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7**. 185—214. 18/10. 1909. Wien. Inst. f. allgem. u. exper. Path. u. staatl. serotherap. Inst.) GUGGENHEIM.

Th. Fischer und **J. Hoppe**, *Das Verhalten organischer Arsenpräparate im menschlichen Körper.* Bei einmaliger Verabreichung von *Arsenophenylglycin, Atoxyl, Arsacetin* werden die beiden letzteren bei weitem schneller und vollständiger durch den Urin ausgeschieden, als das erstgenannte Präparat. Bei wiederholter Darreichung von Arsenophenylglycin trat im allgemeinen eine Verlangsamung der Arsenausscheidung ein; dasselbe wird mehr als Atoxyl und Arsacetin auch durch den Darm ausgeschieden. Das Arsen geht in das Blut über und zeigte in einem Falle eine besondere Avidität zum Lecithin. (Münch. med. Wchschr. **56.** 1459—61. 20/7. 1909. Uchtspringe. Chem. Abt. d. Landesheil- u. Pflegeanst.) PROSKAUER.

Juho Hämäläinen, *Über isomere Borneolglucuronsäuren.* Vf. gewann die gepaarten Glucuronsäuren von r-, Iso-, d- und l-Borneol, indem er Kaninchen täglich 1,5—2,0 g der entsprechenden Borneole in Öllsg. (1 : 6) mittels Schlundsonde einführte und die im Organismus gebildeten Borneolglucuronsäuren aus dem Harn isolierte. Die Tiere gingen nach mehrwöchentlicher Fütterung zugrunde und zeigten bei der Sektion kleine Hämorrhagien im Dünndarm u. Magen, bisweilen Schwellung der Nieren und heftige Degeneration der Leber. Nach der unten beschriebenen Methode wurden 22,5% des verfütterten r-Borneols, 21,7% des d-, 21,9% des l- u. 18,6 g des Isoborneols isoliert.

Während MAGNUS-LEVY (Biochem. Ztschr. **2.** 319—31; C. **1907.** I. 552) keinen Unterschied in der Menge der nach Eingabe von d- und l-Borneol ausgeschiedenen gepaarten Glucuronsäuren beobachten konnte, tritt nach Verfütterung von r-Borneol ein Unterschied zwischen der d- und l-Form hervor, infolgedessen der mit verd. H_2SO_4 zers. Bleind. des r-Borneolharns nach links drehte. Eine 5,3%ig. alkoh. Lsg. drehte im $^1/_2$ dm-Rohr 0,08° nach links. d = 0,8205. $[\alpha]_D^{20} = -3,67$. Analog erhält man aus dem r-Isoborneolharn ein Gemisch von Isoborneol u. Umwandlungsprodd., welches schwach linksdrehend ist. Diese Verschiedenheiten zwischen dem d- und l-Borneol deuten darauf hin, daß auch ihr pharmakologisches Verhalten quantitativ verschieden ist.

Um zu entscheiden, ob die isolierten Borneolglucuronsäuren zu den α- oder β-Glucosiden gehören, wurde eine verd., wss. Lsgg. der SS. (1 : 1000) bei schwach essigsaurer Rk. mit der 5-fachen Menge MERCKschen Emulsins 25 Stdn. lang bei 35° reagieren gelassen. Es fand keine Spaltung statt. Diese erfolgte jedoch mit einer Lsg. Hefefermenten, welche nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27.** 2987) gewonnen worden war. Die bei der Spaltung freiwerdende Glucuronsäure wurde durch die Hefeenzyme zerstört. Auf Grund dieser Befunde sind die Borneolglucuronsäuren als α-Glucoside aufzufassen, die wahrscheinlich nachstehende Konstitution besitzen:



Experimenteller Teil. *Isolierung der Borneolglucuronsäure aus dem Harn.* Der Harn wurde mit neutralem Bleiacetat gefällt, der Nd. gewaschen, und das Filtrat mit basischem Bleiacetat versetzt. Der mit w. W. gewaschene Nd. enthält die *Pb-Salze der Borneolglucuronsäuren.* Weißes, nicht hygroskopisches Pulver. Sie werden fein gepulvert und mit möglichst wenig 10%ig. H_2SO_4 zers. Das rotbraune Filtrat wird mit $BaCO_3$ neutralisiert, filtriert und eingedampft. Der zähe, braune Rückstand wird mehrmals mit absol. A. extrahiert, die eingeengten Extrakte mit Ä. gefällt, filtriert und mit Ä. gewaschen. Der Nd. besteht hauptsächlich aus *borneolglucuronsaurem Ba.* Weißes Pulver, zu einer braunen, sirupösen M. zerfließ-

lich. Das r-Salz erscheint in absol. A. weniger l. als das l-Salz. Die Ba-Salze wurden mit der berechneten Menge $ZnSO_4$ zers., und der nach 24 Stdn. abfiltrierte Nd. mit h. W. extrahiert. Beim Einengen der wss. Auszüge scheidet sich das borneolglucuronsaure Zn in weißen Nadeln ab.

r-Borneolglucuronsäure, $C_{16}H_{26}O_7 + 1H_2O$. Weiße Nadeln. F. 94—95°. Im Vakuum über P_2O_5 geht $^1/_2$ Mol. W. verloren. Die nach 7 Tagen über P_2O_5 absolut trockene S. schmolz zwischen 163—165°. Sie ist sehr hygroskopisch. L. in W., A., Ä., Chlf., Aceton, Essigäther, Nitrobenzol und Pyridin, unl. in Ligroin u. PAe. $[\alpha]_D^{20}$ (0,5432 g in 23,8754 g W. im 2 dm-Rohr; $\alpha = 1{,}001$) = 47,93°. *Zn-Salz*, $C_{32}H_{50}O_{14}Zn + 2H_2O$. Zers. sich bei 206°, ohne zu schmelzen. Zwl. in k. W. (bei 20° 1 : 500), unl. in A. und Ä. Verliert das Krystallwasser erst unter Zers. Die Spaltung des Zn-Salzes mit 5%ig. H_2SO_4 ergab mit Wasserdämpfen flüchtiges r-Borneol und rechtsdrehende Glucuronsäure. Letztere wurde aus dem Hydrolysat nach Neutralisation mit $PbCO_3$ isoliert.

r-Isoborneolglucuronsäure, $C_{16}H_{26}O_7 + 1H_2O$. Weiße Nadeln. F. 104—106°. F. der wasserfreien S. 162—163°. Die wasserfreie S. ist sehr hygroskopisch, ll. in W., A., Ä., Chlf., Essigäther und Aceton, schwerer l. in Nitrobenzol und Pyridin; unl. in Ligroin und Bzl. $[\alpha]_D^{20}$ (0,2114 g in 18,6259 g W. im 2 dm-Rohr, d = 1,0036) = —42,62°. Bei längerem Aufbewahren im Vakuum verändert sich die Substanz, wahrscheinlich durch Lactonbildung. Bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 entstand ein mit Wasserdampf flüchtiges, inaktives, aus wss. A. krystallisierendes Prod. vom F. 110—126°. Reines Isoborneol konnte nicht erhalten werden. Die isolierte Glucuronsäure war rechtsdrehend. *Zn-Salz*, $C_{32}H_{50}O_{14}Zn + 2H_2O$. Nadeln, die sich gegen 200° schwärzen, ohne zu schmelzen. 1 Tl. löst sich bei 20° in 460 Tln. W. Das wasserfreie Salz konnte nicht erhalten werden.

l-Borneolglucuronsäure, $C_{16}H_{32}O_7$. F. der krystallwasserhaltigen S. 96—97°, F. der wasserfreien S. 162—163°, sehr hygroskopisch, sll. in W., A., Ä., Aceton und Chlf., schwerer in Pyridin und Nitrobenzol, unl. in Bzl. und Ligroin. $[\alpha]_D^{20}$ (0,3123 g in 5,824 g W. im $^1/_2$ dm-Rohr, d = 1,0133) = —69,03°. Bei der Hydrolyse entstand l-Borneol und rechtsdrehende Glucuronsäure. Aus einer Mutterlauge der l-Borneolglucuronsäure wurde ein (wahrscheinlich lactonisiertes) Prod. vom F. 206—208° isoliert. *Zn-Salz* wie bei den Isomeren. Löslichkeit in W. bei 20° 1 : 355. — *d-Borneolglucuronsäure.* F., wasserhaltig, 94—95°, wasserfrei, 164—165°. Löslichkeit wie bei den Isomeren. $[\alpha]_D^{20}$ (0,3977 g in 5,7787 g W. im $^1/_2$ dm-Rohr, d = 1,0151) = —37,02°. Die Hydrolyse gab d-Borneol u. rechtsdrehende Glucuronsäure. *Zn-Salz* bräunt sich bei 205°. Löslichkeit in W. von 20° = 20 : 432. Sonst wie die Isomeren. (Skand. Arch. f. Physiol. **23**. 86—98. 29/10. [16/7.*] 1909. Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Spitta und **A. Müller**, *Beiträge zur Frage des Wachstums und der quantitativen Bestimmung von Bakterien an der Oberfläche von Nährböden.* Mit Hilfe des nachstehenden „*Sprühverfahrens*" ist es möglich, auch von sehr *keimreichen Wässern*, ohne vorherige Verdünnung mit sterilem W., Kulturplatten für Unterss. sowohl qualitativer, als auch quantitativer Art anzulegen. In einem Porzellantrichter von 10 cm Durchmesser und 5 cm Tiefe mit eingelassener poröser Filterplatte, wie er zur Erzielung keimfreier Filtrate benutzt wird, werden 100 ccm des zu untersuchenden W. gegeben. Der Hals des Trichters wird mittels dickwandigen Gummischlauches mit dem Schlauchansatz des Reduzierventils eines Stahlzylinders mit komprimiertem Gas (Luft) verbunden und nun ein Druck von etwa $1^1/_2$ Atm.

gegeben, welchen man nach einigen Minuten auf 1,25—1 Atm. ermäßigt. Das Gas drängt sich in feinsten Bläschen durch die poröse Platte nach oben und reißt eine gleichmäßige Wolke von Wassertröpfchen mit sich, die sich auf einer darüber gehaltenen Glasplatte als feiner Tau niederschlagen lassen. Auf dem oberen offenen Rand des Trichters legt man einen metallenen Blendring von 8,9 cm lichtem Durchmesser und stellt auf diesen mit der offenen Seite nach unten die untere Hälfte einer Petrischale von 9 cm lichtem Durchmesser, welche mit 10 ccm steriler Nährgelatine beschickt ist. Durch die Druckluft wird ebenso, wie die Glasplatte, die Oberfläche der Gelatineschicht mit feinsten Wassertröpfchen gleichmäßig besät; zweckmäßig ist es, die Schale während der Besprühung langsam horizontal zu drehen. Die Trichter werden vor jedesmaligem Gebrauche im strömenden Dampfe sterilisiert. Um ein Arbeiten mit infektiösen Keimen zu ermöglichen, ließen Vff. später eine sterilisierbare Vorrichtung anfertigen, welche durch Herausziehen oder Einschieben einer Glasscheibe es gestattet, die vorher aufgelegte Kulturplatte eine bestimmte Zeit dem Spray auszusetzen, ohne daß man Gefahr läuft, beim Auflegen und Abnehmen der Platte mit dem infektiösen Material in Berührung zu kommen. Hält man Druck, Entfernung der Gelatinefläche vom Flüssigkeitsspiegel und Höhe der Flüssigkeitsschicht annähernd konstant, so wird in der gleichen Zeit auch annähernd die gleiche Menge W. versprüht. Dieselbe beträgt bei einem lichten Trichterdurchmesser von 10 ccm und 100 ccm Füllung 1,3 cm. Für genaue Beststt. läßt sich durch Wägung vor und nach Abschluß einer Untersuchungsreihe die im Mittel in 1 Min. versprühte Flüssigkeitsmenge feststellen. Durch Abänderung der Besprühzeit kann man die verschiedensten Wassermengen verimpfen und umgeht damit die umständlichen Verdünnungen. Eine Gelatineplatte nimmt gewöhnlich nicht mehr als 200 mg W. auf, ohne daß es zur Tropfenbildung kommt. Wie Gelatineplatten lassen sich auch Agarplatten benutzen.

Die Sprühplatten fallen weit gleichmäßiger aus als die z. B. bei der Typhus- und Choleradiagnose gebräuchlichen Ausstrichplatten. Die Kolonien, die sich mittels des Sprühverf. auf den Platten bei der Entw. bilden, liegen alle an der Oberfläche, so daß sie ungehindert in der ihnen charakteristischen Form auswachsen können, was für die Differentialdiagnose der Bakterien nicht unwichtig ist. Farbstoffbildende Bakterien bilden den Farbstoff besser und schneller bei dem durch die oberflächliche Lagerung der Kolonien gewährleisteten ungehinderten O-Zutritt. Das Verf. verdient daher Beachtung bei allen Verss., bei denen Farbstoffbildner (z. B. Bac. prodigiosus) verwendet werden, also namentlich bei *Prüfungen natürlicher und künstlicher Bodenfilter auf Keimdichtigkeit.* Das Verf. gestattet ferner, die sich entwickelnden Bakterien besser auf ihr Verhalten gegen Gase (Ggw. von O, Abwesenheit von O, CO_2 etc.) zu prüfen, als es mit der Gußplatte möglich ist. — Bei Unters. von *Trink-* und *Flußwasser* pflegt das Auswachsen der Keime zu Kolonien an der Oberfläche schon nach 24 Stdn. so weit abgeschlossen zu sein, daß die Keimzählung bereits zu brauchbaren Resultaten führt, was besonders für die *Kontrolle von Wasserwerken* sehr wichtig ist.

Mit dem Sprühverf. erhält man aus ein und derselben Bakterienaufschwemmung bei einer Reihe von Bakterienarten weit höhere Keimzahlen (bis um das 52-fache) als mit der Gußplattenmethode, bei anderen Arten annähernd die gleiche Zahl und bei gewissen Arten (z. B. dem Typhusbacillus) niedrigere Keimzahlen als mit der Gußplatte. Trotzdem kann zur *Isolierung von Thyphusbacillen aus W.* das Sprühverf. in allen den Fällen vorteilhaft verwendet werden, wo man sonst Gußplatten zu benutzen pflegt, da bei diesen auch nur die zufällig an der Oberfläche der Platten zur Entw. gekommenen Typhuskolonien benutzt werden können, und die Zahl dieser nur einen Bruchteil der im Innern der ganzen Gelatineplatte verteilten Kolonien darstellt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieses eigenartige Verhalten,

falls weitere Verss. seine Gesetzmäßigkeit bestätigen, eine Ergänzung der bisher bekannten Eigenschaften der Bakterien darstellt, welche auch für die Frage der Oberflächeninfektion von Bedeutung ist. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **33**. 145—82. November [Juni] 1909. Berlin.) PROSKAUER.

C. G. Santesson, *Über die Einwirkung von Giften auf einen enzymatischen Prozeß.* Vf. studiert den *Einfluß verschiedener Gifte auf fermentative Vorgänge* an der *Katalasewirkung zerquetschter Froschmuskeln auf Wasserstoffsuperoxyd* in einem im Original beschriebenen speziellen App. Die zum Teil schon früher (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **1908**. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 469 bis 481; C. **1908**. II. 2019) publizierten Verss. ergeben nachstehende Resultate. Die Wirksamkeit des Muskelplasmas nimmt beim Aufbewahren bei 0° rasch ab. Die bei den Verss. eintretende Abnahme der Gasentw. hängt vom Verbrauch des H_2O_2, nicht vom Verbrauch des Enzyms ab. Die Intensität der Katalasewrkg. ist bis zu einer gewissen Grenze von der Menge des vorhandenen Enzyms abhängig. Der Prozeß erreicht bald, trotz immer größerer Extraktquantitäten, eine relativ konstante Intensität, um schließlich wieder abzunehmen. Die Hemmung und Begrenzung des Verlaufs hängt wahrscheinlich von der gleichzeitigen Ggw. fremder Substanzen ab, wie Eiweiß u. gewisser Salze, die im Muskelextrakt enthalten sind. — Muskelextrakt von Rana temporaria gibt meistens ein steileres Ansteigen und eine schnellere Abnahme der Gasentw., als der Extrakt von Eskulentamuskeln.

In relativ starker Lsg. ($^1/_{10}$-n.) bewirken sämtliche untersuchten Lsgg., mit Ausnahme von Na_2SO_4, eine mehr oder weniger starke Depression des Katalaseprozesses. Bei mäßiger Verdünnung ($^1/_{100}$-n. und $^1/_{1000}$-n.) verursachen die Sulfate und bei $^1/_{1000}$-n. das K_2CO_3 u. KBr eine ausgesprochene Beschleunigung der Gasentw. Die übrigen Salze zeigen in den untersuchten, überhaupt wirksamen Konzentrationen nur eine Hemmung. KCN, Nitrate und das $KClO_3$ wirken besonders giftig. $KBrO_3$, KBr, NaCl u. NH_4Cl haben einen mäßig starken, K_2CO_3, KCl und Na_2HPO_4 einen verhältnismäßig starken Einfluß. Die Sulfate haben entweder fördernd oder nur ganz schwach hemmend gewirkt. KJ gehört wahrscheinlich zu den schwach hemmenden Verbb. Seine Wrkg. auf die Katalase wird jedoch teilweise durch die direkt katalytische Wrkg. des Salzes auf H_2O_2 verdeckt. (Skand. Arch. f. Physiol. **23**. 99—142. 29/10. [9/8.] 1909. Stockholm. Pharmakol. Abteil. d. Carol. med.-chirurg. Inst.) GUGGENHEIM.

F. Holzinger, *Über den Einfluß osmotischer Strömungen auf Entwicklung und Lebenstätigkeit der Bakterien.* (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. **46**. 108; C. **1909**. I. 2005.) Eine von osmotischen Strömungen durchzogene (eiweißfreie und eiweißhaltige) Nährlsg. läßt keine Bakterienwucherung aufkommen; in einer eiweißfreien, sonst durchaus günstigen Nährlsg. werden Bakterien unter der Einw. osmotischer Strömung im Laufe von ca. 48 Stdn. abgetötet, und die Lsg. bleibt steril, solange die Osmose mit genügender Intensität vor sich geht. In einer eiweißhaltigen Nährlsg. wird die Entw. von Bakterien unter dem Einfluß osmotischer Strömungen zum Stillstand gebracht, und die Bakterien werden dabei in ihrer Lebenstätigkeit (Wachstum und gelatineverflüssigenden Eigenschaft) abgeschwächt. (Münch. med. Wchschr. **56**. 2364—65. 16/11. 1909. Petersburg. Klin. Lab. K. gynäkolog. Inst.) PROSKAUER.

J. Gabrilowitsch, *Über das Endotin, die wirksame Substanz des Kochschen Alttuberkulins.* Die Hauptbestandteile des Alttuberkulins sind Protalbumosen, Deuteroalbumosen, kleine Mengen von Heteroalbumosen, Spuren von Dysalbumosen und Glycerin. Die wirksame Substanz ist das Endotin, welches als Bruchteil

eines % im Tuberkulin enthalten ist. Auf welche Weise die Darst. des Endotins geschieht, wird nicht angegeben; Vf. beschreibt nur seine therapeutische Anwendung und Wrkg. (Tuberculosis **8**. 507—12. Nov. 1909. Halila.) PROSKAUER.

R. Kraus und **R. von Stenitzer**, *Über Gifte der Typhusbacillen und über giftneutralisierende Eigenschaften des Immunserums.* Aus Agar- und Bouillonkulturen des Typhusbacillus lassen sich durch Extraktion mit NaCl- oder Alkalicarbonatlsgg. Gifte gewinnen, welchen antigener Charakter zuzuschreiben ist. Das mit diesen Giften gewonnene Serum neutralisiert spezifisch die Gifte der Typhusbacillen. Diesen Giften muß, so wie denjenigen der Choleravibrionen, Meningokokken, eine besondere Stellung eingeräumt werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **3**. 646—70. 13/11. [18/9.] 1909. Wien. Staatl. Serotherap. Inst.) PROSKAUER.

Franz Vay, *Über körnchenartige Bildungen in Pestbakterien.* Diese Bildungen, welche den in Milzbrandbacillen beschriebenen und als „Kerne" gedeuteten in Form, Lage und V. sehr ähnlich und wahrscheinlich mit ihnen identisch sind, sind keine Fetteinschlüsse; wahrscheinlich handelt es sich um eiweißartige Stoffe. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **52**. 305—18. 318. 19/11. 1909. Suez. Quarantänestation.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ladislaus Bém, *Von der oberflächlichen Behandlung der Milch und Vorschlag zur Verhinderung dieser Fahrlässigkeit.* Es sollten im Interesse aller Beteiligten Abweichungen und Schwankungen des Fettgehaltes von Einzelmilch (z. B. Milch gleicher Herkunft in verschiedenen Kannen) durch Mischen der Milch vieler Kühe ausgeglichen und dafür gesorgt werden, daß in den Transportgefäßen keine Entmischung eintreten kann. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **5**. 507—9. November 1909. Budapest. Chem. u. Lebensmittelunters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

C. H. Eckles, *Jahreszeitliche Schwankungen des prozentischen Fettgehaltes in Kuhmilch.* Die auf während 240 Lactationsperioden ausgeführte Unterss. gestützten Beobachtungen ergeben, daß der prozentische Fettgehalt der Milch von Kühen jahreszeitlichen Einflüssen, die von der Lactationsperiode unabhängig sind, zu unterliegen scheint. Der niedrigste Fettgehalt findet sich im allgemeinen im Juni oder Juli; von da ab tritt eine regelmäßige Zunahme ein, die ihren Höhepunkt im Dezember oder Januar erreicht und danach von einer allmählichen Abnahme bis Mitte Sommers gefolgt wird. Der Fettgehalt folgt dieser Regel im allgemeinen unabhängig von der Zeit der Kalbung und wird nur teilweise beeinflußt von der Neigung der Milch, in den letzten 2—3 Monaten der Lactation fettreicher zu werden. Rasse und Futter haben auf diese Schwankungen keinen Einfluß. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **5**. 488—502. November 1909. Univ. des Staates Missouri.) RÜHLE.

H. Höft, *Beiträge zur Beurteilung der Erniedrigung des Milchfettgehaltes durch unvollständiges Ausmelken.* Vf. bespricht einige, in der Literatur erwähnte Beobachtungen über den Einfluß unvollständigen Ausmelkens auf den Milchfettgehalt, um zur Klärung der Frage, ob ein beobachteter niedriger Fettgehalt durch unvollständiges Ausmelken verursacht sein kann, beizutragen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs. u. Genußmittel **18**. 550—53. 1/11. [26/9.] 1909. Kiel.) RÜHLE.

Sarthou, *Über die Gegenwart einer Anaeroxydase und einer Katalase in der Milch.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 350; C. **1909**. II. 1885.) Läßt man

100 ccm rohe Kuhmilch 10 Stdn. bei 30° stehen, so gerinnt sie. Man hebt den oben angesammelten Rahm ab und bringt das Koagulum auf ein Filter; das Lactoserum enthält einen Teil des l. Caseins und der in W. l. Anaeroxydase und gibt mit Guajacol und p-Phenylendiamin intensive Rkk., zers. aber H_2O_2 nicht, da die Katalase in W. u. im Lactoserum unl. ist. Auf dem Filter bleibt das unl. Casein, die unl. Katalase, ein Teil des l. Caseins u. der l. Anaeroxydase zurück. Wäscht man den Filterinhalt so lange mit W. aus, bis das Waschwasser mit den beiden Reagenzien keine Färbung mehr gibt, also sämtliche Anaeroxydase aus dem Koagulum entfernt ist, so gibt die aus unl. Casein und unl. Katalase bestehende M., nachdem sie in W. suspendiert worden ist, mit Guajacol keine Färbung mehr, mit p-Phenylendiamin dagegen nach 1—2 Minuten noch eine indigoblaue Farbenrk. Dieses Casein zers. H_2O_2. — Vf. folgert hieraus, daß in der Milch eine im Lactoserum l. Anaeroxydase und eine in demselben unl. Katalase enthalten ist, daß das unl. Casein das p-Phenylendiamin, aber nicht das Guajacol oxydiert, u. daß das p-Phenylendiamin ein außerordentlich empfindlicher Körper ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 809—10. [9/11.* 1909].) DÜSTERBEHN.

E. Kayser und **E. Manceau**, *Über die Fermente des Zähewerdens der Weine.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 92; C. **1908**. I. 1200.) Die Fermente des Zähewerdens der Weine sind sämtlich anaerobe, Zucker vergärende, stämmige Bakterien, in der Regel kleiner als 2 μ; sie bilden mehrere, durch gewisse morphologische und physiologische Eigentümlichkeiten voneinander verschiedene Familien. Die wesentlichen Prodd. der durch diese Bakterien hervorgerufenen Gärung der Lävulose, Glucose und Saccharose sind mit denjenigen des Mannitferments von GAYON identisch; eine Verschiedenheit besteht indessen in bezug auf das Mengenverhältnis dieser Gärungsprodd. Letzteres schwankt außerdem mit der Familie dieser Bakterien und für ein und dieselbe Familie mit der Zus. der Nährflüssigkeit und der Temp. Die Fermente des Zähewerdens sind von einer schleimigen Hülle umgeben, welche dem Mannitferment fehlt. Das Zähewerden eines Weines erfolgt um so leichter, je weniger A. und freie Weinsäure derselbe enthält. Der Wein ist um so besser gegen das Zähewerden geschützt, je mehr die freie S. in der Gesamtacidität vorherrscht. Das Tannin spielt hierbei in den Weißweinen nur eine untergeordnete Rolle. Die Rotweine werden selten zähe. Eine größere Menge von N-Substanzen, Phosphaten und K-Salzen begünstigt die Entw. der Fermente des Zähewerdens. Im übrigen bestimmt aber die Gesamtheit dieser verschiedenen Einflüsse die Befähigung des Weines zum Zähwerden. — Sorgfalt bei der Weinlese, bei der Gärung, beim Umfüllen, Klären etc. des Weines dürften im allgemeinen genügen, das Zähewerden zu verhüten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 740—42. [2/11.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

A. D. Emmett und **H. S. Grindley**, *Vorläufige Untersuchung über die Einwirkung kalter Aufbewahrung auf Rindfleisch und Geflügel.* Die umfangreiche Arbeit gibt zunächst eine historische Übersicht der bisherigen Resultate auf diesem Gebiet und dann eine große Anzahl von Analysen der genannten Fleischsorten vor und nach der 22—43-tägigen Aufbewahrung in gefrorenem Zustand. Die wesentlichen Ergebnisse sind die folgenden. Bei 22-tägiger Aufbewahrung tritt kein Wasserverlust ein, und auch die Menge der wasserlöslichen Verbb., des l. und unl. Proteins, des nicht koagulierbaren Proteins, der stickstoffhaltigen u. der gesamten organischen Extraktivstoffe, der Asche, des Gesamtstickstoffs u. Phosphors bleiben praktisch unverändert. Eine deutliche Zunahme erleiden die Menge der gesamten l. Substanz und der l. anorganischen Phosphorverbb., eine Abnahme die nichtstickstoffhaltigen organischen Extraktivstoffe. Der Nährwert des Fleisches bleibt

also unverändert. Bei 43-tägigem Aufbewahren tritt Wasserverlust u. auch außerdem größere chemische Veränderung ein. Beim Geflügel erwies es sich als gleichgültig, ob dasselbe ausgeweidet oder unausgeweidet konserviert wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1.** 413—36. Juli. [10/3.] 1909. Urbana. Univ. of Illinois. Lab. of physiolog. Chem.) POSNER.

Wilhelm Lange und **Kurt Poppe**, *Über den Einfluß des Stickstoffs auf die Haltbarkeit des Fleisches nebst Beiträgen zur Bakteriologie der Fleischfäulnis.* Die Aufbewahrung von Fleisch in der N-Atmosphäre übt keinen Einfluß auf seine Haltbarkeit aus. Die Fäulnis von Fleisch im N-Gase unterscheidet sish von der gewöhnlichen Fleischfäulnis durch das völlige Fehlen von freiem NH_3. Bei den Verss. über die Fäulnis des Fleisches wurden weder der Bac. putrificus, der von BIENSTOCK als spezifischer Erreger der Fibrin- und Milchfäulnis ermittelt worden ist, noch andere obligate Anaerobe gefunden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **33.** 127 bis 144. Nov. 1909.) PROSKAUER.

G. Stein, *Über kupferhaltige Gemüsekonserven und die Bestimmung ihres Kupfergehaltes.* Für das Grünen kommt nach TSCHIRCH nur das Kupferphyllocyanat in Betracht, das Kupferleguminat bildet sich erst später bei Überkupferung. Bei sorgfältiger Kupferung wird das Cu vollständig gebunden; auch die Fl., in der die Konserven liegen, kann fast kupferfrei sein. Die Beurteilung des Grünens von hygienischen Gesichtspunkten aus wird an Hand der Literatur besprochen und anschließend die gesetzlichen Beststt. verschiedener Staaten über das Grünen; in der Schweiz sind bis 100 mg in 1 kg erlaubt, in Baden nach der Verfügung vom 16/4. 1909 bis 55 mg. (Vgl. BREBECK, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13.** 548 u. **18.** 416; C. **1907.** II. 90. u. **1909.** II. 1686.) Auf die technische Seite des Kupferns wird unter besonderer Berücksichtigung der Arbeit GRAFFS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16.** 459; C. **1908.** II. 1889) eingegangen. In Anbetracht der geringen Mengen Cu, um die es sich hier handelt, ist zur Erzielung zutreffender Ergebnisse der Analyse die Art der Probenahme, der Vorbereitung der Substanz zur Analyse und des Verf. zur Best. des Cu von großer Bedeutung. Von 10 untersuchten Konserven enthielten 8 über 55 mg in 1 kg (75—101 mg); zur Verarbeitung gelangten nach obengenannter Verfügung 100—200 g von mit W. abgespülter Konserve; die gefundenen Werte beziehen sich somit auf die eigentliche Konservenmasse; die Einbettungsflüssigkeit enthielt stets Cu, gefunden wurden 0,0004—0,0020%. Es empfiehlt sich, bei gesetzlicher Regelung der Kupferungsfrage genau festzulegen, ob die zulässige Menge Cu sich auf die eigentliche Konservenmasse oder auf diese + Einbettungsflüssigkeit beziehen soll.

Der *qualitative Nachweis des Cu* gelingt durch Eintauchen blanken Eisenblechs in die mit 25%ig. HCl angesäuerte Konserve; bei 50—60° scheidet sich das Cu bei größerem Cu-Gehalte innerhalb einer Stunde ab. Zur *quantitativen Best. des Cu* ist die elektrolytische Best. sehr brauchbar. Bei Unters. von Erbsen und Bohnen wurde wie folgt verfahren. Nach dem Abtropfen der Einbettungsflüssigkeit werden 100 g Konserve mittels Filtrierpapier von den letzten Resten der Fl. befreit und getrocknet; der Trockenrückstand wird in einem Porzellantiegel verascht und die Asche zur Entfernung der Chloride mit verd. H_2SO_4 (1 : 3) fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand in HNO_3 von 8 Raum-% gel. und zu 250 ccm dieser Lsg. 10 ccm konz. H_2SO_4 hinzugefügt. Elektrolysiert wird mit einem Strom von 0,25 Ampère bei einer Klemmenspannung von 2,0—2,5 Volt. Als Kathode dient ein Platinkonus mit Schlitzen oder eine Drahtnetzelektrode; in letzterem Falle kann auch nach FÖRSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39.** 3029; Ztschr. f. angew. Ch. **19.** 1890; C. **1906.** II. 1524) in rein schwefelsaurer Lsg. bei 2 Volt Spannung gearbeitet

werden, wie dies die eingangs erwähnte Verfügung empfiehlt. Ebenda wird auch die Abscheidung des Cu mittels Zn in einer Pt-Schale in schwefelsaurer Lsg. beschrieben. Vf. arbeitet hierbei wie folgt: 100 g Konserve werden wie angegeben getrocknet und völlig verascht; die Asche wird mit etwas verd. H_2SO_4 (1 + 3) fast zur Trockne eingedampft und dann mit W. und 2 ccm konz. H_2SO_4 digeriert und filtriert. Die Abscheidung des Cu aus der klaren, etwa 4% H_2SO_4 enthaltenden Lsg. erfolgt am besten in der Kälte und ist in 2—3 Stdn. beendet. Beide Verff. gaben gut miteinander übereinstimmende Ergebnisse. Das Verf. von BREBECK (l. c.), auch in der von GRAFF (l. c.) abgeänderten Form, kann so weit verbessert werden, daß es dem elektrolytischen Verf. gleichwertig ist, gibt aber leicht zu Fehlerquellen Anlaß. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 538—50. 1/11. [26/9.] 1909. Freiburg i. B. Hyg. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

L. Jacob, *Beitrag zur Frage der klinischen Bedeutung der Antitrypsinbestimmung im Blute.* Eine Vermehrung des antitryptischen Fermentes des Blutserums tritt bei einer relativ großen Zahl der verschiedenen Krankheitszustände auf, besonders bei allen mit Veränderungen der weißen Blutkörperchen einhergehenden Krankheiten. (Münch. med. Wchschr. **56**. 1361—63. 6/7. 1909. Straßburg. Med. Klinik.) PROSKAUER.

Georg Becker, *Der Antitrypsingehalt des Blutes in der Gynäkologie.* Im Blute Carcinomatöser findet sich ziemlich konstant eine starke Vermehrung des trypsinhemmenden Vermögens, doch ist diese Rk. nicht für das Carcinom spezifisch, sondern findet sich auch bei anderen Erkrankungen und direkt nach der Entbindung. Unter der Geburt findet eine starke Steigerung des Antitrypsins statt, in der Schwangerschaft ist der Antitrypsingehalt n. oder nur wenig erhöht. (Münch. med. Wchschr. **56**. 1363—67. 6/7. 1909. Halle a. S. Univ.-Frauenklinik.) PROSKAUER.

Ivar Bang und **J. Forssmann**, *Ist die Ehrlichsche Seitenkettentheorie mit den tatsächlichen Verhältnissen vereinbar?* Vff. kommen bei ihren theoretischen Auseinandersetzungen zu dem Schlusse, daß die Identität des Antigens mit dem Toxin — die Voraussetzung der EHRLICHschen Theorie — nicht bewiesen sei, und daß die Tatsachen eher gegen eine solche Auffassung sprechen, indem eine Antikörperbildung ohne feste Bindung des Toxins stattfinden könne, und umgekehrt eine feste Bindung ohne Antikörperproduktion. Weiter sei es gelungen, die antikörperbindenden und -bildenden Substst. voneinander zu trennen. Der Zellrezeptor sei sicher nicht mit dem Antitoxin des Blutes identisch; das Antitoxin könne folglich nicht abgestoßenen Zellrezeptoren entsprechen. (Münch. med. Wchschr. **56**. 1769—72. 31/8. 1909.) PROSKAUER.

Gyulo v. Benczúr, *Über die Ausscheidung intramuskulär eingeführter Harnsäuren bei einem Gichtiker.* Durch subcutane Einspritzung von Harnsäure in den Organismus sollte entschieden werden, ob der Gichtkranke Harnsäure retiniert. Von 0,5 g injizierter Harnsäure wurden 0,4 g im Harn ausgeschieden, woraus geschlossen wird, daß der Gichtiker im allgemeinen kein schlechteres renales Harnsäureausscheidungsvermögen als der Gesunde besitzt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7**. 339—42. 10/10. 1909. Berlin. III. med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Tscherniachowski, *Gibt es einen Duodenaldiabetes?* Vf. kann auf Grund

seiner Verss. die Existenz des Duodenaldiabetes nicht bestätigen. (Ztschr. f. Biologie **53**. 1—11. 21/10. 1909. Kiew. Lab. d. allgem. Path. der St. Wladimir-Univ.)

RONA.

Olaf Thomsen, *Wassermannsche Reaktion mit Milch.* Die Milch syphilitischer Frauen ergibt sehr oft positive Komplementablenkung; diese Rk., die meist stark ist, findet sich nicht selten bei Frauen, deren Blutserum keine positive Rk. liefert, und ist, wenn die Mutter säugt, schon 5—6 Tage nach der Entbindung geschwunden. Auch die Milch nicht syphilitischer Frauen kann, obwohl erheblich seltener, während der ersten Tage nach der Entbindung positive Rk. ergeben, sie ist dann aber bei weitem weniger stark, als die der syphilitischen Frauen. Man kann annehmen, daß die Rk. im Zusammenhang steht mit der generalisierten Rk. bei Blut. (Berl. klin. Wchschr. **46**. 2052—55. 15/11. 1909. Kopenhagen. Staatl. Seruminst.)

PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Renato Perotti, *Über die Stickstoffernährung der Pflanzen durch Amidsubstanzen.* (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 521; C. **1909**. II. 1818.) Man kann annehmen, daß das *Dicyanamid* bei der N-Ernährung der chlorophyllhaltigen Pflanzen direkt verwendet wird, und zwar nicht nur in demselben Maße, wie es für die übrigen Amidoverbb. nachgewiesen ist, sondern mit einem gewissen Vorteil, weil das toxische Vermögen des Prod. ein minimales ist. Es sind vor allem drei Momente, von denen die günstige Wrkg. des Dicyanamids als Düngemittel abhängt. Erstens die direkte Assimilation des Dicyanamids durch die Bakterien und die übrigen Mikroorganismen des Bodens, dann die direkte Assimilierung des Amids durch die kultivierten Pflanzen, welcher jedoch nur ein beschränkter Wert beigemessen werden darf, u. schließlich der durch die gute N-Ernährung der Mikroflora bedingte Dynamismus aller Elemente der Fertilität, durch welchen in hervorragendem Maße im Erdboden andere N-Verbb. entstehen können. Diese unterstützen die höheren Pflanzen in der zellulären chemischen Verarbeitung des Dicyanamids. Vf. geht dann auf die Strukturformel des Dicyanamids ein und glaubt, auf Grund des biochemischen Verhaltens demselben die Formeln:

$$NH : C{<}^{NH}_{NH}{>}C : NH \quad \text{oder:} \quad NH_2-C{\leqslant}^{N}_{N}{\geqslant}C\cdot NH_2$$

geben zu können, in denen sich die Nitrylgruppen gegenseitig, wenigstens teilweise, in ihrer Wrkg. abschwächen. Auf diese Weise hätte man keine Punkte mit so starkem toxischen Vermögen, wie dasjenige, welches ein $-C\equiv N$ besitzt, und es wären mehrfache hydrolytische Wrkgg. möglich, welche sich gleichzeitig auf chemische Bindungen verschiedener Natur und auf verschiedene Atome erstrecken würden. Das physiologische Verhalten des Dicyanamids im Vergleich zu demjenigen des Cyanamids, wie es aus allen früheren Unterss. des Vfs. hervorgeht, stellt eine Stütze für diese Annahme dar. Das Cyanamid ist giftig und ohne eine vorherige Umwandlung nicht zur Ernährung der Pflanze geeignet, dagegen führt die B. des Polymeren, mit Abschwächung der Punkte mit toxischem Vermögen, infolge einer veränderten Bindung der Valenzen zu einem Körper, dem Dicyanamid, welcher für die N-Ernährung der Bakterien und der Pflanzen geeignet ist. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **24**. 373—82. 8/9. 1909. Rom.)

PROSKAUER.

Edward B. Voorhees und **Jacob G. Lipman**, *Versuche über die Nutzbarmachung von Stickstoff in Düngemitteln.* Die Vff. haben durch einen Zeitraum von 10 Jahren hindurch untersucht, wie sich die verschiedenen Düngemittel bezüglich

der Ausnutzung ihres Stickstoffs verhalten, indem sie unter Anwendung sorgfältiger Vorsichtsmaßregeln zur Fernhaltung äußerer Einflüsse untersuchen, wieviel von dem dem Boden einverleibten Stickstoff in der Pflanze in jedem Jahre zurückgewonnen wird. Zum Verständnis der Einzelheiten der umfangreichen Arbeit sind die dort gegebenen Tabellen unerläßlich. Die mit Mais ausgeführten Hauptverss. ergaben, daß der Stickstoff im Natronsalpeter am besten ausgenutzt wird, und wenn man diesen Wert gleich 100 setzt, erhält man aus allen 10 Jahren im Durchschnitt für die übrigen untersuchten Düngemittel folgende relativen Ausnutzungszahlen: Natronsalpeter —100,0; Ammoniumsulfat —69,7; getrocknetes Blut —64,4; fester, frischer Dünger —35,9; fester und fl.-frischer Dünger —53,0; fester Dünger (ausgelaugt) —38,9; fester und fl. Dünger (ausgelaugt) —43,1. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 397—408. Juli. [1/5.] 1909.) POSNER.

J. E. Halligan, *Amerikanische Melassefutter; ihre Herstellung und Zusammensetzung.* Die Arbeit beschreibt die verschiedenen Herstellungsmethoden für Melassefutter und bringt eine Reihe von Analysen verschiedener deutscher und amerikanischer Fabrikate. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 441—45. Juli. [25/2.] 1909. Louisiana State. Experiment Station. Baton Rouge.) POSNER.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Niedzwiedzki, *Zur mineralogischen Terminologie.* Vf. erscheinen die gewöhnlichen Mineralien als physikalisch anisotrope, krystallisierende Körper von bestimmter chemischer Zus. so wesentlich verschieden von den amorphen Mineralien (vorwiegend Gele u. Gläser), daß er letztere als bloß mineralähnliche Körper mit dem Namen *Mineraloide* bezeichnen u. abtrennen möchte. Ferner vermißt er eine zusammenfassende Bezeichnung für die trotz ihrer Krystallisierungstendenz ganz gewöhnlich in unregelmäßiger Begrenzung auftretenden Körper und möchte dieselben *Krystallite* nennen. Daß VOGELSANG den Namen in ganz anderem Sinne gebraucht hat, erscheint ihm belanglos, da sich die Bezeichnung im Sinne dieses Autors nicht eingebürgert habe u. eines gesicherten Inhalts entbehre. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 661—63. 1/11. 1909.) ETZOLD.

E. Dittler, *Der Orthoklas und die basischen Endglieder der Plagioklasreihe.* Gemenge chemisch reiner Feldspatpulver der Zus. $NaAlSi_3O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$ und $KAlSi_3O_8$ wurden im Fourquignonofen bei höchstens 1400° rasch dünnflüssig und wurden nach mehrmaligem Rühren 36 Stdn. lang unter öfterer Regulierung der Temp. abgekühlt. Von den erhaltenen Krystallisationsprodd. wurden kleine Splitter mittels des Erhitzungsmikroskops auf Schmelzbarkeit u. Ausscheidung untersucht. Entgegen den Resultaten DAYS u. ALLENS lagen die FF. von Anorthit, $Ab_{25}An_{75}$, sowie einiger Mittelglieder unter 1400°, indem bei dieser Temp. die Dünnschliffproben deutlich zusammenflossen. Die gefundenen FF. betrugen bei Anorthit T_1—T_2 1290—1370°, bei $Ab_{25}An_{75}$ 1240—1310°. Ausscheidung von Krystallen erfolgte bei Anorthit zwischen 1300 u. 1180°, bei $Ab_{25}An_{75}$ zwischen 1240 u. 1130°; unter 1100° machte die Viscosität Beobachtungen unmöglich. Die FF. der beiden Komponenten differierten also um 60—70°, die Unterkühlung betrug beinahe 100°. DOELTER fand an natürlichem Anorthit T_1—T_2 1255—1340°, der Unterschied gegenüber chemisch reinem $CaAl_2Si_2O_8$ war demnach ca. 30°. Die Schmelzen waren mit Ausnahme winziger Glaseinschlüsse vollkrystallin erstarrt, Zonenstruktur fehlte. Der nach BECKES Methode bestimmte Anorthitgehalt stand ebenso wie die Brechungsexponenten und DD. in direkter Beziehung zum Mischungsverhältnis der Kompo-

nenten. — Beim Zusammenschmelzen von Orthoklas mit Anorthit u. Orthoklas mit $Ab_{25}An_{75}$, sowie $Ab_{35}An_{65}$ wurde folgendes beobachtet: 1. Orthoklas wurde von Anorthit nur in sehr geringer Menge und nur bei großem Überschuß des letzteren in der Schmelze aufgenommen. — 2. Orthoklas wurde von $Ab_{25}An_{75}$ und $Ab_{35}An_{65}$ in viel größerem Maße als von Anorthit aufgenommen. Je mehr Albit der betreffende Plagioklas führte, desto stärker neigte der Kalifeldspat zur B. von Mischkrystallen. In beiden Fällen entstanden zonar struierte Krystalle mit An-reichem Kern und K-reicher Randzone (Mischung beider Feldspäte). Reiner Orthoklas als solcher kam nicht zur Ausscheidung, sondern erstarrte entweder gar nicht, mit der zweiten Komponente als schwächer lichtbrechende Zwischensubstanz, oder als Glas. Beide Reihen gehören dem Typus IV der RETGERschen Einteilung, der Mischbarkeit zweier Verbb. mit großer Lücke in der Mischungsreihe, an; die Verbb. wären isodimorph. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 663—66. 1/11. 1909. Wien.) ETZOLD.

J. **Morozewicz**, *Über Stellerit, ein neues Zeolitmineral.* Auf dem hohen Bergrücken des NW-Cape der Kupferinsel (Komandorinsel) hat Vf. im Diabastuff einen neuen Zeolith — *Stellerit* — gefunden, der einen *Alumoheptasilicat von Calcium* darstellt, dessen Wassergehalt sieben Molekeln entspricht: $CaAl_2Si_7O_{18} + 7H_2O$. Er zeigte folgende krystallographische Kennzeichen: Krystallsystem rhombisch, $a : b : c = 0{,}98 : 1 : 0{,}761$; beobachtete Formen {010}, {100}, {111}, {110}, {210}; Habitus der Krystalle tafelförmig nach {010}; Spaltbarkeit: (010) ausgezeichnet, (100) deutlich, (001) weniger deutlich; Härte 3,5—4; $D.^{15}_{0}$ 2,124; Ebene der optischen Achsen (010); erste negative Mittellinie z; $\gamma = 1{,}495$, $\alpha = 1{,}484$, ($\beta = 1{,}49$), $2\,V_a = 43{,}5^0$ (Na), $\varrho < v$.

Die Entdeckung eines Zeoliths mit 7 Siliciumatomen in der Molekel bietet insofern theoretisches Interesse, als diese Verb. die Lücke in der Reihe der wasserhaltigen Alumosilicate teilweise ausfüllt. Werden nämlich die *Zeolithe* als Derivate der komplexen Alumokieselsäuren von der allgemeinen Formel $H_2Al_2Si_nO_{2n+4}$ mit den Ionen $H_2^{\cdot\cdot}$ u. $(Al_2Si_nO_{2n+4})''$ betrachtet, so bemerkt man, daß die bisher bekannten Zeolithe für n die Werte 2, 3, 4, 5, 6 und 10 aufweisen. Der Stellerit mit Si_7 steht zwischen dem Desmin (Si_6) u. dem Ptilotith (Si_{10}) u. vermindert demnach die Stücke um ein Glied.

Der Wassergehalt des Stellerits ist konstant und nur wenig von dem Wasserdampfdruck der Atmosphäre abhängig. Bei steigender Temp. gibt er wie andere Zeolithe kontinuierlich W. ab. Die Wasserabsorptionsfähigkeit des entwässerten Stellerits ist bedeutend kleiner als die des Chabasits (Si_6). Nur wird hier das bei 120—125° entfernte W. (im Betrage von $2\,H_2O$) leicht aus der Luft absorbiert. Das bei höheren Tempp. ausgetriebene W. kehrt nur teilweise zurück. Das auf 400° erwärmte Mineral verliert seine Absorptionsfähigkeit vollständig.

Unter Einfluß h. 2-n. Salzsäure liefert Stellerit, ähnlich wie Desmin, krystallinische, doppelbrechende SiO_2-Skelette von eigener optischer Orientierung: Achsenebene (100), I. negative Mittellinie y. Da diese Orientierung ganz abweichend von dem optischen Verhalten der SiO_2-Skelette ist, die RINNE aus dem Heulandit, Desmin und Brewsterit erhalten hat, so scheint daraus hervorzugehen, daß jeder Zeolith eine besondere Kieselsäure liefert. Es werden nämlich die von Alumokieselsäuren mit $n = 2$, resp. 3 abstammenden Zeolithe von verd. Salzsäure vollständig aufgelöst. Zeolithe mit $n = 4$ verhalten sich gegen Salzsäure verschiedenartig je nach dem Charakter ihrer Metallionen. Die Ca-Zeolithe werden vollständig aufgelöst, dagegen die Na-Zeolithe nur teilweise, indem ein Teil ihrer Kieselsäure in Form isotroper Skelette zurückbleibt. Zeolithe mit $n = 5$, wie z. B. Chabasit u. Phillipsit, liefern isotrope SiO_2-Skelette. Dagegen alle Zeolithe mit $n > 5$ geben doppelbrechende SiO_2-Skelette mit bestimmter optischer

Orientierung. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 344—59. 25/9. 1909. Krakau. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

Raffaello Bellini, *Über das Vorkommen des Pelagosits auf der Insel Capri.* Das Mineral wurde als schwärzlichgrüner, pechglänzender Überzug auf den Kalkfelsen im südlichen Teil der Insel fast im Meeresniveau gefunden. Die Zus. glich bis auf die Ggw. von etwas Aluminiumsilicat der von CLOEZ ermittelten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 667. 1/11. 1909. Neapel.) ETZOLD.

N. Obolenski, *Über Dispersion im elektrischen Spektrum des Petroleums.* A. COLLEY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Physik. Teil. **38**. 431; **39**. 210; **40**. 120. 210; C. **1907**. I. 1303; **1908**. I. 206; II. 390. 1425) hatte bei Unterss. der elektrischen Spektra des Toluols u. Acetons festgestellt, daß in ihnen dieselben Absorptionsbanden auftreten, die er auf die Ggw. der Methylgruppe zurückführt. Da nun in dem russischen Petroleum ein Gemisch verschiedener methylierter Naphthene vorliegt, so versuchte Vf. nach der COLLEYschen Methode das elektrische Spektrum desselben zu bestimmen, um zu sehen, ob es ebenfalls die betreffenden Dispersionsbanden aufweist. Das untersuchte Petroleum, $D.^{20}$ 0,8215, zeigte ein sehr kompliziertes kanneliertes Bandenspektrum und wies in dem Intervall der Halbwellenlängen $\frac{\lambda}{2} = 334—332$ auch die den Methylgruppen zukommenden Absorptionsbanden auf. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. Physik. Teil. 265—75. 30/11. Odessa. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

Analytische Chemie.

B. Mears, *Die Zubereitung von Goochschen Tiegeln zur Asphaltanalyse.* Über dem durchlöcherten Boden des GOOCHschen Tiegels wird ein fingerhutförmiger Konus von Platindrahtgaze errichtet und mit Asbest bedeckt. (Journ. of Ind. and Engin Chem. **1**. 477. Juli. [31/5.] 1909. Univ. of Illinois.) POSNER.

G. M. Mac Nider, *Die Vorbereitung von Bodenproben zur chemischen Analyse.* Die Bodenprobe wird unter einem dicken Papier mit einer Holzrolle zerkleinert u. durch ein Sieb mit runden Löchern von 2 mm oder 0,5 mm Durchmesser gesiebt. Außerdem wird eine Reihe von Bodenanalysen mitgeteilt und erläutert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 447—49. Juli. [15/3.] 1909. North Carolina. Department of Agriculture.) POSNER.

Fleissig, *Über den Säuregehalt und über Konservierungsmittel des Wasserstoffperoxyds.* Von 8 Präparaten des Handels entsprechen nur 2 in bezug auf den Säuregehalt den Anforderungen des 4. Schweizer Arzneibuches. Des weiteren gibt Vf. eine Zusammenstellung der Konservierungsmittel des H_2O_2, und endlich teilt er in einer Tabelle die Resultate einer Unters. über die Haltbarkeit verschiedener H_2O_2-Lsg. mit. Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß ein Präparat schon nach vier Wochen auf $^1/_4$ des Gehaltes, ein anderes ca. auf die Hälfte herabsank. Andererseits weisen eine Reihe von Präparaten auch nach 8 Monaten noch $^2/_3$ des ursprünglichen Gehaltes auf, 3 von 8 waren zu W. geworden. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **47**. 694—96. 6/11. 1909.) HEIDUSCHKA.

V. Schenke, *Beitrag zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten und Nitriten.* Gegenüber MITSCHERLICH (Chem.-Ztg. **33**. 1058; C. **1909**. II. 311 und 1590) wird

BIBLIOTEKA GL. A. M. w Krakowie

auf Verss. hingewiesen, nach denen die Reduktion der HNO_3 zu NH_3 auch in saurer Lsg. stattfindet. Die Minderergebnisse, die MITSCHERLICH mit dem ursprünglichen Verf. des Vfs. erhielt, erklären sich daraus, daß dieses nur zur Best. von Nitraten ausgearbeitet worden war. N-Verluste bei der Best. von Nitriten können infolge zu rasch herbeigeführter Oxydation der Nitrite, wobei Stickoxyde entweichen, entstehen. Im vorliegenden Falle scheint aber die äußerst geringe Einwage wesentlich zur Vergrößerung der Fehlerquelle beigetragen zu haben. Ein Mitreißen von NaOH bei der NH_3-Dest. ist bei der Art und Weise, wie sie Vf. vornimmt, ausgeschlossen. (Chem.-Ztg. **33.** 1203. 13/11. 1909. Breslau. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Adolf Jolles, *Zur Methodik der Eisenbestimmung im Blute.* Nach PLESCH (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **6.** 380—618; C. **1909.** II. 1138) ist die JOLLESsche *Eisenbestimmung* unzuverlässig, weil die Intensität der Eisenrhodanatfärbung dem Fe-Gehalt nicht proportional ist. Da die Eichung des „klinischen Ferrometers" auf rein empirischem Wege erfolgt und bei der Konstruktion des App. aus der Proportionalität der Färbung mit dem Fe-Gehalt gar kein Schluß gezogen wird, bestehen die Einwände von PLESCH zu Unrecht. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7.** 261—62. 18/10. 1909. Wien.) GUGGENHEIM.

K. Voigt, *Über die Bestimmung des Zinks und die Analyse von Zinkerzen.* Vf. bespricht eingehend die Anwendung der *Fällung des Zn als Zinkammoniumphosphat* und Überführung des Doppelsalzes behufs Wägung in Zinkpyrophosphat bei der *Analyse komplexer Zinkerze.* 2,5 g des feingepulverten Erzes werden mit konz. $HCl + HNO_3$ zers., die SiO_2 wie üblich abgeschieden, und die 2—$2^1/_2$ % HCl enthaltende Lsg. mit H_2S gefällt. Nach dem Abfiltrieren der Schwefelmetalle u. Vertreiben des H_2S wird mit HNO_3 oxydiert, auf 250 ccm aufgefüllt, u. weiter 50 bis 100 ccm dieser Lsg. verwendet. Fe und Al werden mit NH_3, Ca in gut ammoniakalischer Lsg. mit $(NH_4)_2CO_3$ gefällt. Ist Mn vorhanden, so findet es sich bei dem Ca-Nd., u. kann nach LUCHMANN (Berg- u. Hüttenmänn. Rundschau [GEBR. BÖHM, Kattowitz] **5.** 1. [1908.]) bestimmt werden durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkal. Lsg. und Titration des entstandenen Ferrocyankaliums mit $KMnO_4$ nach dem Ansäuern mit H_2SO_4. Das Filtrat vom Ca-Nd. wird stark ammoniakalisch gemacht und Mg mit einer Lsg. von Ammoniumphosphat (1 : 10) in ziemlichem Überschusse völlig zinkfrei gefällt. Das Filtrat vom Mg-Nd. wird nun eingedampft, bis alles NH_3 entwichen ist; es ist dann Zinkammoniumphosphat als schwerer, krystallinischer Nd. ausgefallen, der sich leicht abfiltrieren und mit h. W. waschen läßt. Der Nd. wird bei 100° getrocknet, verascht u. stark geglüht, wobei er in $Zn_2P_2O_7$ übergeht. Der *Schwefelgehalt der Blenden* wird zweckmäßig durch Schmelzen mit einem Gemisch von Na_2CO_3 und $KClO_3$ (5 : 3) bestimmt. Bei *Best. der CO_2 in den Galmeiarten und Rohblenden* aus dem Gewichtsverluste bei Zers. mit H_2SO_4 empfiehlt es sich, den App. auch mit 15—20 ccm konz. K_2CrO_4-Lsg. zur Oxydation von H_2S zu beschicken. Weitere Bemerkungen betreffen die Berechnung der Analysenergebnisse. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß manche Rohblenden und Galmeisorten *chemisch gebundenes W.*, das teilweise erst bei Glühhitze entweicht, enthalten, zu dessen *Best.* die Substanz im Schiffchen in einem Strome trockener Luft im schwer schmelzbaren Glasrohre zum Glühen erhitzt, und das entweichende W. in einem $CaCl_2$-Rohr aufgefangen wird. Bei S-haltigen Erzen sind einige Schiffchen mit PbO_2 oder eine 20 cm lange Schicht $PbCrO_4$ vorzulegen. Bei Ggw. von Carbonaten wird die *Menge der als solche vorhandenen Schwermetalloxyde* bestimmt, indem 1 g Substanz mit etwa 50—60 ccm 40%ig. Essigsäure etwa 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht wird; das Filtrat vom Rückstande wird mit HCl eingedampft, bis

alle Essigsäure entwichen ist, der Rückstand mit 2%ig. HCl aufgenommen und die Lsg., wie oben angegeben, weiter behandelt. Die gel. Anteile Zn und Pb sind als Carbonate zu berechnen, Mn unter Umständen auch, doch kann es auch als Sulfid vorhanden sein. Ca und Mg werden von Essigsäure völlig extrahiert. Das in Essigsäure Unlösliche wird in HCl + HNO_3-Lsg. übergeführt und wie angegeben analysiert. Wird der so ermittelte O-Gehalt der Schwermetalloxyde in die Analysenbilanz eingesetzt und die Menge des hygroskopisch und chemisch gebundenen W. berücksichtigt, so gelingt es, zu einer befriedigenden Gesamtsumme der analytisch bestimmten Bestandteile zu gelangen. In allen Fällen, in denen ein erheblicher, in HCl + HNO_3 unl. Rückstand bleibt, empfiehlt es sich, ihn mittels Sodaschmelze aufzuschließen, um daraus etwa noch vorhandene Schwermetalle abzuscheiden. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 2280—85. 19/11. [11/9.] 1909. Hannover. Lab. der Firma PAUL SCHMIDT & DESGRAZ.) RÜHLE.

Eugene C. Sullivan und **W. C. Taylor**, *Die Bestimmung des Zinks durch Wägung als Sulfat.* Das Zink wird als Sulfid in h., schwefelsaurer oder salzsaurer Lsg. gefällt, indem während der Fällung so viel NH_3 zugefügt wird, daß die Lsg. nur noch schwach sauer ist. Das Sulfid wird in HCl gel. und nach dem Verjagen der H_2S mit H_2SO_4 abgedampft. Die Beststs. sind auf $^1/_{10}$% genau. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 476—77. Juli. 1909. Corning Glass Works.) POSNER.

Elise Röer, *Bestimmung von Titansäure im Ilmenit.* Das Erz (0,5 g) wird mit Na_2CO_3 (10 g) geschmolzen. Beim Digerieren der Schmelze mit W. bleiben nur Natriumtitanat, Fe_2O_3, CaO u. MgO ungel., die in verd. HCl u. H_2SO_4 gel. werden. Dann wird mit SO_2 reduziert und der Nd. von TiO_2 filtriert, stark geglüht u. gewogen (vgl. MACLAURIN und DONOVAN, Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 827; C. **1909**. II. 1079). (Chem.-Ztg. **33**. 1225. 20/11. 1909. Kristiania. Wissenschaftl. Abt. des analyt. Lab. von Dr. O. N. HEIDENREICH.) RÜHLE.

George Auchy, *Weitere Bemerkungen über Vanadium und seine Bestimmung.* Vf. weist auf die Wichtigkeit des Vanadiums für die Beschaffenheit von *Stahl* hin. Wegen dieser Ausführungen muß auf das Original u. die dort gegebenen Tabellen verwiesen werden. Zur Best. des Vanadiums wird das Eisen in HNO_3 (D. 1,20) oder bei Chromgehalt in HNO_3 und konz. Salzsäure gel., abgedampft u. die Salze durch Abdampfen mit verd. H_2SO_4 vollkommen in Sulfate übergeführt. Schließlich wird gel., aufgefüllt und mit Permanganat titriert. Bei Chromgehalt muß eine Korrektur angebracht werden. Ähnlich wird die Best. in *Ferrovanadium* ausgeführt, doch muß außerdem ein bei der Auflösung ungel. gebliebener Rückstand nach dem Lösen in Flußsäure und H_2SO_4, Abdampfen und Glühen als Fe_2O_3 + V_2O_5 gewogen werden. V_2O_5 wird dann durch Schmelzen mit Na_2CO_3 und Lösen im W. vom Fe_2O_3 getrennt, letzteres gewogen, und V_2O_5 als Differenz berechnet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 455—59. Juli. [16/3.] 1909.) POSNER.

Arnold William Gregory, *Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Vanadium.* Das Verf. beruht auf der Farbenrk. (Violett, in Orange übergehend), die Strychnin mit MANDLINs Reagens (Lsg. von Vanadiumoxyd in H_2SO_4) gibt. Es ist wesentlich, daß V als V_2O_5 vorliegt; Ggw. großer Mengen von Ti, Mo, W oder Al beeinträchtigt die Rk. nicht. Als Vergleichslsg. dient eine solche von 0,1778 g Vanadiumoxyd in 10 ccm konz. H_2SO_4 auf 1 l verd. (1 ccm = 0,0001 g V). Zur Ausführung eines Vers. werden bekannte Mengen dieser und der zu prüfenden Lsg. mit je 20 ccm konz. H_2SO_4 und wenig $KClO_3$ versetzt und eingeengt, bis H_2SO_4-Dämpfe entweichen, u. kein Cl mehr vorhanden ist. Nach dem

Erkalten werden zu beiden Lsgg. je 20 ccm Strychninlsg. (4 g in 1 l konz. H_2SO_4) hinzugegeben; nach 10 Min. ist die Färbung nicht mehr veränderlich u. kann zur colorimetrischen Best. Verwendung finden. Zeigen die Färbungen beider, in geeignete Röhren (12 Zoll lang bei $^3/_4$ Zoll lichtem Durchmesser) übergeführter Lsgg. große Unterschiede, so empfiehlt es sich, bei einem zweiten Vers. solche Mengen Substanz anzuwenden, daß die Färbungen möglichst gleichartig ausfallen. Die Berechnung der Menge V nach Einstellung gleicher Farbtiefe erfolgt am besten durch Vergleichung der Höhen beider Lsgg. Bei einigen Verss., bei denen die Höhe der Vergleichslsg. 15 cm betrug, wurden

verwendet	gefunden	bei einer Höhe der Lsg. von
0,0010 g V	0,00099 g V	14,8 cm
0,0012 „ V	0,00121 „ V	18,1 „
0,0015 „ V	0,00148 „ V	22,2 „
0,0020 „ V	0,00197 „ V	29,5 „

(Chem. News **100.** 221. 5/11. 1909.) RÜHLE.

J. E. Breckenridge, *Kalibestimmungen in gemischten Düngemitteln.* Die im Original mitgeteilten zahlreichen, unter den verschiedensten Bedingungen erhaltenen Analysenresultate ergeben, daß die offizielle Untersuchungsmethode der „Association of Official Agricultural Chemists" zu niedrige Werte liefert. Die nach der CARPENTERschen u. nach der Citronensäure-Methode gefundenen Kalimengen enthalten kein „unl. Kali". Nach Ansicht des Vfs. sollte man das „nutzbare Kali" bestimmen und daher die Benutzung von Salzsäure oder wenigstens von Citronensäure zur Lsg. erlauben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1.** 409—13. Juli. [15/1.] 1909. Carteret. Lab. Americ. Agricult. Chemical Co.) POSNER.

H. Herzog, *Die Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde in Floridaphosphaten.* Das feingepulverte Material wird mit starker Salzsäure und die entstandene Lsg. dann unter Zugabe von H_2SO_4 gekocht. In der filtrierten Lsg. wird zunächst Eisen und Aluminium als Phosphat gemeinsam bestimmt. Die geglühten Oxyde werden wieder in verd. H_2SO_4 gelöst, u. in aliquoten Teilen das Eisen titrimetrisch, Phosphorsäure und Aluminium gewichtsanalytisch bestimmt. Die genauen Resultate müssen im Original nachgelesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1.** 477—78. Juli 1909.) POSNER.

S. S. Sadtler, *Methode zur Vermeidung von Emulsionen bei der organischen Analyse.* Bei der Bestimmung der nichtverseifbaren Bestandteile und der freien Säuren in Fetten hat Vf. zur Scheidung der äußerst zeitraubenden Emulsionen folgendes Verf. mit gutem Erfolge benutzt. Im ersteren Falle wird nach der Verseifung mit alkoh. KOH etwa die Hälfte des A. verjagt. Dann wird unter Zusatz von Ä. in einen Scheidetrichter übergeführt und unter langsamem Rotieren allmählich mit 5—6 Vol. W. versetzt. Im zweiten Falle wird das Öl in Ä. gelöst und mit dem gleichen Vol. A. und etwas Phenolphthalein versetzt. Dann wird mit n. Alkali schwach alkal. gemacht und mit Ä. in einen Scheidetrichter gespült. Dann wird bis zur Beendigung der Ölabscheidung langsam W. zugesetzt u. vorsichtig rotiert. Im allgemeinen empfiehlt Vf. zur Trennung von Emulsionen Zusatz von A. bis zur klaren Lsg. oder Abscheidung, dann Zusatz von doppelt soviel Ä., als A. benutzt worden ist, und langsames Zufügen von W. bis zur Beendigung der Abscheidung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1.** 479—80. Juli. 1909. Philadelphia. Lab. of SADTLER & SON.) POSNER.

Georg Lockemann und **Fritz Croner**, *Über eine Analysenmethode für apparatlose Raumdesinfektionsverfahren.* Vff. teilen in vorliegender Abhandlung ausführlich ihre Resultate mit, die sie mit dem früher (Desinfektion **2**. 549; C. **1909**. II. 1581) beschriebenen Verf. zur *Best. von Formaldehyd aus Paraform und $KMnO_4$* erhalten haben, und beschreiben den dafür verwendeten App. an einer Abbildung. Bei dem *Permanganatverf.* entwickelt sich außer Formaldehyd und Wasserdampf noch CO_2; man muß daher, um den ganzen Reaktionsverlauf verfolgen zu können, eine Absorptionslsg. wählen, welche alle drei Prodd. absorbiert und ihre Best. im einzelnen gestattet. NH_3 ist hierfür nicht brauchbar, Natriumsulfit ist nur für solche Fälle (Autan) anwendbar, wo keine Entw. von CO_2 stattfindet. Angesäuerte Natriumsulfitlsg. (unter Verzichten auf die Best. der CO_2) ist ebenfalls ungeeignet; die H_2O_2-Methode, sowie andere Verff. erwiesen sich als unbrauchbar, weshalb Vff. die alkal. Hydroxylaminlsg. (vgl. auch Brochet u. Cambier, C. r. d'Acad. des sciences **120**. 449; C. **1905**. I. 1129) zum Absorbieren wählen. Es bildet sich aus dem Chlorhydrat des Amins Formaldehydoxim unter Freiwerden einer dem Formaldehyd äquivalenten Menge HCl. Durch Titration mit NaOH u. Methylorange als Indicator kann man die freigemachte HCl bestimmen und daraus die Menge CH_2O berechnen (1 ccm n. Natronlauge = 30 mg CH_2O). Wie Verss. lehrten, läßt sich die Aldehydbest. auch bei Ggw. von überschüssigem Alkali vornehmen. Man verwendet eine n. oder zweifach n. Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat und eine Natronlauge von gleichem Normalgehalt. Sobald man sich beim Zurücktitrieren der überschüssigen NaOH mit n. HCl der beiden Indicatoren Phenolphthalein u. Methylorange bedient, läßt sich auch die CO_2 bestimmen. Auf Phenolphthalein wirkt Hydroxylaminchlorhydrat wie freie HCl, und CO_2 wirkt als einbasische S. (Dicarbonat); Methylorange dagegen wird durch die CO_2 und die an $NH_2 \cdot OH$ gebundene HCl nicht beeinflußt, zeigt aber die durch Einw. von CH_2O frei gemachte Menge HCl an.

Vff. geben im einzelnen die Ausführung der Beststs. der Prodd. und deren Berechnungen an. In dem beschriebenen App. kann man von den Reaktionsgemischen so viel zur Unters. verwenden, wie bei der praktischen Ausführung der Desinfektion ungefähr $^1/_2$ cbm Raum entspricht. Die auf diese Weise gewonnenen Resultate sind nicht ohne weiteres für die Ausbeuten größerer Mengen maßgebend, da sich dann die Verhältnisse der Wärmeleitung ändern und den Verlauf der Rk. entsprechend beeinflussen. Im Anschluß hieran werden einige nach der neuen Methode ausgeführte Analysenbeispiele für das Autan-, Formalinpermanganat und Autoformverf. mitgeteilt.

Das Autan (Autanpackung B) enthält nach der Analyse der Vff. 10,7% $NaHCO_3$ und 85,7% $(CH_2O)_x$ im Paraformgemisch und im Superoxydbestandteil 83,4% BaO_2. In der Packung B waren vorhanden 260 g Paraformgemisch = 30,6% und 590 g Superoxydgemisch = 69,4%; danach ergibt sich, auf die einzelnen Bestandteile berechnet, die *Zus. des Autans* zu: 26,2% $(CH_2O)_x$, 3,3% $NaHCO_3$, 57,9% BaO_2 und 12,6% sonstigen Bestandteilen. Da bei der Einw. von W. auf Autan unbekannte Mengen von O und H entwickelt werden, so läßt sich aus dem Verlust und der entwickelten Formaldehydmenge nicht ohne weiteres die Menge des verdampften W. berechnen. Die in Freiheit gesetzte Menge von CH_2O schwankt nach den Beststs. der Vff. zwischen 1,83 u. 3,98% des Autans oder 6,99 u. 15,19% des Paraforms. CO_2-Entw. konnte in keinem Falle beobachtet werden. Den Grund für die Unterschiede in der Entw. von CH_2O suchen Vff. darin, daß die Mischung der Komponenten durch die großen Differenzen der DD. ihrer Bestandteile sehr erschwert ist. Bei einigen Proben wurde auch der *Autanrückstand* analysiert, zu welchem Zwecke derselbe nach Zusatz von Phenolphthalein zunächst mit n. HCl bis auf farblos, unter Berücksichtigung des Titers des angewandten BaO_2, titriert u. so die im Rückstand enthaltene Menge S. (CO_2 u. Ameisensäure) erhalten wurde.

Da jedes Mol. S. aus 1 Mol. CH_2O entstanden ist, so kann man durch Multiplikation der verbrauchten Anzahl ccm n. HCl mit dem Mol.-Gew. des CH_2O (30) direkt die im Rückstand enthaltenen oxydierten Mengen CH_2O (in mg) ermitteln. Die bei 2 Verss. ermittelten Mengen der Bestandteile ergaben sich wie folgt: CH_2O als Gas entwickelt 9,52% u. 11,25%, CH_2O unverändert im Rückstande 6,16 u. 6,30%, zu CO_2 u. CH_2O_2 oxydiertes CH_2O 86,39 u. 85,55%. — Beim Permanganatformalinverf. mit 10 ccm Formalin (38,09 Gew.-% CH_2O), 10 ccm W. und 10 g $KMnO_4$ entwickelten sich 37,07—38,90% des angewandten Formaldehyds. Das zu den *Autoform*verss. benutzte *Festoform* enthielt im Mittel 32% CH_2O. Dieses Präparat, mit der gleichen Menge W. von 15° gleichmäßig verrührt und mit der gleichen Gewichtsmenge $KMnO_4$ versetzt, entwickelte bei 2 Verss. 40,6 und 41,8% CH_2O, 31,6 und 31,1% CO_2 (beide berechnet auf das angewandte CH_2O), sowie 27,04 und 25,8% des angewendeten (einschließlich des im Festoform enthaltenen) W.

Für solche Fälle, wo die Gasentw. nach Zusatz des W. zum Reaktionsgemisch so schnell beginnt, daß man keine Zeit mehr findet, den App. A in der angegebenen Weise zusammenzusetzen, haben Vff. einige Abänderungen angebracht, die es ermöglichen, auch die Entwicklungsprodd. derartiger stürmisch reagierender Gemische quantitativ zu untersuchen. Diesen App. B. werden Vff. in einer anderen Abhandlung beschreiben. (Desinfektion **2.** 595—616. November 1909. Berlin. Inst. f. Infektionskrankheiten.) PROSKAUER.

H. Atherton Seidell, *Methoden zur Bestimmung von Salicylaten.* Die zuerst von FREYER (Chem.-Ztg. **20.** 820) angegebene, von FRESENIUS u. GRÜNHUT (Ztschr. f. anal. Ch. **38.** 292) modifizierte Bromatmethode zur *Best. der Salicylsäure*, sowie die Jodmethode von MESSINGER u. VORTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23.** 2753 bis 2755) geben nur angenäherte Werte. Vf. fand, daß in stark salzsaurer Lsg. 1 Mol. Salicylsäure mit 4 Atomen Br unter B. von Dibromsalicylsäure reagiert. Versetzt man in starker HCl gel. Salicylsäure unter Erwärmen mit 0,2-n. Bromatlösung, bis die Farbe des überschüssigen Broms nicht mehr verschwindet, so werden Resultate erhalten, die zwischen 98,7 und 101,8% schwanken. Fügt man die wss. Lsg. eines Salicylates einer Lsg. von Br in starker HCl zu und titriert den Br-Überschuß mit $SnCl_2$ zurück, so sind die gefundenen Werte genauer. Die $SnCl_2$-Lsg. wurde mittels der Br-Lsg., diese mit Thiosulfat eingestellt. Die $SnCl_2$-Lsg. muß stets frisch eingestellt werden. Die gefundenen Werte schwanken zwischen 96,96 und 99,51%. Da alle Werte etwas zu niedrig ausfallen, scheint die Rk. nicht ganz das Ende zu erreichen.

Verss., Bestimmungsmethoden auf die Acetylierung, auf Wägung der Dibromsalicylsäure und auf Fällung der Salicylsäure durch Ag zu gründen, schlugen fehl. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31.** 1168—77. Oktober 1909. Washington, Div. of Pharm. U. S. Public Health and Marine Hospital Service. Hygienic Lab.) ALEXANDER.

Geo. A. Olson, *Eine schnelle Methode zur Hydrolysierung von Stärke.* In Amerika ist die SACHSSEsche Methode zur Hydrolysierung von *Stärke* offiziell angenommen. Während aber diese Methode etwa $2^1/_2$ Stdn. beansprucht, gelingt nach der folgenden Methode die Hydrolysierung in ca. 5 Min. In einem 500 ccm KJELDHAHLschen Kolben wird 1 g Material zuerst mit 10 ccm destilliertem W. u. dann unter Zusatz von 6 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) regelmäßig umgeschwenkt und dann bis zur fast klaren Lsg. erhitzt. Dann wird nach Zusatz von 10—15 ccm W. aufgekocht, gekühlt und mit NaOH (und Phenolphthalein) neutralisiert u. zu 250 ccm aufgefüllt. Zur Best. der *Dextrose* wird dann wie gewöhnlich verfahren. Die angegebenen Beleganalysen stimmen mit den nach der offiziellen Methode erhaltenen

gut überein. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1.** 445—47. Juli. [3/5.] PULLMANN Washington. State Experiment Station.) POSNER.

Wilhelm Morres, *Zum mikroskopischen Nachweis gekochter Milch.* Weitere Ausführungen an Hand von Abbildungen der früher (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **5.** 416; C. **1909.** II. 1169) mitgeteilten Beobachtungen. Es empfiehlt sich, die gut durchgeschüttelte Milchprobe 10—15 Minuten, oder noch etwas länger, stehen zu lassen, so daß nur die größten Fetttropfen an die Oberfläche steigen können, und dann mit einem Glasstabe einen Tropfen Milch von der Oberfläche zu entnehmen und auf dem Objektträger mit einem oder zwei Tropfen W. oder Glycerin zu verdünnen. Letzteres läßt die Krystallgebilde deutlicher hervortreten. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **5.** 502—5. November. 1909). RÜHLE.

Höyberg, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes homogenisierter Milch.* Die übliche GERBERsche Methode ist selbst bei langem Zentrifugieren nicht imstande, den Fettgehalt homogenisierter Milch fehlerfrei anzugeben; auch eine Verlängerung des Aufenthaltes im Wasserbade nach dem Zentrifugieren hebt den Fehler nicht auf. Die völlige Ausscheidung des Fettes erfolgt aber bei 5 Minuten langer Erwärmung auf 60—65° vor dem Zusatz der GERBERschen Reagenzien. Es ist ratsam, die vorgewärmte Milch beim Eingießen in das Butyrometer direkt in die H_2SO_4 und den Amylalkohol, nicht aber längs der Wand des Glases fließen zu lassen, wodurch die Wärmeentw. bedeutend größer wird. Durch diese Art des Eingießens in die Reagenzien steigt die Temp. auf 105° (bei einer Vorwärmetemp. der Milch auf 60—65°). (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. **19.** 352—55. Juli. Frederiksberg-Kopenhagen. Städt. Lab. f. Nahrungsmittelunters.) PROSKAUER.

v. Sobbe, *Zur Wasserbestimmung in Käse mit verschiedenen Trockenschränken.* Am geeignetsten ist der SOXHLETsche Glycerintrockenschrank mit einer Füllung gleicher Teile Glycerin u. W., die bei 106° siedet und dem Schrank die vorgeschriebene Temp. von 102—104° verleiht. Es empfiehlt sich, 5 g Käse statt 4 Stdn., wie es die Kemptener Vereinbarungen vorschreiben, 6 Stunden im genannten Trockenschranke zu trocknen; es fällt dann jede Nachtrocknung fort. (Vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt **5.** 417; C. **1909.** II. 1170.) (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **5.** 505—7. November 1909. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

Herm. Merkel, *Die praktische Verwertung der Benzidinprobe für die forensische Blutdiagnose.* (Vgl. WEINBERGER, MESSERSCHMIDT, SCHUMM, GEHRMANN, Münch. med. Wchschr. **55.** 2538; **56.** 338. 612; C. **1909.** I. 107. 1356.) Vf. führt die Probe in der Weise aus, daß er ca. eine Messerspitze Benzidinpulver in 3—5 ccm absol. A. l., mit dem gleichen Volumen einer 3 %ig. H_2O_2-Lsg. und 1—2 Tropfen Eg. versetzt. Das aus den fraglichen Blutflecken gewonnene wss. Extrakt wird mit diesem Gemisch vorsichtig überschichtet; es entsteht dann bei Ggw. von Blut ein intensiv blauer Ring. Bei geringen Blutmengen bedient man sich zur Anstellung der Rk. eines Capillarröhrchen. Alle Blutarten geben die Rk. in 1 : 1000 Verdünnung (gel. in 0,9 %ig. NaCl-Lsg.). Zur Lsg. der Blutspuren können auch sehr verd. Alkalien verwendet werden; die Rk. tritt rasch und schnell bei Ggw. von Eg., weniger intensiv ohne diese S. ein. Harn, Sperma, Milch, Speichel u. Eiter liefern keine positive Rk. Jodjodkalium gibt mit alkoh. Benzidinlsg. allein einen dunkelblauen, mit rotem und gelbem Blutlaugensalz einen mehr oder weniger grünlichen Ring; bei Ggw. von Eg. liefert Benzidinlsg. mit $KMnO_4$, Jodjodkalium und rotem Blutlaugensalz einen der Blutrk. sehr ähnlichen Farbenring. Alkoh. Benzidinlsg. mit H_2O_2 zeigt typische Blaurk. mit Lsgg. von $KMnO_4$, $CuSO_4$, Formol, Jodkalium,

Jodjodkalium, gelbem und rotem Blutlaugensalz. Das komplette Reagens (alkoh. Benzidinlsg. + H_2O_2 + Eg.) liefert ebenfalls eine typische Blaurk. bei Einw. von $KMnO_4$, Jodjodkalium und rotem Blutlaugensalz, eine ähnliche Rk. bei Ggw. von Formol, Ferrocyankalium und Jodkalium. Diese Stoffe dürfen also nicht anwesend sein bei Anstellung der Blutrk. Der Farbenausfall wird beeinträchtigt durch die Ggw. von Rost, NH_4Cl, HCl, HNO_3, $HgCl_2$, $CuSO_4$ u. Formol; bei Ggw. von Ferro- und Ferricyankalium erscheint der Farbenring blauschwarz, bezw. dunkelgrün, bei Ggw. von Carbolsäure zartgrün, statt blau; die gleichzeitige Anwesenheit von Tannin scheint die Benzidinrk. einer Blutlsg. zu verhindern. Schwach saure oder alkal. Lsgg. modifizieren sie nur wenig. Der durch stärkere Säurelsgg. gefällte Blutfarbstoff erzeugt mit dem Benzidinreagens den charakteristischen Farbenton.

Die Benzidinrk. stellt nur eine beachtenswerte Vorprobe dar, für welche die Anwendung der Capillarmethode sehr geeignet ist; es empfiehlt sich, wie bei der Guajacprobe, auch mit den einzelnen Komponenten des Reagens Kontrollrkk. anzustellen. (Münch. med. Wchschr. **56**. 2358—62. 16/11. 1909. Erlangen. Pathol. Inst.) PROSKAUER.

Frank Browne, *Die Bestimmung von Estern in Branntwein.* 100 ccm Branntwein wurden der Dest. unterworfen, sobald nur noch 5 ccm vorhanden waren, 30 ccm W. hinzugefügt und die Dest. so lange fortgesetzt, bis 5 ccm zurückblieben. Dann wurde 1 ccm Phenolphthaleinlsg. hinzugegeben, die freien SS. bestimmt und nach Zusatz von 10 ccm $^1/_{10}$-n. alkoh. NaOH 1 Stde. am Rückflußkühler erhitzt u. endlich nach dem Abkühlen auf 45° das freie Alkali zurücktitriert. — Von 4 verschiedenen Branntweinen mit gewöhnlichem Alkoholgehalt, aber verschiedenem Estergehalt wurde der Estergehalt vor und nach dem Mischen mit Quellwasser (20 Volumenteile) bestimmt. Es zeigte sich, daß ein solches Mischen von Branntwein mit gewöhnlichem Quellwasser keinen Einfluß auf den *Estergehalt* hat, auch beim Mischen von gleichen Teilen zweier Branntweine wurde ein mittlerer Estergehalt gefunden. Bei einer solchen Esterbest. ist die Fehlergrenze 0,2 ccm Lauge, das entspricht ungefähr 4 g Ester bei einer gewöhnlichen Best. (Pharmaceutical Journ. [4] **29**. 598. 13/11. 1909. Hong Kong.) HEIDUSCHKA.

H. C. Gore, *Zusammensetzung des Souppernong-, Concord- und Catawba-Traubensaftes mit einigen Bemerkungen über die Bestimmung der Gesamtsäure.* Vf. hat den Saft verschiedener amerikanischer Trauben analysiert und teilt die Resultate in Tabellen mit. Im allgemeinen wurden die Analysen nach den Methoden der Association of Official Agricult. Chemistrie ausgeführt. Für die Best. der Gesamtsäure hat Vf. untersucht, ob *Lackmus* oder *Phenolphthalein* als Indicator bessere Resultate liefert. Bei rotem Traubensaft muß bei Verwendung von Phenolphthalein gleichzeitig ein blinder Versuch ausgeführt werden. Bei Verwendung von Lackmus findet man gewöhnlich etwa 96—99% von der Säuremenge, die Phenolphthalein anzeigt, und wenn viel Tannin und Farbstoff vorhanden ist, sogar nur 85—90%, weil Phenolphthalein beträchtliche Mengen von Tannin und Farbstoffen mit titriert. Für derartige Weine ist also Lackmus als Indicator vorzuziehen. Am besten verwendet man Lackmus, der mit h. A. vollkommen extrahiert ist, und macht mit kleinen Tropfen einer verd. neutralen Lsg. Tüpfelproben auf einer weißen Glasplatte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 436—41. Juli. [25/3.] 1909. U. S. Department of Agriculture. Bureau of Chem. Division of Foods.) POSNER.

H. Louis Jackson und **Wm. T. Mc George jr.**, *Bleizahl von Vanilleextraten.* Eine Reihe von Analysen, welche im Original mitgeteilt sind, zeigt, daß die WINTONsche Bleizahl (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1204; C. **1906**. II. 1287) für jede besondere Vanilleart praktisch konstant ist, und zwar ohne Rücksicht auf den Pro-

zentgehalt des benutzten A. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1.** 478—79. Juli 1909. Kansas State Univ. Food Lab.) POSNER.

Gleichmäßige Untersuchung *von Baumwollsaatprodukten in Amerika.* Angaben über die zur einheitlichen Unters. von *Baumwollsamenmehl* auf W., Fett u. Proteinstoffe, sowie von *Seifenmaterial* auf Fettsäuren angenommenen Verff. Weiter wird empfohlen, bei sämtlichen Proben von Baumwollsamenmehl und -kuchen den Wassergehalt zu bestimmen und Ölproben unter Luftabschluß zu versenden. Das Verf. zur Best. der beim Raffinieren des Rohöles eintretenden Verluste wird im wesentlichen nicht abgeändert. (Chem.-Ztg. **33.** 1230—31. 23/11. 1909.) RÜHLE.

Heinrich Schur, *Über eine neue Reaktion im Harn.* Während die Eisenchlorid- und Sublimatprobe noch nach *Zusatz von Adrenalin* im Verhältnis von 1 : 100000 bis 1 : 10000 die charakteristischen Rkk. ergaben, gelingt es mit der schon von VULPIAN angegebenen Jodprobe, Adrenalin sogar bis zur Verdünnung 1 : 200000 nachzuweisen (Rotfärbung); sie gab auch mit reinen Harnen häufig positive Resultate. In physiologischer NaCl-Lsg. ist noch ein Adrenalingehalt von 1 : 1500000 in dickeren Schichten durch deutliche Rosafärbung zu erkennen. Überschüssiges Jod muß durch Ausschütteln mit Ä. entfernt werden; als Reagens dient am besten Jodtinktur, die man zu bestimmten Harnmengen in aufsteigenden Mengen (5, 10, 15 etc. Tropfen) zusetzt. Das beste Resultat erhält man dann in jener Probe, bei der der Ä. durch das Ausschütteln eben gelb gefärbt wird. In reinen Adrenalinlsgg. ist die Rotfärbung beständig, im Harn verschwindet sie allmählich, jedoch auch dann, wenn dem Harn Adrenalin zugesetzt war. Die Versuche, die störende Eigenfarbe des Harns zu beseitigen, führten bisher nicht zum Ziele. Der Harn gibt auch nach dem Ausschütteln mit Ä. die Rk. in unverminderter Stärke, woraus hervorgeht, daß nicht Brenzcatechin die Ursache der Rk. sein kann. Weitere Unterss. über die Rk. sind im Gange. (Wien. klin. Wchschr. **22.** 1587 bis 1588. 18/11. 1909. Wien. Serotherapeut. Inst.) PROSKAUER.

Y. Oguro, *Neue Proben zum Nachweis von Eiweiß im Harn.* Die Methoden basieren auf einer Jodierung des Eiweißes mittels Jodtinktur und Natriumbisulfit. Methode I. 5—6 ccm Harn werden mit verd. Essigsäure angesäuert und mit $^1/_5$ Volumen pharmakologischer Jodtinktur (1 Tl. Jod, 10 Tle. A.) durchgeschüttelt, die schmutzig bräunliche, flockige Fl. wird tropfenweise mit ges. $NaHSO_3$ versetzt, bis die braune Farbe verschwindet. Eine nach der Entfärbung verbleibende milchigweiße Trübung, Flocken oder Nd. zeigt das Vorhandensein von Eiweiß an. Bei geringem Eiweißgehalt tritt die Rk. erst nach einigen Minuten ein. Bei Abwesenheit von Eiweiß bleibt die Lsg. klar. Methode II. Die Jodtinktur wird zuerst mit $NaHSO_3$-Lsg. entfärbt und filtriert. Das Filtrat wird in der 1. Methode als Eiweißreagens verwendet. — Kontrollverss. mit anderen Eiweißreagenzien geben kongruente Ergebnisse. Lsg. mit $^1/_{120000}$ Eiweißgehalt geben noch eine positive Probe. Die Rk. tritt nur beim Vorhandensein von Eiweiß ein. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7.** 349—51. 10/10. 1909. Berlin. II. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Focke, *Der jetzige Stand der physiologischen Digitalisprüfung, ihr Wert für die Praxis und für die Forschung.* Die sog. reinen galenischen Präparate vermögen nach den Darlegungen des Vfs. die Folia digitalis nicht zu ersetzen. Die geaue Dosierbarkeit der Digitoxinpräparate kommt guten Blättern in eben solcher Weise zu, wenn sie der vom Vf. (Arch. der Pharm. **1903.** 128; C. **1903.** I. 1047) vorgeschlagenen tierexperimentellen Prüfung unterworfen und danach titriert worden sind. Demgemäß wird die Aufnahme der *Fol. Dig. titr.* in das Arzneibuch und

eine amtliche physiologische Digitalisblätterprüfung empfohlen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 1—7. 18/10. 1909. Düsseldorf.) GUGGENHEIM.

Keller, *Zur Prüfung und Wertbestimmung der Kresolseifenlösung.* Untersuchung. A. Äußeres: Klare, gelbbraune oder braune Fl. ohne flockigen, braunen Bodensatz. B. Best. der Einzelbestandteile: 10 g Kresolseifenlsg. werden mit 50 ccm $^1/_2$-n. HCl, 10 g NaCl und ca. 100 ccm Ä. 2 Min. lang kräftig geschüttelt und 20 bis 30 Min. stehen gelassen. An der Grenzfläche dürfen nur geringe Mengen von bräunlichen Flocken schwimmen. Die Ätherlsg. (A) enthält: Fettsäuren, Kresole u. KW-stoffe. Die wss. Fl. (S) enthält die überschüssige $^1/_2$-n. HCl und das Glycerin. 1. Gesamtalkali, als KOH berechnet: Die Ätherlsg. A wird 2-mal mit je 15 ccm NaCl-Lsg. (25%ig.) gewaschen und diese Salzlsg. und die Lsg. S mit $^1/_2$-n. Alkali (Phenolphthalein) zurücktitriert. 2. Fettsäure, Kresol, KW-stoffe: Die Ätherlsg. A bringt man durch Nachspülen auf 100 g, hiervon werden 50 g abgedampft und der Rückstand (R) bei 100° getrocknet u. gewogen. a) Fettsäure (berechnet als Linolsäure): Der Rückstand R wird in 50 ccm A. gel., 100 ccm W., 3 g Talkum u. 1 ccm Phenolphthaleinlsg. zugesetzt und mit n. Lauge titriert. b) KW-stoffe: Die übrigen 50 g der Ätherlsg. A werden mit 50 ccm KOH (gleiche Volumina von 15%ig. Lauge u. W.) vorsichtig gemischt. Nach vollständiger Trennung der Schichten läßt man die alkal. Lsg. ab, wäscht einmal mit 10 ccm W., dem man einige Tropfen KOH zusetzt, aus, entfernt das W. und verdampft den Ä., trocknet den Rückstand $1^1/_2$ Stdn. bei 100° und wägt. c) Kresole: Den Kresolgehalt findet man, wenn man Fettsäure u. KW-stoffe von dem Rückstand R abzieht. Ferner läßt sich berechnen: 3. Seife als linolsaures K. 4. Als Seife gebundenes KOH. 5. Freies Alkali, Carbonat + Hydroxyd, als KOH.

Zusammensetzung. Es wäre zu fordern, daß das Präparat (Vorschriftensammlung des Deutschen Apotheker-Vereins) mindestens enthält: Fettsäure 28,5%, Kresole 47,5%, höchstens freies KOH 0,3%. Will man sich von der Verwendung eines von Phenol u. o-Kresol freien Rohkresols überzeugen, so kann das wie folgt geschehen: Ca. 20 g des Prod. erhitzt man über kleiner Flamme. Zwischen 95 bis 100° geht zunächst durch etwas Kresol etc. milchig getrübtes W. über, dann muß das Thermometer schnell und gleichmäßig bis auf mindestens 195° steigen, um sich dann nach einigen Augenblicken auf ca. 199—200° einzustellen. Ein Zögern der Hg-Säule bei 185—190° weist auf größere Mengen o-Kresol oder Phenol hin. Im Zweifelsfalle kann der Gehalt an m-Kresol nach RASCHIG bestimmt werden. (Apoth.-Ztg. **24**. 849. 10/11. 1909. Marburg.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

G. J. Roman, *Apparatur zur Messung und Regulierung der Dampfausströmung eines Dampfkessels.* Der Dampfkessel ist mit einem genau auf einen bestimmten Druck eingestellten Sicherheitsventil und das Ausströmungsrohr mit einem U-förmigen, zur Hälfte mit Hg-gefüllten Rohre verbunden, das nach Art der Zugmesser die Menge des ausströmenden Dampfes anzeigt. Die Vorrichtung wird an Hand einer Abbildung beschrieben und gestattet, aus einem Kessel in einer gewissen Zeit eine bestimmte Menge Dampf zu entnehmen. (Chem.-Ztg. **33**. 1204. 13/11. 1909.) (RÜHLE.

W. Borchers, *Der Girodsche Ofen und die elektrischen Schmelzwerke System Paul Girod.* Vf. gibt als Ergänzung der in seinen metallurgischen Lehrbüchern (besonders Elektrometallurgie [3. Aufl. 1903]. S. 536) enthaltenen Angaben über Elektrostahlöfen einen Sonderbericht über den GIRODschen Ofen, und zwar sowohl

über das von ihm auf den GIRODschen Werken in Ugine (Savoyen) Gesehene, als auch über die in seinem Laboratorium mit 36 Kilowattversuchsöfen gesammelten Erfahrungen. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen **29**. 1761—69. 10/11. 1909; Metallurgie **6**. 673—79. 8/11. 1909.) GROSCHUFF.

B. König, *Hartzerkleinerung mittels Kugelmühle und Windseparator.* Die Technologie der Hartzerkleinerung gleichartigen und ungleichartigen Materials wird eingehend besprochen und die Wirkungsweise und der Wirkungsgrad der verschiedenen, dabei verwendeten Maschinen erörtert. (Chem.-Ztg. **33**. 1201—3. 13/11. 1211—12. 16/11. 1909.) RÜHLE.

M. Gary und **C. Schneider**, *II. Bericht über das Verhalten hydraulischer Bindemittel im Seewasser.* Im Jahre 1898 angestellte Verss. hatten ergeben (Mitt. K. Techn. Vers.-Anst. Berlin **18**. Ergänzungsheft I [1900]), daß ein Zusatz von Traß zu Portlandzement diesen innerhalb gewisser Grenzen geeigneter zur Benutzung in Seewasser macht. In den Jahren 1902/03 sind diese Verss. fortgesetzt worden, um diese Grenzen festzustellen und zu beobachten, wie sich *Betonblöcke* innerhalb langer Zeiträume verhalten. Hierüber wird jetzt berichtet. Verwendet wurden wieder zwei Zemente verschiedener Zus., nämlich:

	A		*C*	
	1898	1902/03	1898	1902/03
Kieselsäure	22,66 %	23,74 %	20,32 %	21,73 %
Tonerde + Eisenoxyd . .	6,27 „	7,6 „	11,70 „	9,57 „
Kalk	65,93 „	65,8 „	62,17 „	61,61 „

ferner Traß, Kalk, sowie Dünensand und Steinschlag von bestimmter Korngröße; die Zubereitung der Probekörper u. die Versuchsbedingungen wechselten in mannigfacher Art und Weise. Die Ergebnisse sind, daß der Traßzusatz die Festigkeit, namentlich der mageren Mischungen erheblich vermindert, bei Zement *C* stärker als bei *A*; die Wrkg. des Seewassers ist nur in den mageren Mischungen eine herabmindernde, in den fetten haben die Seewasserproben höhere Festigkeit als die Süßwasserproben. Mit wachsendem Sandzusatze geht die Festigkeit ersterer hinter die der letzteren zurück, welche Einw. Traßzusätze abzuschwächen vermögen; dies ist namentlich bei Zement *C* erkennbar, während bei Zement *A* diese günstige Wrkg. bereits mit Jahresfrist aufhört. Die Beobachtungen an den Betonblöcken zeigen, daß Zement *A* sich besser zu Seebauten eignet als *C*, daß Traßzusatz zu Zement für Seebauten nur bedingten Wert hat, daß hierfür fette (dichte) Mischungen zu verwenden sind, und daß die Blöcke vor dem Verbringen in die See möglichst lange an der Luft oder unter Sand erhärten sollten. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **27**. 239—317. Abt. 2. [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

M. Gary und **H. Burchartz**, *Prüfung von Eisenportlandzement im Vergleich zu Portlandzement.* Es sollte festgestellt werden, ob beide Arten von Zement einander gleichwertig zu erachten sind, und ob Zusätze geeigneter Materialien (Traß, hydraulischer Kalk, Schlackensand) zu Portlandzement bedenklich sind. Die eingehenden, auf mehrere Jahre sich erstreckenden Versuche, wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, ergeben, daß Eisenportlandzemente u. die Portlandzemente als gleichwertig anzusehen sind, und daß erstere, wenn sie bei der Unters. nach den jeweilig geltenden Normen auch bei Lufterhärtung befriedigen, bei öffentlichen Bauten Verwendung finden können. Ein Zusatz geeigneter Zuschlagsstoffe

zu Portlandzement erregt, soweit die Verss. bis jetzt erkennen lassen, keine Bedenken. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **27**. 338—72. Abt. 2. [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

Charles Morris Johnson, *Die Bildung weißer Schuppen auf Stahl und die oberflächliche Entkohlung des geglühten Stahls.* Wenn Stahlbarren zur Erzeugung eines hammerschlagfreien Endproduktes mit Kohle geglüht wird, entsteht zuweilen eine kohlenstoffärmere Oberflächenschicht von krystallinischer Struktur. Vf. untersucht diese Erscheinung und ihre Ursachen näher. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 459—62. Juli. [10/4.] 1910.) POSNER.

Alexander Siemens, *Tantal und seine industrielle Verwendung.* Ta-haltige Erze werden hauptsächlich in Skandinavien, Nordamerika, Südwestafrika u. Westaustralien gefunden; der Columbit enthält 10—40% Ta_2O_5, neben einer größeren Menge Nb in Verbindung mit Fe und Mn; aus diesen Erzen wird Ta als K_2TaF_7 gewonnen, aus dem Ta durch Reduktion mit K als schwarzes, noch etwas Oxyd u. H enthaltendes Pulver gewonnen wird. Reines Ta ist zäh und hämmerbar, und seine sonstigen physikalischen Eigenschaften u. seine Widerstandsfähigkeit unterhalb 300° gegen alle SS., mit Ausnahme der HF, gegen alle Alkalien u. Feuchtigkeit lassen es zu verschiedenen, in der chemischen Industrie verwandten App., sowie zu anderen Zwecken geeignet erscheinen. Von solchen wird die Verwendbarkeit in der Glühfädenindustrie besonders eingehend besprochen. (Chem. News **100**. 223—25. 5/11. 1909.) RÜHLE.

William B. Bentley, *Alkoholverlust bei alkoholarmen Flüssigkeiten.* Verschiedene Bieruntersuchungen des Vfs. zeigen, daß Bier in verschlossener Flasche auch bei längerer Aufbewahrung (ca. 3 Monate) keinen oder doch nur äußerst geringen Alkoholverlust erleidet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 481. Juli 1909. ATHENS. Ohio.) POSNER.

Oskar Fürnrohr, *Über Kälteempfindlichkeit der Biere.* Vf. empfiehlt, im fertigen Bier, Würzen etc. Kältebestimmungen auszuführen, um sich über die Ausscheidung der gel. Eiweißstoffe zu orientieren. Vf. glaubt, aus seinen Verss. den Schluß ziehen zu dürfen, daß Bier, welches aus Malz von getrockneter Gerste hergestellt war, kältebeständiger war als Bier aus Malz von nicht getrockneter Geste desselben Jahrganges. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 589—92. 30/10. 605—9. 6/11. 1909. BRAHM.

W. Windisch, E. Bischkopff und **A. Stadel**, *Über den Einfluß verschiedener Maischverfahren auf die Extraktergiebigkeit des Malzes.* Vff. teilen die Resultate von Unterss. mit, die zeigen, in welchem Umfange verschiedene Abänderungen im eigentlichen Maischverfahren unter Beibehaltung der einheitlichen Berechnung der Extraktausbeute nach den Normen des Kongreßverfahrens die Laboratoriumsausbeute zu beeinflussen imstande sind. Es wurden 12 verschiedene *Maischverfahren auf ihre Extraktergiebigkeit* bei Verarbeitung des Malzes in Form von Mehl oder Schrot untersucht. Aus den Unterss. geht hervor, daß das Kongreßverfahren die niedrigsten Ausbeutewerte liefert. (Wchschr. f. Brauerei **26**. 593—98. 13/11. 1909. Berlin. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei. Techn. wissensch. Lab. II.) BRAHM.

G. Foth, *Über den Malzverbrauch der Brennerei.* Vf. schlägt vor, die Angaben über den *Malzverbrauch* oder Malzgetreideverbrauch einheitlich auf 100 l reinen A. zu beziehen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **32**. 519—20. 11/11. 1909.) BRAHM.

G. Foth, *Langmalz oder Kurzmalz?* Kalkulation über die zweckmäßige Verwendung von *Langmalz oder Kurzmalz* unter Berücksichtigung des Umstandes, daß unter dem neuen Branntweinsteuergesetz im Interesse der Rentabilität der Brennerei alle unnötigen Stärkeverluste zu vermeiden sind. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **32**. 532—35. 18/11. 1909.) BRAHM.

Louis Hoffmann, *Chinesische Ölbohnen und deren Verarbeitung.* In den kleinen chinesischen Ölmühlen werden die abends mit W. stark angefeuchteten Bohnen (30—60 kg) in einer vertikalen einfachen Spindelpresse etwa 6 Stdn. unter Druck gelassen. Hankowbohnen mit etwa 14—16% Öl ergaben 9—10% Ausbeute an gelbem fl. Öl, das die Verseifungszahl 199 zeigte. Die Bohnenkuchen werden von China nach Japan ausgeführt, wo sie zum Düngen der Reisfelder dienen. 1906 versuchte Vf. bereits, aber vergeblich, die damals sehr billigen Bohnenkuchen in Deutschland einzuführen. Für die Verarbeitung der Bohnen in Deutschland ist am praktischsten die Extraktion, wobei man zweckmäßig den Kuchen einen gewissen Ölgehalt lassen soll. Bei der Pressung der Ölbohnen sind die Hauptsache doppelte und dreifache Wärmepfannen, die eine innige Berührung der gemahlenen Frucht mit dem Wasserdampf gestatten, wodurch die Öffnung der Ölzellen bedingt wird. Eine größere Ölausbeute, helleres Öl und auch bessere Konservierung der Kuchen wird durch Anwendung einer sehr verd. Lsg. gewisser Chemikalien, die Vf. Interessenten gern mitteilt, erzielt; diese Lsg. benutzt Vf. übrigens auch bei der Verarbeitung von Lein- und Baumwollsaat. Die Raffination des *Bohnenöles* erfolgt nach Vf. wie die des Cottonöles mittels NaOH, nach einer Anmerkung der Redaktion der Seifensieder-Ztg. aber zweckmäßiger mittels H_2SO_4. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1357—58. 10/11. 1909.) ROTH-Cöthen.

Georges Claude, *Über die Wiedergewinnung der in verschiedenen Industrien verloren gehenden, leicht flüchtigen Flüssigkeiten durch Kälteerzeugung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1454; C. **1909**. II. 257.) In der Industrie der künstlichen Seide, des rauchlosen Pulvers, des Celluloids etc. gehen täglich große Mengen von A. und Ä. mit der Saugluft verloren. Das Verf. zur Wiedergewinnung dieser Fll. beruht darauf, die mit A. und Ä. beladene Luft auf eine solche Temp. und unter solchen Druck zu bringen, daß die Dampfspannung dieser Fll. auf nahezu Null herabgedrückt wird. Die aus den Arbeitsräumen austretende Luft wird zuerst auf 4 Atm. komprimiert, darauf durch einen mit W. gespeisten Kühler gesandt und dadurch von einem großen Teil ihres Wassergehalts befreit und schließlich in dem Röhrensystem des eigentlichen Wiedergewinnungsapp. langsam auf ca. —90° abgekühlt. Auf diese Weise lassen sich über 90% der Fll. wiedergewinnen. Nutzt man den Druck der den App. verlassenden Luft entsprechend aus, so ist es möglich, pro Stunde und Pferdekraft bis zu 20 cbm Luft in der angegebenen Weise zu behandeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 780—82. [8/11.* 1909.].) DÜSTERB.

Patente.

Kl. 8k. Nr. 216622 vom 18/10. 1908. [29/11. 1909].
Für die zugrundeliegende Anmeldung ist die Priorität der Anmeldung in Österreich vom 16/10. 1907 anerkannt.
(Zus.-Patent zu Nr. 211566 vom 29/3. 1907; C. **1909**. II. 317.

Paul Krais, Tübingen, und **Max Petzold**, Zittau i/S., *Verfahren zum Reinigen und Klären der durch den Mercerisationsprozeß verunreinigten Natronlaugen durch Behandlung mit Kalk.* Ein Teil des Kalkes wird durch *Strontian* oder *Baryt* ersetzt.

Kl. 10a. Nr. 216684 vom 1/7. 1908. [27/11. 1909].

Nikodem Caro, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines schwefelarmen Kokses aus schwefelreicher, den Schwefel in organischer Bindung enthaltender Kohle.* Das Verf. zur Herst. eines schwefelarmen *Kokses* aus schwefelreicher, den Schwefel in organischer Bindung enthaltender Kohle ist dadurch gekennzeichnet, daß die zerkleinerte *Kohle* vor dem Waschen von den staubigen Bestandteilen (bis 2 mm Korngröße) getrennt wird und mit erhöhtem Wassergehalt der Dest. unterworfen wird.

Kl. 12o. Nr. 216091 vom 2/11. 1907. [22/11. 1909].

Hans Sachsse, Velten, Mark, *Verfahren zur Darstellung von Benzoesäure aus Toluol unter Verwendung von Salpetersäure.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. in einem Metallautoklaven, vorteilhaft einem Eisen- oder Aluminiumgefäß oder mit diesen Metallen ausgekleideten Gefäß, vor sich gehen läßt, so daß die Metallwandung des Gefäßes gegen die verd. Salpetersäuredämpfe lediglich durch eine sich im Beginn der Rk. bildende Schicht eines Reaktionsprod. geschützt ist, während das Gefäß im Beginn der Rk. gegen die fl. Salpetersäure dadurch geschützt wird, daß man letztere mit dem *Toluol* in ein in den Autoklaven eingesetztes säurefestes Gefäß bringt. Es empfiehlt sich, die Temp. im Autoklaven zunächst eine Zeitlang unter der Siedetemp. des Toluols zu halten u. hierauf erst die Temp. bis zu 130—150° zu steigern. Hierdurch wird eine Erhöhung der Ausbeute an *Benzoesäure* und eine Verminderung der B. von Nitroverbb. erzielt.

Kl. 12o. Nr. 216092 vom 12/3. 1908. [22/11. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung eines neutral reagierenden, dünnflüssigen Präparates aus Chaulmugraöl.* Das Öl wird in geeigneter Weise, z. B. durch Alkalien oder Wasserdampf, verseift und in die freien SS. übergeführt. Das so gewonnene Säuregemisch wird durch Durchleiten von h. Wasserdämpfen oder durch Waschen mit h. W. von seinen übelriechenden Bestandteilen befreit und darauf durch Esterifizierung in üblicher Weise, z. B. mit A. und Schwefelsäure, in seine niedrigen Alkylester, wie Methyl- oder Äthylester etc., übergeführt. Diese werden durch Destillieren im Vakuum in sehr reiner und insbesondere neutraler, fast farb-, geruch- u. geschmackloser Form erhalten. Das so gewonnene Präparat aus *Chaulmugraöl* ist eine ölige Fl. vom $Kp._{15}$ 190—220° und enthält sämtliche SS. des ursprünglichen Öles in Gestalt von Estern.

Kl. 12o. Nr. 216093 vom 13/12. 1907. [22/11. 1909].

Simon Fraser, London, *Verfahren zum Fixieren von Ozon in Flüssigkeiten und anderen Körpern.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das *Ozon* in den *Paraldehyd* von der Formel $C_6H_{12}O_3$ enthaltenden Körper geleitet wird, wodurch ein Fixieren des Ozons in dem Körper stattfindet. Die mit Hilfe von Paraldehyd hergestellte Ozonlsg. ist zum Unterschied von der bekannten Lsg. von Ozon in Acetaldehyd unbegrenzt haltbar und soll für die verschiedensten Zwecke an Stelle von Ozon Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 216597 vom 28/8. 1908. [26/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 212204 vom 14/5. 1907; **C. 1909.** II. 667.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe.* Die Weiterbildung des Verf. des Hauptpatentes ist dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der acetylierten 1-Amino-2-methylanthrachinone hier die Acetylverbb. des *1-Aminoanthrachinons* selbst oder solche Derivate desselben verwendet, die nicht

in 2-Stellung substituiert sind. Aus *1-Acetaminoanthrachinon* gewinnt man durch Schmelzen bei 280—290° das *Anthrapyridon* (vgl. Patent 203752; C. **1908**. II. 1658).

Kl. 12q. Nr. 216596 vom 26/4. 1908. [22/11. 1909].

Wilhelm König, Dresden-Neustadt, *Verfahren zur Darstellung von α- und β-Naphtholnatrium in fester Form.* Das Verf. besteht darin, daß man Lsgg. von *α-* oder *β-Naphthol* in wss. Natronlauge mit neutralen Natriumsalzen aussalzt, die so erhaltenen Krystalle von der Mutterlauge abtrennt u. gegebenenfalls, zweckmäßig durch Erwärmen im Vakuum, in beliebigem Grade entwässert. Man kann auch Chlornatrium in h. wss. *α-* oder *β*-Naphtholnatriumlsg. bis zur beginnenden Krystallisation auflösen und dann das Reaktionsgemisch erkalten lassen.

Kl. 22a. Nr. 216666 vom 19/5. 1908. [27/11. 1909].

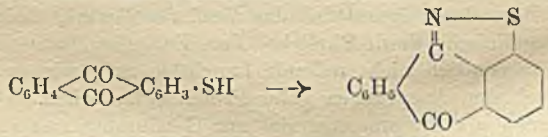
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von gelben Baumwollfarbstoffen.* Das Verf. zur Darst. von gelben Baumwollfarbstoffen besteht darin, daß man Sulfo- oder Carbonsäuren von Aminoazoverbb. der Benzol- und Naphthalinreihe, die außer der Aminogruppe keine auxochrome Gruppe enthalten, mit Hilfe von Phosgen, Thiophosgen oder ihren Ersatzprodd. in die symm. *Diarylharnstoff-*, bezw. *Diarylthioharnstoffderivate* überführt.

Kl. 22a. Nr. 216667 vom 12/7. 1908. [25/11. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Monoazofarbstoffen.* Während die Monoazofarbstoffe aus der 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure (s. franz. Patentschrift 296993) nur eine verhältnismäßig geringe Verwandtschaft zur Baumwollfaser besitzen, wurde gefunden, daß die Monoazofarben aus den 2-Arylamino-5-naphthol-7-sulfosäuren, die im Arylrest durch eine Aminogruppe substituiert sind, sich durch eine große Verwandtschaft zur Baumwollfaser auszeichnen u. wertvolle rote, violette bis blaue Färbungen auf Baumwolle liefern. Die genannten amidierten SS. können z. B. in der Weise hergestellt werden, daß man *2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure* mit Diaminen, wie m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, Toluylendiamin, m-Aminodimethylanilin, unter Zusatz von Bisulfit erhitzt. Die so erhaltenen Verbb. stellen in Form ihrer Natriumsalze weiße, mehr oder weniger leicht l., leicht aussalzbare Körper dar. Die Lsgg. der freien SS. färben sich auf Zusatz von Nitrit und S. Die Farbstoffe werden in der üblichen Weise, am besten in alkal. Lsg., gewonnen. Als Ausgangsmaterialien sind in der Patentschrift angeführt: *2-m-Aminophenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure, 2-p-Aminophenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure, 2-m-Aminotolylamino-5-naphthol-7-sulfosäure, 2-Dimethyl-m-aminophenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure* und *2-Dimethyl-p-aminophenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure.*

Kl. 22b. Nr. 216306 vom 18/11. 1905. [22/11. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von schwefel- und stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.* Erhitzt man die *Anthrachinon-α-mercaptane* bei Ggw. von Schwefel (zweckmäßig in Gestalt von Polysulfid) mit Ammoniak, so gelangt man zu neuen ringförmigen Anthrachinonderivaten, welche wahrscheinlich *Anthrathiazole* sind:



Es ist nicht notwendig, von fertig gebildeten Mercaptanen auszugehen, sondern

man kann Verbb., welche unter den gegebenen Verhältnissen, d. h. unter dem Einflusse des Alkalis, Anthrachinon-α-mercaptane liefern, z. B. die α-Rhodanide oder die α-Xanthogenate, in Triazole überführen. Es gelingt auch, solche schwefelfreie Anthrachinonderivate, welche mit Schwefelalkalien Anthrachinon-α-mercaptane liefern, z. B. Anthrachinon-α-halogenide oder α-Sulfosäuren auf glatte Weise in einer Operation durch Polysulfid bei Gegenwart von Ammoniak in die erwähnten Thiazole zu verwandeln. Die neuen Substanzen sollen als Farbstoffe oder als Ausgangsmaterialien zur Darstellung solcher Anwendung finden. — *Anthrathiazol*, aus *Anthrachinon-α-mercaptan*, Schwefel, krystallisiertem Schwefelnatrium und wss. Ammoniak bei 100°, krystallisiert aus Pyridin in Prismen, Lsg. in Pyridin fast farblos, in konz. Schwefelsäure gelb mit schwacher Fluorescenz. — *4-Amino-1-anthrathiazol*, aus *4-Aminoanthrachinon-1-mercaptan* oder aus *1-Rhodan-4-aminoanthrachinon* (braunrotes Pulver, Lsg. in A. rot, auf Zusatz von Alkali blau, in konz. Schwefelsäure braun), krystallisiert aus Pyridin in messinggelben Blättchen, Lsg. in organischen Lösungsmitteln intensiv gelb mit schwacher, grüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure gelb, auf Zusatz von Formaldehyd kirschrot. — Aus *1-Rhodan-2-methylanthrachinon* (gelbbraunes Pulver, Lsg. in A. gelblich, auf Zusatz von Alkali violett, in konz. Schwefelsäure gelbbraun) erhält man *2-Methyl-1-anthrathiazol* (goldgelbe Blättchen, in A. wl. mit gelblicher Farbe, in konz. Schwefelsäure gelb mit schwacher, grüner Fluorescenz). — Aus *1,4-Dirhodananthrachinon* (erhältlich beim Erwärmen von 1-Diazo-4-chlor- oder 1-Diazo-4-nitroanthrachinon mit Rhodanammonium, gelbbraune Krystalle, in h. A. sl. mit gelblicher, auf Zusatz von Alkali intensiv grüner Farbe, in konz. Schwefelsäure braunolive), gewinnt man *1-Anthrathiazol-4-mercaptan* (gelbe Nadeln, Lsg. in A. gelb, auf Zusatz von Alkali rot, in konz. Schwefelsäure orangerot. Auf chromierter Wolle erhält man, nach dem Einbadverf. gefärbt, gelbbraune Töne von guter Echtheit). — Aus dem Natriumsalz des *Anthrachinon-1,5-disulfosäure* entsteht *1,5-Anthradithiazol*, hellgelbe Nadeln (aus Pyridin), Lsg. in Pyridin fast farblos, in konz. Schwefelsäure grünlichgelb mit intensiv grüner Fluorescenz. — *5-Aminoanthrachinon-1-sulfosäure* liefert *5-Amino-1-anthrathiazol*, rotbraune Prismen, deren Lsg. in Pyridin orange, in konz. Schwefelsäure gelblich, auf Zusatz von Formaldehyd kornblumenblau, in 40%ig. Oleum blau ist. Aus *1-Chlor-4-nitroanthrachinon-8-sulfosäure* (erhältlich durch Nitrieren der *1-Chloranthrachinon-8-sulfosäure*) wird unter Reduktion der Nitrogruppe die *4-Amino-1-anthrathiazol-8-sulfosäure* gewonnen. Der Farbstoff löst sich in W. gelb, in konz. Schwefelsäure gelb, auf Zusatz von Formaldehyd rot. Er färbt Wolle in saurem Bade gelb.

Kl. 23b. Nr. 216459 vom 23/5. 1908. [23/11. 1909].

Disconto-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von rohem oder vorbehandeltem Erdöl und seinen Destillaten, inbesondere zur Ausscheidung der aromatischen und ungesättigten, schweren Kohlenwasserstoffe.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das Öl unter der kritischen Temp. mit solchen Mengen verflüssigter schwefliger S. behandelt wird, daß eine Schichtenbildung eintritt, worauf die untere Schicht der Lsg. der schweren KW-stoffe in der verflüssigten *schwefligen S.* von der oberen Schicht der unangegriffenen leichten *Petroleumkohlenwasserstoffe* getrennt wird. Besonders eignet sich das Verf. für Texas-, Ohio-, kalifornische, rumänische und galizische sowie ähnliche Öle. Es gelingt, aus diesen Ölen leicht gut brennende, namentlich nicht rußende Leuchtöle zu gewinnen, deren sonstige Eigenschaften auch den Ansprüchen guter Prodd. entsprechen. Die ausgezogenen Bestandteile können als Ausgangsmaterial zur Gewinnung aromat. KW-stoffe wie anderer technisch verwertbarer Prodd. und als Lösungsmittel dienen.

Kl. 26d. Nr. 216463 vom 19/1. 1908. [22/11. 1909].

Max Mayer und **Adolf Fehlmann**, Karlsruhe, *Verfahren zur Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus Gasen verschiedener Herkunft.* Das Gas wird mit einer Aufschlämmung von Metalloxyden in Aminen unter Ausschluß ionisierender oder lösender Verdünnungsmittel behandelt. Hierbei vollzieht sich die B. von alkyldithiocarbaminsauren Salzen so rasch, daß der *Schwefelkohlenstoff*, der in Gasen mit einem Partialdruck von etwa 0,05—0,1 Atm. vorhanden ist, fast momentan in Form dieser unl. Zwischenprodd. entfernt wird. Diese haben die Eigenschaft, mit überschüssigem Amin zusammen Thioharnstoffe, Metallsulfid und Schwefelwasserstoff zu geben, wobei letzterer quantitativ entweicht. Die Endprodd. der Rk. bestehen im wesentlichen aus *Thioharnstoffen* und deren Abkömmlingen, z. B. *Triphenylguanidin* und Metallsulfiden; aus den bis jetzt wertlosen Thioharnstoffen können die Amine wiedergewonnen werden, indem die ausgebrauchte M. mit solchen Metalloxydhydraten, z. B. Eisenoxydhydrat, erhitzt wird, die die Wiederbildung der Amine ermöglichen. Als Amine kommen in Betracht aliphatische u. aromatische, z. B. Anilin, Toluidin, Xylidin etc., als Oxyde sämtliche Metalloxyde und Superoxyde, z. B. Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd, Mennige, Bleioxyd, Kupferoxyd, Manganoxyde u. Eisenoxydhydrat.

Kl. 39b. Nr. 216605 vom 1/3. 1908. [25/11. 1909].

Curt Heinrichsdorff und **Rudolf Zimpel**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen durch Erhitzen von gequollenem Leim mit Leinöl.* Das Verf. zur Herst. plastischer Massen durch Erhitzen von gequollenem *Leim* mit *Leinöl* ist dadurch gekennzeichnet, daß man diesem Gemische mit Alkohol angerührten *Holzteer* zusetzt und darauf die Erhitzung bis zur Erzielung einer homogenen, genügend wasserarmen M. fortsetzt.

Kl. 39b. Nr. 216629 vom 6/9. 1907. [29/11. 1909].

Fritz Ahrens, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung einer hornartigen Masse aus Cellulose.* Das Verf. zur Herst. einer hornartigen M. aus *Cellulose*, bei welchem diese der Einw. eines Chlorzinkbades nur so lange ausgesetzt wird, daß eine Zerstörung der Faserstruktur noch nicht eintritt, ist dadurch gekennzeichnet, daß die in diesem Zeitpunkt aus dem Chlorzinkbad entfernte Cellulose der Nachwrkg. der anhängenden Lauge an der Luft so lange ausgesetzt wird, bis eine gelatinöse, von außen nach innen transparent erscheinende M. entstanden ist, worauf diese mit W. gewaschen und dann getrocknet wird.

Kl. 53i Nr. 216581 vom 23/12. 1908. [25/11. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 210130 vom 22/5. 1907; C. **1909**. II. 248.)

Johann A. Wülfing, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer reinen wasserlöslichen, neutralen salzartigen Verbindung aus Lactalbumin.* Die weitere Ausbildung des durch das Patent 210130 u. das Patent 215690 (C. **1909**. II. 2056) geschützten Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß reine, neutrale Lactalbuminsalze in der Weise gewonnen werden, daß das umgefällte *Lactalbumin* statt mit 26 g NaOH pro kg in das Natriumsalz mit den äquivalenten Mengen von geeigneten Kalk- und Magnesiumverbb. in die entsprechenden neutralen Lactalbuminsalze übergeführt wird. Das Magnesiumsalz ist wasserl. und dabei völlig geschmacklos, das getrocknete Kalksalz dagegen quillt erst, nachdem es fein vermahlen ist, langsam mit W. und bildet eine trübe kolloidale Lsg.

Kl. 80b Nr. 216514 vom 28/4. 1908. [22/11. 1909].

Israel Schloßberg, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von aus reinem Kieselsäureanhydrid bestehenden säure- und feuerfesten Körpern.* Das Verf. zur

Herst. von aus reinem *Kieselsäureanhydrid* bestehenden säure- und feuerfesten Körpern ist dadurch gekennzeichnet, daß mit Wasserglaslsgg. in bekannter Weise eingebundene, aus Kieselsäure bestehende Stoffe (Kieselerde, Quarz, Sand) nach entsprechender Abformung mit der ausreichenden Menge *Kieselfluorwasserstoffsäure* durchtränkt und hierauf so lange geglüht werden, bis das entstandene Kieselfluornatrium verjagt ist. Man kann je nach der Höhe der Temperatur entweder das Kieselfluornatrium als solches oder zuerst das durch Zers. gebildete Fluorsilicium und nach Steigerung der Temperatur das Fluornatrium verjagen. Aus dem Fluorsilicium wird mit W. unter Abscheidung von Kieselsäure die Kieselfluorwasserstoffsäure regeneriert.

Bibliographie.

Abegg, R., und **Auerbach, F.**, Handbuch der Anorganischen Chemie. (4 Bände.) Band III. Abteilung 2 (Elemente der 4. Gruppe des periodischen Systems). Leipzig 1909. gr. 8. XII u. 921 SS. mit 64 Figuren. Mark 25.

Band III, jetzt vollständig in 3 Abteilungen, 1906—09. 476. 933 u. 885 SS. mit Fig. Mark 66. — Ferner bisher erschienen: Band II. Abteilung 1 u. 2. 1905/08. 880 u. 709 SS. mit Fig. Mark 48.

Beckenhenhaupt, C., Grundzüge einer Physik des Weltraumes als Grundlagen einheitlicher physikalisch-chemischer Werte und neuer experimenteller Fragestellungen. Altenstadt-Weißenburg (Elsaß) 1909. 4. 65 SS. Mark 2,50.

Bennet, H. G., Manufacture of Leather. London 1909. 8. 422 pg. with figures. cloth. Mark 16,50.

Biais, A., Traité d'Analyse Chimique quantitative. 2. édition. Paris 1909. 8. 676 pg. av. 91 figures. cart. Mark 12,50.

Bornemann, G., Stöchiometrie. Grundzüge der Lehre von den chemischen Berechnungen. Leipzig 1909. 8. Gebunden. Mark 4.

Bornemann, K., Die binären Metallegierungen. Teil I. Halle 1909. 8. mit 138 Tafeln. Mark 7.

Dubaquie, J., Recherches sur les matières grasses des Végétaux inférieurs. Paris 1909. 8. 95 pg.

Krüß, G., und **H.**, Colorimetrie und quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie. 2., vermehrte Auflage, von **H. u. P. Krüß**. Hamburg 1909. 8. 296 SS. mit 52 Figuren. Mark 8.

Liebetanz, F., Die Calciumcarbidfabrikation. (Handbuch der Calciumcarbidfabrikation. Teil I. 3. Auflage.) Leipzig 1909. gr. 8. 128 SS. mit Figuren. Mark 3,20.

Mees, C. E. K., Atlas of Absorption Spectra. London 1909. 8. cloth. Mark 6,20.

Obermiller, J., Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern. Leipzig 1909. 8. 144 SS. Mark 4.

Pellerin, G., Guide pratique de l'Expert Chimiste en Denrées Alimentaires. 2. édition, augmentée. Paris 1909. gr. in-8. av. figures. toile. Mark 15.

Pouchet, G., Memento de Pharmacodynamie et de Matière Médicale. Paris 1909. 8. 300 pg. cart. Mark 3,50.

Sakurai. — Collection of Papers, contributed on the occasion of the Celebration of J. Sakurais Jubilee. Tokyo (Journ. Coll. Sc.) 1908. sm. 4. 369 pg. with 1 portrait, 3 plates and figures. Mark 12.

Schluß der Redaktion: den 20. Dezember 1909.